

## MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUA

Mirian Chieko SHINZATO

Sibele EZAKI

Ísis Cristina Garcia SARAIVA

Gabriela Baptista GIRARDI

## RESUMO

Diante da constatação cada vez maior de contaminação natural e antrópica por íons fluoreto ( $F^-$ ) em diversos aquíferos utilizados para abastecimento público, o presente trabalho tem por finalidade apresentar e analisar os principais tipos de tratamento (tradicionais e alternativos) disponíveis até o momento para sua remoção. Verificou-se que o método de adsorção é o mais aplicado, utilizando-se a alumina ativada como principal agente. No entanto, novos materiais vêm sendo estudados para substituir a alumina, de modo a diminuir os custos e aumentar a eficiência do tratamento. Os materiais alternativos que vêm sendo mais estudados ultimamente são os biocarvões (*biochars*), produzidos a partir da queima de diferentes tipos de biomassa, e as nanopartículas naturais e sintéticas. Além da adsorção, destacam-se outros métodos como os tratamentos químico e eletroquímico, o uso de membranas e a fitorremediação. A escolha do melhor método, no entanto, dependerá das características de cada técnica, além daquelas da própria água a ser tratada. Apesar dos custos e da eficiência do processo serem fundamentais nessa escolha, é preciso também levar em consideração a geração de resíduos no final de cada tratamento, como o próprio material adsorvente, lodos e efluentes líquidos concentrados em  $F^-$ , que deverão ser corretamente destinados.

*Palavras-chave:* Tratamento; Contaminação; Água subterrânea; Resíduos; Fluoreto.

## ABSTRACT

METHODS OF FLUORIDE REMOVAL FROM WATER. In view of growing evidence of natural and anthropic contamination by fluoride ion ( $F^-$ ) in several aquifers used for water supply, this paper analyzes the main types of available traditional and alternative treatments for its removal. The most applied method relies upon adsorption, mainly using activated alumina. However, new materials to replace the alumina have been studied in order to cheapen costs and increase the efficiency of treatment. Alternative materials that have been highlighted lately are the biochars – produced by calcination from many different types of biomass – and natural and synthesized nanoparticles. In addition to adsorption, there are other methods such as chemical and electrochemical treatments, use of membranes, and phytoremediation. However, the choice of the best method will depend upon the characteristics of each technique as well as of the water to be treated. In making a choice, it is necessary to take into account not only the cost and efficiency of the process, but also the waste generated by the treatment – such as the adsorbent material, slurries and liquid effluents concentrated with  $F^-$  - and its proper disposed.

*Keywords:* Treatment; Contamination; Groundwater; Waste; Fluoride.

## 1 INTRODUÇÃO

O flúor corresponde ao 13º elemento mais abundante da crosta terrestre (BUDISA *et al.* 2014) com cerca de 300 ppm de concentração (FINA & RIGALLI 2015). É altamente eletronegativo e, por ser muito reativo, não é encontrado na natureza no seu estado elementar (O'DONNELL 1973). No entanto, está presente na composição de vários minerais como anfíbólios, micas, fluorita, apatita, topázio e criolita (HANDA 1975, REDDY *et al.* 2010). Dentre estes, a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) e a fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) representam as principais fontes de íon  $\text{F}^-$  para as águas subterrâneas.

Apesar do  $\text{F}^-$  ser adicionado na água de abastecimento público para beneficiar a saúde dental da população, o seu excesso é prejudicial à saúde humana por inibir o desenvolvimento cerebral de crianças (LU *et al.* 2000) e causar doenças como fluorose dentária ou esquelética (FRAZÃO *et al.* 2011).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO 2017) e a Portaria nº 2.914 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL 2011) o teor máximo permitido de  $\text{F}^-$  na água potável é de 1,5  $\text{mg L}^{-1}$ . No entanto, estudos recentes (SHARMA *et al.* 2008, WARREN *et al.* 2009, CRAIG *et al.* 2015, KANDUTI *et al.* 2016, LEITE *et al.* 2015, MEJÀRE 2018, RUGG-GUNN 2018) vêm apontado a necessidade de se rever esses limites de  $\text{F}^-$  na água potável, devido ao aumento de casos de fluorose, principalmente em crianças e idosos de várias localidades do Brasil e do mundo. Nesse sentido, muitos países como os EUA diminuíram esse valor para 0,7  $\text{mg L}^{-1}$  (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES 2015), enquanto em outros como Canadá, China, Índia, Austrália e Países da União Europeia, esse limite já era inferior ao proposto pela Organização Mundial da Saúde (CRAIG *et al.* 2015).

Cabe ressaltar que no estado de São Paulo a Resolução SS-250/95 (SÃO PAULO 1995) também estabelece o limite inferior à 0,7  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$  na água distribuída pela sua companhia de abastecimento. A determinação desse teor levou em consideração as temperaturas médias anuais da região, endossando o que também fora adotado pela Vigilância Sanitária do município de São Paulo em 1990 (SÃO PAULO 2012).

Por outro lado, no mundo inteiro têm-se constatado ocorrências naturais de  $\text{F}^-$  com teores acima de 1  $\text{mg L}^{-1}$  em aquíferos que servem de abastecimento para a população. Essas anomalias

foram observadas, por exemplo, em importantes aquíferos do estado de São Paulo localizados na Bacia Sedimentar do Paraná, como o Guarani (o mais explorado no estado), Serra Geral e Tubarão (EZAKI *et al.* 2016a), além do próprio embasamento cristalino (Pré-Cambriano). Foram encontradas também anomalias nos teores de  $\text{F}^-$  de 2,37  $\text{mg L}^{-1}$  a 12  $\text{mg L}^{-1}$  (MARTINS NETTO *et al.* 2004) e de até 10  $\text{mg L}^{-1}$  (MARTINS *et al.* 2018) em poços perfurados na Bacia Sedimentar de São Paulo.

A presença de  $\text{F}^-$  nesses aquíferos deve-se a eventos geológicos pretéritos relacionados a processos hidrotermais e tectônicos, que propiciaram a circulação de soluções residuais do magma e provocaram a mineralização e remobilização do  $\text{F}^-$  contido nas rochas (ALLMANN & KORITNING 1969, EDGAR & ARIMA 1985, FRAGA 1992, AMPABIRE *et al.* 1997, BANKS *et al.* 1998, KUNDU *et al.* 2001, NANNI 2008). A liberação de  $\text{F}^-$  para as águas também está relacionada a processos intempéricos atuais (hidrólise, dissociação e dissolução) que agem continuamente sobre os minerais ricos nesse elemento (EZAKI *et al.* 2016b).

De forma geral, observou-se que determinadas condições das águas subterrâneas, como pH alcalino, baixas concentrações de cálcio, altas temperaturas e condições climáticas semiáridas, podem causar o aumento da solubilidade das fases minerais contendo flúor (ODIYO & MAKUNGO 2012).

Por outro lado, os resultados de simulações realizados por BANERJEE (2015) revelaram que a precipitação da calcita retarda a dissolução da fluorapatita na ordem de  $10^6$  de magnitude em comparação à sua dissolução por hidrólise. Segundo o autor, o tempo de interação entre a água subterrânea e a rocha é consideravelmente longo (na ordem de  $10^6$  anos). Portanto, para haver uma quantidade apreciável de flúor na água, a dissolução da fluorita deve estar associada a um sistema de falhas com uma atividade hidrotermal antiga e de circulação lenta e profunda em rochas do embasamento cristalino.

Apesar de ser restritivo ao uso da população, muitos aquíferos contendo elevados teores de  $\text{F}^-$  têm sido utilizados pelas indústrias em seus processos produtivos. Consequentemente, seus efluentes, que não passam por nenhum tipo de tratamento para retirada de flúor, são diretamente descartados no ambiente, principalmente, em corpos d'água superficiais.

Outras atividades antrópicas que realizam a

queima de substâncias e/ou minerais contendo flúor também têm contribuído com a liberação de  $F^-$  no ambiente. Dentre essas atividades destacam-se as termoelétricas que utilizam carvão e algumas indústrias como a de produção de alumínio primário, fertilizantes fosfáticos, vidro, materiais cerâmicos e plásticos, entre outros (ATSDR 2003). Além das indústrias, a agricultura também tem contribuído para a contaminação dos corpos d'água, devido ao uso intensivo de fertilizantes e pesticidas contendo flúor (TAILOR & CHANDEL 2010).

Diante do exposto, é muito importante que os órgãos públicos e os setores industriais se conscientizem da necessidade de se realizar tratamento adequado para remover o excesso de  $F^-$  das águas consumidas. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta e discute os principais tipos de tratamentos de água existentes para a remoção de flúor, bem como analisa aqueles que já estão sendo aplicados em algumas localidades brasileiras.

## 2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DA ÁGUA

O  $F^-$  pode ser removido da água por meio de várias técnicas, sendo as mais comuns aquelas que utilizam os processos de adsorção, tratamento químico por coagulação e/ou precipitação, filtração em membranas (osmose reversa) ou, simplesmente, pela diluição da água (ARORA *et al.* 2004). Cabe ressaltar que esses métodos podem ser utilizados isoladamente ou combinados, de forma a diminuir o teor de  $F^-$  até os níveis estabelecidos pelos órgãos ambientais e de saúde pública.

A seguir serão descritos os principais métodos de tratamento que se baseiam nos mecanismos de adsorção, tratamento químico, filtração em membranas, técnicas eletroquímicas, diluição pela água e, ainda, outros que utilizam materiais alternativos a fim de tornar o processo menos oneroso e mais eficiente.

### 2.1 Adsorção

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 (WEBER 1972, AYOUB *et al.* 2008). Os métodos de adsorção são os mais utilizados na remoção de  $F^-$  da água e, comumente, são realizados com alumina ativada, carvão ativado e resinas sintéticas. Vários materiais alternativos mais baratos também têm sido estudados ultimamente. É também muito importante veri-

ficar se o método escolhido não acaba liberando ou aumentando outros constituintes, que também podem comprometer a qualidade da água (YAMI *et al.* 2017).

A seguir serão apresentados e descritos os principais materiais utilizados no tratamento da água para remoção de  $F^-$  à base do mecanismo de adsorção.

#### Alumina ativada

A alumina ativada é um óxido de alumínio que se apresenta principalmente na forma de gama-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Esse material possui elevada capacidade de adsorção de  $F^-$ , podendo variar de 1 a 12 mg  $L^{-1}$  (ONYANGO & MATSUDA 2006). Essa eficiência, no entanto, pode ser afetada pela dureza e composição da água subterrânea, bem como pela carga superficial da alumina (MEENAKSHI & MAHESHWARI 2006).

Cabe ressaltar que os sítios de adsorção disponíveis na alumina ativada são dependentes do pH da água, idealmente devendo estar situado entre 5 e 6. Em  $\text{pH} > 7$  os silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) e os hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) tornam-se fortes competidores dos íons  $F^-$ , enquanto em  $\text{pH} < 5$  ocorre a dissolução da estrutura da alumina (BISHOP & SANSOUY 1978). LEYVA-RAMOS *et al.* (2008) obtiveram cerca de 70% de eficiência de adsorção de  $F^-$  por alumina ativada em soluções com pH em torno de 7 e concentração inicial de 13,2 mg  $L^{-1}$  de  $F^-$ .

Diante dessas limitações, para se aumentar a capacidade de remoção de  $F^-$  pela alumina ativada têm-se testado alguns métodos alternativos de impregnação, como o hidróxido de lantânio (PURI & BALANI 2000), alúmen (TRIPATHY *et al.* 2006), dióxido de manganês (MALIYEKKAL *et al.* 2006), óxido de magnésio (MALIYEKKAL *et al.* 2008) etc. Nesses estudos, observou-se que a eficiência da alumina impregnada com hidróxido de lantânio é elevada (0,340-0,365 mM  $g^{-1}$ ), podendo ser afetada pela presença de íons fosfato e sulfato, sendo indiferente ao cloreto, brometo, iodeto e nitratos (PURI & BALANI 2000). Quanto ao tratamento da alumina com alúmen (preparado com 5%  $\text{NaHCO}_3$  e 1 mol  $L^{-1}$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ), TRIPATHY *et al.* (2006) constataram eficiência de quase 99% a pH 6,5, tempo de contato de 3 h, dose de 8 g  $L^{-1}$  em solução de 50 mL com 20 mg  $L^{-1}$  de  $F^-$ .

MALIYEKKAL *et al.* (2006) obtiveram alumina ativada impregnada com óxido de manganês a partir de sua queima à 500 °C com cloreto de manganês. Esse material foi testado no tratamento

de F<sup>-</sup> e foi verificada maior eficiência (2,85 mg g<sup>-1</sup>) em relação à alumina ativada (1,08 mg g<sup>-1</sup>) em 3 h de contato e em pH neutro. MALIYEEKKAL *et al.* (2008) também trataram a alumina ativada a partir de sua calcinação à 450 °C com hidróxido de magnésio, obtendo mais de 95% de remoção de F<sup>-</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>) em 3 h de contato a pH neutro.

#### Carvão ativado e biocarvão (*biochar*)

O carvão ativado é outro material muito comum utilizado no processo de adsorção. Assim como a alumina ativada, seu desempenho depende do pH da água, sendo melhor em pH ≤ 3 (MEENAKSHI & MAHESHWARI 2006) – o que limita seu uso, em comparação com a alumina ativada.

O uso do carvão ativado também foi estudado com alguns pré-tratamentos, como para gerar um híbrido de lantânio-carbono (VENCES-ALVAREZ *et al.* 2015). Os autores notaram uma elevada afinidade do F<sup>-</sup> pelo material produzido, mesmo na presença de outros ânions até concentrações abaixo de 30 mg L<sup>-1</sup>.

Para aumentar a eficiência de remoção de F<sup>-</sup> e diminuir os custos de aquisição desse produto, muitos trabalhos têm proposto a confecção de biocarvão (*biochar*) a partir da queima de diversos tipos de biomassa sob condições oxidantes. A principal vantagem desse material é a sua forma de obtenção, uma vez que pode ser sintetizado a partir do tratamento térmico de vários tipos de materiais orgânicos, além de possuir elevada capacidade em adsorver vários tipos de poluentes (YAKOUT *et al.* 2017).

DAIFULLAH *et al.* (2007), por exemplo, produziram biocarvões a partir da queima de palha de arroz à 550 °C, 650 °C e 750 °C, seguida de oxidação com HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>. Os autores obtiveram melhores resultados (15,9 mg g<sup>-1</sup>) com o material queimado à 650 °C e tratado com KMnO<sub>4</sub>. Amostras de carvão ativado foram obtidos por KUMAR *et al.* (2008) a partir de folhas de nim (*Azadirachta indica*) e de kikar (*Acacia arábica*) queimadas a 400 °C por 30 min. Esses adsorventes conseguiram remover cerca de 59% de F<sup>-</sup> em solução de pH 6 em 1 h de contato com uma solução contendo 5 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>.

GETACHEW *et al.* (2015), por sua vez, prepararam biocarvão a partir da queima de cascas de banana e de café tipo arábico à 400 °C por 1 h. As condições ideais para conseguir eficiência de cerca de 80 a 84% foram com solução de pH 2, tempo de contato de 3 e 13 h, respectivamente, para os bios-

orventes feitos à base de casca de café e banana. Outro tipo de casca de planta utilizado na confecção de biocarvão foi o *Vitex negundo*. Os autores desse trabalho (SUNEETHA *et al.* 2015) realizaram a sua queima à 500 °C por 4 h e observaram que o máximo de remoção de F<sup>-</sup> (cerca de 90%) ocorreu em solução contendo 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 7 e tempo de agitação de 50 min.

MOHAN *et al.* (2012) utilizaram mistura de casca e madeira de pinheiro para sintetizar o biocarvão a partir de tratamento térmico à 400 e 450 °C. A eficiência desse material em remover F<sup>-</sup> aumentou em condições de pH 2, tempo de contato 48 h e dose de adsorvente de 10 g L<sup>-1</sup>. GOSSWAMI & KUMAR (2017) também produziram biocarvão a partir da queima de casca de arroz à 600 °C. Os autores obtiveram uma eficiência de 90% e taxa de remoção de F<sup>-</sup> de 17,3 mg g<sup>-1</sup> usando apenas uma dose de adsorvente de 1 g L<sup>-1</sup>.

Outro material utilizado na produção de biocarvão é a casca de coco (*Cocos nucifera*) (HALDER *et al.* 2016). Os autores observaram uma eficiência de remoção de 83% em solução contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>, sob condições de pH 6,5, 90 min de contato e dose de adsorvente de 8,7 g L<sup>-1</sup>.

OH *et al.* (2012) sintetizaram biocarvão a partir da queima de dois tipos de resíduos (casca de laranja e lodo de esgoto) a temperaturas variadas (400 °C, 600 °C e 700 °C). Os autores verificaram que ambos são muito eficientes na remoção de F<sup>-</sup>, em condições de pH ácido. Mais recentemente, WANG *et al.* (2018) também desenvolveram um biocarvão modificado a partir da pirólise lenta de casca de pomelo (*grapefruit*), posteriormente tratada com solução de pirrol. Os autores constataram que esse material é excelente para remover F<sup>-</sup> (remoção de 18,52 mg g<sup>-1</sup>) à temperatura ambiente (25 °C) e em condições de pH 6,5.

O uso de biocarvão no Brasil ainda não é difundido, no entanto, trata-se de um material muito interessante do ponto de vista econômico e ambiental, que pode ser melhor explorado futuramente.

Resinas sintéticas, hidróxidos duplos lamelares e zeólitas

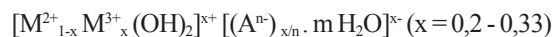
A remoção dos íons F<sup>-</sup> das águas também pode ser feita pelo uso de substâncias que apresentem propriedade de troca aniônica, como resinas sintéticas, hidróxidos duplos lamelares (HDL) e zeólitas modificadas.

As resinas sintéticas aniônicas contêm grupos funcionais quaternários de amônio e são

fortemente básicas e, assim como a resina comercial conhecida como Amberlite IRA-400, removem os íons fluoreto a partir da troca realizada com  $\text{Cl}^-$  (CHIKUMA & NISHIMURA 1990, MEENAKSHI & MAHESHWARI 2006). Portanto, a presença de outros ânions pode limitar a sua eficiência (KU *et al.* 2002); a técnica de impregnação com lantânio (III) também pode, nesse caso, melhorar o processo de remoção de  $\text{F}^-$  das águas (MOHAPATRA *et al.* 2009).

MARTINS NETTO *et al.* (2016) relatam o uso de resinas aniônicas fortemente básicas em gel na forma de esferas uniformes de  $570 \pm 50 \mu\text{m}$ , obtidas pela polimerização de copolímeros de estireno e divinil benzeno. No entanto, esse sistema necessita de um acompanhamento dos limites de saturação e do dimensionamento da regeneração das resinas saturadas com os íons removidos, utilizando solução de  $\text{NaCl}$  (10% a 12%).

O uso de hidróxidos duplos lamelares (HDL) no processo de remoção de íons  $\text{F}^-$  da água vem aumentando devido à facilidade de seu preparo a partir de materiais precursores relativamente baratos (DAS *et al.* 2005). Os HDL possuem fórmula molecular geral:



onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  são cátions divalentes e trivalentes, e  $\text{A}^n$  são as espécies aniônicas ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  etc.) (MURAYAMA *et al.* 2012). Quando os cátions  $\text{M}^{2+}$  são substituídos por  $\text{M}^{3+}$  gera-se uma carga positiva nas lamelas, que pode ser compensada pela entrada de ânions no espaço interlamelar (SOUZA 2008). Essa característica permite que os HDL atuem como agentes trocadores de ânions, com elevada eficiência em remover  $\text{F}^-$  da solução (MANDAL & MAYADEVI 2008, MURAYAMA *et al.* 2012).

No caso do uso de zeólitas no processo de remoção de  $\text{F}^-$  da água há a necessidade de se realizar pré-tratamentos específicos, uma vez que esse mineral (natural ou sintético) possui capacidade de realizar trocas com cátions. Isso se deve à sua estrutura, onde parte do  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Al}^{3+}$ , causando excesso de carga negativa na rede cristalina e a necessidade de entrada de cátions para neutralizá-lo (ARMBRUSTER & GUNTER 2001). Para possibilitar o uso desse mineral na remoção de  $\text{F}^-$  vários autores realizaram a troca do  $\text{Na}^+$  encontrado nos poros de sua estrutura por íons trivalentes, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (ONYANGO *et al.* 2004; SUN *et al.* 2011), a fim de gerar um excesso de carga positiva na estrutura ( $\text{Z-AlOH}_2^+$ ) e,

consequentemente, aumentar sua propriedade de troca aniônica.

#### Materiais alternativos

Muitos estudos têm demonstrado a eficiência de materiais alternativos na adsorção de  $\text{F}^-$  em solução, como caulinita, bentonita, lignita (SRIMURALI *et al.* 1998), bauxita (DAS *et al.* 2005), pó de tijolo (YADAV *et al.* 2006), ossos calcinados de animais (FERNANDES *et al.* 2006) e, até mesmo, osso de peixe carbonizado (BRUNSON & SABATINI 2009; YAMI *et al.* 2017), entre outros.

Dentre os materiais investigados, SRIMURALI *et al.* (1998) observaram a seguinte ordem de eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  em solução contendo  $5 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{F}^-$  deixada em contato com 100 mg de cada material por 5 h, sob agitação e temperatura ambiente: bentonita > finos de carvão > caulinita > lignita > sementes de nirmali. Detalhes sobre esses e outros materiais podem ser encontrados nos trabalhos de revisão crítica de BHATNAGAR *et al.* (2011) e de TOMAR & KUMAR (2013).

Para produzir materiais de baixo custo e capazes de adsorver  $\text{F}^-$  em meio a pH 6, YADAV *et al.* (2013) testaram a palha de trigo e serragem moídas e pré-tratadas com formaldeído, bem como o bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido sulfúrico e aquecido à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores compararam a eficiência desses materiais (56,4% para bagaço de cana ativada, 49,8% para palha de trigo e 40,2% para serragem) e observaram que os valores obtidos ficaram muito próximos ao do carvão ativado (57,6%).

Outro material interessante na produção de material adsorvente ativado é a partir do pó de fibra de coco. Esse material foi moído e testado por BHAUMIK & MONDAL (2015) de três formas: natural (CFD-1), ativada com 1% de solução de formaldeído (CFD-2) e tratado com solução de  $\text{Ca}^{2+}$  (CFD-3), extraído de casca de ovo com ácido acético (25%, v/v). A máxima capacidade de adsorção apresentada por cada material foi: CFD-1=  $12,66 \text{ mg g}^{-1}$ , CFD-2=  $25,64 \text{ mg g}^{-1}$  e CFD-3=  $38,46 \text{ mg g}^{-1}$ .

VARDHAN & SRIMURALI (2016) estudaram um novo tipo de adsorvente à base de bauxita impregnada com lantânio (BIL). Esse material foi obtido a partir da queima da bauxita a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  e misturada à solução de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  e, em seguida, novamente queimado a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. Os autores compararam, em seguida, a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  do BIL com a bauxita que fora apenas aqueci-

da a 400 °C, e observaram que a máxima remoção de F<sup>-</sup> ocorreu em pH entre 6,5-8,5 pelo BIL (18,18 mg g<sup>-1</sup>) e entre 5-6,5 para a bauxita (7,722 mg g<sup>-1</sup>).

### Nanopartículas

A nanotecnologia também tem contribuído com o desenvolvimento de vários materiais que interagem de forma muito efetiva com o meio. Isso se deve a suas dimensões (abaixo de 100 nm), que lhes conferem elevada área superficial específica e melhoram, conseqüentemente, suas propriedades químicas e físicas (KHAN *et al.* 2017).

Apesar da maioria ser sintetizada em laboratório, as nanopartículas também incluem os materiais naturais de origem orgânica, como aqueles produzidos pelas atividades microbiológicas (proteínas, polissacarídeos, vírus etc.), e inorgânica, como por exemplo os oxihidróxidos de ferro e aluminossilicatos formados por processos de intemperismo químico de rochas e solos (HOUGH *et al.* 2017).

Portanto, as nanopartículas também podem ser utilizadas no tratamento de águas contaminadas com F<sup>-</sup>. NAGHIZADEH & GHOLAMI (2017), por exemplo, utilizaram nanopartículas de bentonita e montmorillonita e obtiveram máxima adsorção de F<sup>-</sup> (20 mg L<sup>-1</sup>) após 1 h de contato com uma solução com pH igual a 3. SHARMA *et al.* (2018), por sua vez, destacaram o uso de nanopartículas magnéticas com superfície modificada na remoção de F<sup>-</sup> da água. De acordo com os autores, esses materiais possuem elevada capacidade de remoção de F<sup>-</sup>, atingindo taxas de adsorção de 91,04 mg g<sup>-1</sup> com nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à base de Ce-Ti (sob condições de pH normal da água), e de 158 mg g<sup>-1</sup> em material à base de Zr.

Partículas coloidais de CaO sintetizados pelo método sol-gel também foram testados por PATEL *et al.* (2009) para remover F<sup>-</sup> de soluções sintéticas. Os autores obtiveram eficiência de 98% na remoção dos 100 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup> em apenas 30 min de contato. Nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizadas a partir de (tris)acetilacetato de alumínio dissolvido em metanol também confirmaram sua elevada capacidade em adsorver F<sup>-</sup> em solução (HAFSHEJANI *et al.* 2017).

Nanocompósitos preparados a partir da queima de grama à 800 °C sob atmosfera de nitrogênio e na presença de óxidos de ferro, também apresentaram elevada capacidade (97%) de remoção de F<sup>-</sup> em 1 h de contato com solução contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup> e pH 4 (ROUT *et al.* 2015). À medida que o pH da solução aumentava, os autores

notaram uma pequena diminuição dessa eficácia (70% em pH 10). Outro método interessante de sintetizar nanomateriais foi testado por KUMARI & KHAN (2017) usando farinha desengordurada de jojoba. Os autores obtiveram nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foram impregnadas com espuma de poliuretano. Observou-se maior eficiência na remoção de F<sup>-</sup> no material confeccionado à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43,47 mg g<sup>-1</sup>) que de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (34,48 mg g<sup>-1</sup>).

Diante da elevada eficiência de remoção de F<sup>-</sup>, verifica-se, portanto, que a nanotecnologia traz elementos muito promissores para o avanço do tratamento de águas subterrâneas, especialmente por possibilitar o uso de variedade de materiais para síntese das nanopartículas.

### 2.2 Tratamento químico

O tratamento por métodos químicos geralmente é aplicado em águas contendo elevado teor de F<sup>-</sup> (DRONDINA *et al.* 1989). Seus principais mecanismos envolvem a coagulação e precipitação com o uso de agentes químicos, muito comum na remoção de impurezas da água, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas.

A precipitação das espécies de F<sup>-</sup> com sais de cálcio para obter formas quimicamente estáveis pouco solúveis em meio aquoso, como fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>), cujo K<sub>ps</sub> é igual a 4,0x10<sup>-11</sup> (ATKINS & JONES 2011), é uma opção que tem se tornado uma prática comum nas indústrias. Nesse tratamento deve-se levar em conta a escolha do tipo de sal utilizado, uma vez que substâncias com baixa solubilidade, como o hidróxido de cálcio (cal extinta), podem interferir na eficiência desse tipo de técnica, elevar o pH da água e, ainda, aumentar o volume de lodo gerado (KUROSAKI 1998, NATH & DUTTA 2010).

Recentemente, KANG *et al.* (2019) testaram o resíduo gerado no processo de dessulfurização de gases de combustão, que utiliza a tecnologia úmida com cal/calçário para remover F<sup>-</sup> de uma solução sintética. Nesse processo, o cálcio é liberado do resíduo – com composição do gesso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) – e se combina com o flúor para formar fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>). Os autores obtiveram elevadas taxas de remoção de F<sup>-</sup> (93,31%) em soluções contendo 109 mg L<sup>-1</sup> desse íon, cuja capacidade teórica alcançada foi de 96,9 mg g<sup>-1</sup>, numa faixa ideal de pH de 5 a 1.

O uso de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e fosfato de cálcio (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) em pó no processo de precipitação também apresenta desvantagens, como a baixa capacidade de remoção, o pH muito

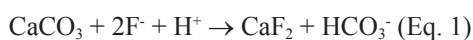
baixo (<3), a necessidade de grandes quantidades de sais e o alto custo de implantação e regeneração (BERENHAUSER 2001). A utilização desses sais também pode trazer efeitos secundários indesejáveis, como, por exemplo, o aumento da concentração de sulfato remanescente na água pelo emprego de  $Al_2(SO_4)_3$ , cujo valor máximo permitido pela Portaria 2.914 é de 250 mg L<sup>-1</sup>.

Embora o fosfato não seja alvo de monitoramento da legislação de potabilidade da água, os impactos da eutrofização em ambientes aquáticos causados pelo excesso desse íon são bastante conhecidos. Tal fenômeno também é responsável pelo aparecimento de cianotoxinas, cujas consequências na saúde humana estão relacionadas a danos no fígado e, também, ao surgimento de tumores (LEAL & SOARES 2004). Esta toxina foi responsável pela morte de 60 pacientes no Brasil, em 1996, após a diálise renal ter sido efetuada com água contaminada com cianotoxinas (JOCHIMSEN *et al.* 1998).

Verifica-se, portanto, que nesse tipo de técnica, o ideal é utilizar sais de maior solubilidade, como o cloreto de cálcio, para produzir precipitados de  $CaF_2$  que podem ser removidos da água por simples filtração ou decantação (CHANG & LIU 2007).

SAHA (1993) encontrou outra forma de reduzir a concentração de  $F^-$  de efluentes industriais, precipitando-o com cloreto de alumínio e cloreto de cálcio. Esse tratamento químico acaba produzindo um complexo relativamente estável que não se dissolve facilmente na água, garantido a remoção do  $F^-$  do meio. Outros tipos de substâncias também já foram testados, como o calcário moído; no entanto, nesse caso houve a necessidade de dissolver a calcita por meio da acidulação da água tratada (NATH & DUTTA 2010), o que torna o tratamento demorado e dispendioso.

A calcita também foi utilizada como substrato de barreira permeável por TURNER *et al.* (2008) para remediar a água subterrânea contaminada por  $F^-$  proveniente da lixiviação de resíduos sólidos gerados no processo de fusão de uma indústria de alumínio. Nesse caso, os autores verificaram a necessidade de se injetar  $CO_2$  para promover a diminuição do pH da água e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de remoção de  $F^-$ , por precipitação (Equação 1).



Biomateriais encontrados em abundância em determinadas localidades, como as sementes de *Moringa oleifera Lam*, também têm sido utiliza-

dos no processo de remoção de  $F^-$  em água, como materiais alternativos aos inorgânicos. De acordo com CONCEIÇÃO *et al.* (2013), esse biomaterial possui propriedade coagulante natural que pode ser utilizado no lugar dos agentes químicos comumente empregados no processo de coagulação/floculação (sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio, polímeros catiônicos, entre outros). Os autores notaram que, além de promover a remoção do  $F^-$ , o uso desse biomaterial gera menor volume de lodo e ainda é biodegradável.

### 2.3 Membranas

#### Osmose reversa

O processo de osmose reversa utiliza membranas semipermeáveis (onde os íons ficam retidos) para produzir uma água de elevada pureza. Essa técnica foi introduzida nos anos 80 no tratamento de efluentes industriais, especialmente para remover e recuperar os íons  $F^-$  (NDIAYE *et al.* 2005). É bastante eficiente, podendo remover, em alguns casos, até 98% de  $F^-$  presente na água (MOHAPATRA *et al.* 2009).

Apesar de sua elevada eficiência, essa técnica é muito cara devido ao gasto de energia; no entanto, ela pode ser otimizada ao se tratar apenas uma parcela do volume de água. Um exemplo interessante relatado por SEHN (2008) ocorre no sul da Finlândia, onde as características geológicas vêm causando o aumento na concentração de íons  $F^-$  nas águas subterrâneas (cerca de 1,8 mg L<sup>-1</sup>). Nesse caso, a companhia pública de abastecimento trata apenas 30% da água, que chega a concentrações menores que 0,03 mg L<sup>-1</sup> de  $F^-$ . Essa água é, em seguida, misturada com uma parcela não tratada obtendo-se, no final, um produto com 1,3 mg L<sup>-1</sup> de  $F^-$  na água, que pode ser consumida pela população.

#### Eletrodíálise

O princípio dessa técnica baseia-se na aplicação de um potencial elétrico de corrente contínua, que permite a separação de íons de uma solução em cátions e ânions através de membranas seletivas, retendo-os em compartimentos específicos, originando uma solução concentrada e outra diluída (FREGER & BASON 2007).

OLIVEIRA *et al.* (2016) realizaram experimento utilizando um sistema piloto de eletrodíálise reversa (EDR, Hidrodex), com tempo de ensaio de

180 min, recirculação total, controle de densidade de corrente elétrica ( $0,24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), pressão de entrada da alimentação (2 psi), vazão de produto ( $150 \text{ L h}^{-1}$ ) e de rejeito ( $20 \text{ L h}^{-1}$ ). Os autores obtiveram remoção superior a 84% dos íons ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes nas soluções sintéticas. No caso do  $\text{F}^-$ , após o tratamento por EDR, a concentração final encontrada numa solução que continha inicialmente  $8,95 \text{ mg L}^{-1}$ , diminuiu para  $1,21 \text{ mg L}^{-1}$ , correspondendo à uma eficiência de remoção de cerca de 86,5%.

#### 2.4 Eletroquímico

O método eletroquímico também envolve os processos de (eletro)coagulação e (eletro)sorção, mas sem adição de nenhum agente químico (AYOUB *et al.* 2008). Basicamente, na eletrocoagulação são utilizados eletrodos de alumínio que liberam íons  $\text{Al}^{3+}$  por uma reação anódica que, então, reagem com os íons fluoreto que estão em excesso próximo do anodo. Também podem ser utilizados eletrodos de ferro.

DRONDINA & DRAKE (1994) desenvolveram um método eletroquímico baseado em dois estágios: no primeiro foram adicionadas soluções de ferro (II) e de hidróxido de cálcio e, no segundo, após acidificação do meio, realizou-se a eletrocoagulação usando um ânodo de alumínio. Dessa forma, o hidróxido de alumínio produzido e que adsorve os íons fluoreto é, posteriormente, removido por filtração.

Estudo realizado por SIVAKUMAR & EMAMJOMEH (2005) utilizando eletrodos de alumínio indicou que em pH 6-7,5 ocorre a máxima remoção de  $\text{F}^-$  na água (cerca de 90% em solução contendo inicialmente  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ ), devido à formação de complexos de fluoro-hidróxido de alumínio. Basicamente, isso se deve ao fato de que em  $\text{pH} < 6$  o alumínio se dissolve em espécies como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , enquanto em  $\text{pH} > 9$  as espécies solúveis de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  passam a predominar no meio.

Para melhorar a eficiência do método de eletrocoagulação pode-se combinar um outro sistema, como de microfiltração, numa etapa posterior. CHANGMAI *et al.* (2018) utilizaram esse sistema híbrido para tratar três amostras de água potável contaminada com 7,89; 4,79 e  $1,78 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{F}^-$ , obtendo-se uma concentração final de  $0,43 \text{ mg L}^{-1}$ . Desse modo, os autores provaram que a técnica híbrida de eletrocoagulação mais microfiltração é capaz de diminuir a concentração de  $\text{F}^-$  da água po-

tável abaixo do limite permitido pelas legislações vigentes.

#### 2.5 Fitorremediação

Além de todas as técnicas convencionais e alternativas descritas acima para remover o  $\text{F}^-$ , destaca-se ainda a fitorremediação. Esta fitotecnologia utiliza plantas para degradar, transformar, assimilar, metabolizar ou desintoxicar poluentes de ambientes aquáticos, do solo e da atmosfera (BAUNTHIYAL & SHARMA 2012).

Por outro lado, o  $\text{F}^-$  pode afetar adversamente a vegetação causando nanismo de crescimento ou mesmo morte (SHRIKE & CHANDRA 1991). A ação tóxica de  $\text{F}^-$  sobre as plantas manifesta-se principalmente sobre a fisiologia e funções primárias como na fotossíntese ou nos ciclos metabólicos. No entanto, em certos casos, ele pode até estimular o crescimento de algumas plantas como em diatomáceas *Nitzschia palea* e *Amphora coffeaeformis* (JOY & BALAKRISHNAN 1990).

Na fitorremediação as plantas tolerantes e resistentes a  $\text{F}^-$  são boas candidatas a serem utilizadas no tratamento da água, uma vez que possuem capacidade de reduzir ou tolerar os efeitos tóxicos do  $\text{F}^-$ . A resistência à toxicidade desse íon pelas microalgas, por exemplo, pode estar relacionada à sua incapacidade em absorvê-lo (BAUNTHIYAL & RANGHAR 2013). Portanto, para utilizar esse método é preciso conhecer bem as espécies de plantas hiperacumuladoras de  $\text{F}^-$ .

Para se conhecer a capacidade de remover  $\text{F}^-$ , várias espécies de plantas vêm sendo testadas. CAMARENA-RANGEL *et al.* (2015), por exemplo, estudaram a capacidade de culturas hidropônicas de camélias e plantas adultas de cana-de-açúcar em remover o  $\text{F}^-$  da água. Após um período de adaptação às condições hidropônicas, os autores expuseram as plantas a diferentes concentrações de  $\text{F}^-$  (0, 2,5, 5 e  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e observaram que no caso da cana-de-açúcar, o flúor acumulou principalmente em suas raízes, enquanto nas camélias, nas folhas. Os fatores de concentração estimados revelaram que a bioacumulação de flúor é de 74 a 221 vezes maior no caso das camélias e, de 100 a 500 vezes em cana-de-açúcar, revelando que este último pode ser usado para fitorremediação.

KHANDARE *et al.* (2017), por sua vez, focaram sua pesquisa na busca por plantas hiperacumuladoras e eficientes na remoção de flúor da solução. Para os autores, plantas com maior biomassa e sistemas radiculares fibrosos seriam as ideais; nesse sentido, eles estudaram as es-



pécies de plantas ornamentais *Nerium oleander*, *Pogonatherum crinitum* e *Portulaca oleracea*. De acordo com os autores essas plantas removeram, respectivamente, 92, 80 e 73% de F<sup>-</sup> de uma solução contendo originalmente 10 mg L<sup>-1</sup> no período de 15 dias.

Estudo sobre bioconcentração de F<sup>-</sup> em cinco espécies de plantas submersas (*Ceratophyllum demersum*, *Hydrilla verticillata*, *Potamogeton malaianus*, *Myriophyllum verticillatum* e *Elodea nuttallii*) foi realizado por ZHOU *et al.* (2012). Os autores observaram que entre elas, a *C. demersum* teve o melhor desempenho na remoção de F<sup>-</sup>, enquanto *E. nuttallii*, o pior. A taxa de crescimento relativo das cinco espécies também variou em diferentes concentrações de F<sup>-</sup> (5, 10 e 20 mg L<sup>-1</sup>), sendo que *C. demersum* teve o melhor desempenho. No entanto, conforme o teor de F<sup>-</sup> aumentava na solução essa concentração passou a diminuir.

Os estudos com plantas aquáticas, como *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes* e *Spirodela polyrhiza*, também mostraram um certo grau de eficiência na remoção de baixas concentrações de F<sup>-</sup> da água (3 mg L<sup>-1</sup>) após 10 dias de exposição (KARMAKAR *et al.* 2016). De forma geral, as eficiências de remoção de F<sup>-</sup> de *Pistia stratiotes* (19,87%) e *Spirodela polyrhiza* (19,23%) superaram a de *Eichhornia crassipes* (12,71%). No entanto, observou-se que as plantas sofreram danos que aumentaram, conforme as concentrações de F<sup>-</sup> também subiam. Em outro trabalho, KARMAKAR *et al.* (2018) verificaram que o principal mecanismo do *P. stratiotes* em remover o F<sup>-</sup> em solução é pela biossorção. Os autores verificaram novamente que em baixas concentrações de F<sup>-</sup> (3 a 5 mg L<sup>-1</sup>) a taxa de crescimento dessa espécie de planta aquática não reduz significativamente.

Uma grande vantagem da fitorremediação em relação aos demais métodos físicos e químicos se deve ao menor custo (SANTOS-DIAZ & ZAMORA-PRDRAZA 2010) e, portanto, merece ser melhor estudada a fim de ser amplamente difundida para a remoção de F<sup>-</sup>.

## 2.6 Diluição simples

O processo de diluição consiste na simples mistura da água contaminada com outra fonte sem excesso de F<sup>-</sup>. A diluição apresenta grande vantagem pelo baixo custo, no entanto, depende de outra fonte de abastecimento (RIBEIRO 1992). As distâncias entre os poços e os sistemas de produção de água podem inviabilizar a utilização da diluição (BERENHAUSER 2001).

Esse método tem sido empregado pelas companhias de abastecimento público em municípios que utilizam as águas subterrâneas parcial ou totalmente como fontes principais, mas os exemplos ainda não são relatados na literatura.

## 3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE F<sup>-</sup>

De forma geral as vantagens de cada processo estão intrinsecamente ligadas à sua eficiência, associada às questões econômicas (baixo custo) e ambientais (pouca ou nenhuma produção de resíduos).

O processo de adsorção, por exemplo, tem sido a técnica mais empregada mundialmente, principalmente por já dispor de materiais adsorventes comerciais, como o carvão e a alumina ativadas. A presença, por exemplo, de ânions como HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> e de alguns elementos tóxicos, como arsênio e selênio, podem reduzir a adsorção de F<sup>-</sup> por concorrerem pelas mesmas superfícies de adsorção da alumina ativada (TANG *et al.* 2009).

Apesar de haver vários materiais alternativos com maior eficiência comprovada em vários estudos, o fato de não estarem prontamente disponíveis dificulta o seu uso, como é o caso dos biocarvões (*biochar*) e as nanopartículas. Cabe ressaltar que a maioria dos materiais adsorventes pode ainda ser recuperado após tratamento de regeneração usando, por exemplo, NaCl. No entanto, no final do processo, sempre haverá formação de resíduos sólidos (adsorventes saturados) e/ou líquidos (como a solução usada na regeneração do adsorvente) ricos em F<sup>-</sup> que deverão ser corretamente descartados.

Da mesma forma, o método a base de osmose reversa também gera uma solução final concentrada em F<sup>-</sup>. Esse efluente merece atenção para ser devidamente destinado ou até mesmo reaproveitado como fonte de F<sup>-</sup> na fluoretação de águas (com baixo teor em flúor).

Já as técnicas que utilizam o processo de precipitação e coagulação, por sua vez, requerem gasto constante com a adição de compostos químicos e, além disso, produzem grandes volumes de lodo que também precisam ser corretamente descartados. Esse volume pode ser reduzido com o uso de biomateriais que geram menos lodo e são biodegradáveis. Os métodos eletroquímicos também podem ser mais vantajosos por gerarem menos lodos, porém deve-se levar em consideração seus gastos com energia e eletrodos, que não podem ser

reutilizados, transformando-se também em resíduo sólido.

Cabe ressaltar que a substituição de determinados materiais em alguns tratamentos pode aumentar a concentração de outros constituintes na água, trocando apenas o tipo de contaminante, e/ou alterando as condições de pH. Além disso o destino a ser dado ao resíduo final gerado, como lodos (precipitação, coagulação), efluentes concentrados com F<sup>-</sup> (osmose reversa) e materiais sólidos saturados com F<sup>-</sup> deve sempre ser considerado na análise dos tratamentos de água.

No caso da fitorremediação, faltam estudos a respeito de plantas hiperacumuladoras de F<sup>-</sup> nas condições brasileiras, ou seja, espécies de plantas que se desenvolvem no país sob as condições tropicais.

Portanto, além do conhecimento das técnicas, a escolha do melhor método de remoção de flúor deve considerar, principalmente, os custos envolvidos, as condições locais de instalação e, principalmente, as características da água a ser tratada, como:

- *Composição da água subterrânea*, uma vez que alguns ânions podem competir com o F<sup>-</sup> pelos sítios de adsorção dos materiais utilizados, como a alumina ativada;
- *Valor de pH da água*, uma vez que alguns materiais utilizados no tratamento possuem sítios de adsorção dependentes do pH do meio – em meio alcalino predomina a atração por cátions e, em ácido, por ânions. No caso de tratamento por precipitação (com compostos químicos ou eletroquímica) o pH ideal é próximo da neutralidade para promover a precipitação de hidróxidos de alumínio e de ferro.
- *Concentração de flúor na água*, pois se for baixa pode simplesmente ser diluída até atingir os níveis aceitáveis para água potável, sem sofrer nenhum tipo de tratamento mais dispendioso.
- *Litologia do aquífero*, visto que a presença de determinados minerais com cálcio pode favorecer a precipitação natural de flúor.

Diante dessas considerações é importante analisar todas as formas de tratamento existentes e, também levar em consideração o uso combinado dessas técnicas, a fim de obter um sistema mais adequado e sustentável de remoção de F<sup>-</sup> da água.

#### 4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE F<sup>-</sup> TESTADOS EM ALGUMAS LOCALIDADES BRASILEIRAS

Apesar de se saber, há muitos anos, sobre o excesso de flúor em alguns aquíferos de várias localidades do Brasil, o seu tratamento ainda não se encontra bem difundido. A maioria dos estudos de tratamento de F<sup>-</sup> ainda ocorre em escala laboratorial ou, no máximo, em escala piloto.

Em Presidente Prudente (SP), por exemplo, ALCHERA *et al.* (1987) realizaram ensaios em escala laboratorial, utilizando duas colunas contendo alumina ativada: uma permaneceu à temperatura ambiente e outra sob aquecimento a 63 °C. Os autores observaram que o aumento da temperatura elevou a capacidade de remoção de F<sup>-</sup> pela alumina.

SEIXAS *et al.* (1991) realizaram um teste piloto também utilizando aluminas ativadas em colunas de leito fixo com fluxo descendente e regime de escoamento contínuo, para remoção de excesso de F<sup>-</sup> da água subterrânea do município de Pereiras (SP). Os ensaios (12 no total) partiram de uma solução com concentração inicial de 6 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup> na água bruta e tiveram, respectivamente, vazões de 4,5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, 5,0 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> e 5,4 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, duração de tempo médio de 32, 28 e 25 h e tempos de retenção (contato com o leito) equivalentes a 1,6, 1,4 e 1,3 min. A concentração final de F<sup>-</sup> na água tratada variou de 0,98 a 1,21 mg L<sup>-1</sup>, indicando um bom desempenho dos métodos tratados. A alumina utilizada no processo pode ser regenerada com solução de hidróxido de sódio (1%), que removeu todo o F<sup>-</sup> retido nos sítios ativos em apenas 30 min.

BERENHAUSER (2001) testou o processo de osmose reversa para tratar a água natural proveniente de um poço da SABESP em Presidente Prudente (SP) que apresentava 11,52 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Em seus testes os autores aplicaram várias pressões e obtiveram valores sempre abaixo de 0,92 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. No entanto, o concentrado contendo elevado teor de F<sup>-</sup> ainda deve ser estudado para encontrar um destino mais nobre, como a sua utilização na fluoretação de águas.

FERNANDES *et al.* (2006) conseguiram comparar vários tipos de materiais (como farinha de ossos calcinados, alumina ativada, resina de troca iônica, sulfato de alumínio e sílica calcinada) na remoção de F<sup>-</sup> de águas coletadas de poços profundos de duas comunidades localizadas no município de São Francisco em Minas Gerais:

Vaqueta e Novo Horizonte, com, respectivamente, 3,9 mg L<sup>-1</sup> e 5,6 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. Os autores constataram que todos os materiais conseguem remover o F<sup>-</sup> da água, no entanto, o produto a base de ossos calcinados apresentou maior eficiência e menor custo. No caso da alumina ativada, verificou-se que ao final do tratamento o teor de alumínio e o pH da solução final aumentaram. O uso de resina de troca iônica encarece o tratamento no momento de se realizar a sua regeneração. O uso do sulfato de alumínio, por sua vez, depende de outros parâmetros da água que podem interferir na sua eficiência. Já a sílica calcinada apresentou menor taxa de remoção de F<sup>-</sup>, porém pode ser utilizada em locais onde o teor desse íon seja baixo.

Conforme relatado por MARTINS NETTO *et al.* (2004), o processo de desincrustação com agentes a base de ortofosfatos em pH ácido de poços localizados em alguns municípios do Estado de São Paulo (São João das Duas Pontes, Santo André, Ribeirão Preto, Capivari, Rancharia) promoveu a remoção de F<sup>-</sup> da água – apesar de não ter sido essa sua finalidade. Os autores acreditam que, ao dissolver as incrustações, os metais voltaram a formar novas incrustações junto aos poros da formação geológica, removendo os íons das águas subterrâneas.

Outra técnica testada por MARTINS NETTO *et al.* (2004) na Região Metropolitana de São Paulo consistiu num projeto piloto em que se combinou o uso de agentes oxidantes, filtração, cargas específicas de zeólitas para remoção de flúor em um sistema único. Aplicou-se uma vazão de 6 m<sup>3</sup>/h no tratamento de água contendo 2,87 mg L<sup>-1</sup> de F<sup>-</sup>. O resultado deste teste revelou uma eficiência de remoção de F<sup>-</sup> de 90,59%,

reduzindo-se o teor desse íon para 0,27 mg L<sup>-1</sup>. O ponto de saturação só foi atingido após a passagem de 1.253 m<sup>3</sup> de volume de água e o sistema pôde ser regenerado com baixo consumo de água.

BRIÃO *et al.* (2014) também testaram a osmose reversa para remover o F<sup>-</sup> das águas do Aquífero Guarani (com concentração variando de 1,91 a 2,25 mg L<sup>-1</sup>), e obtiveram uma eficiência de 100%. Os autores verificaram a viabilidade de se produzir uma água de boa qualidade a partir da mistura dessa água tratada com a do próprio aquífero. No entanto, cabe ressaltar que nesse processo gera-se um efluente mais rico em flúor e outros sais, que deve ser separado e disposto corretamente.

Em resumo, a tabela 1 apresenta os principais métodos utilizados nas localidades descritas acima, bem como a sua eficiência de remoção de F<sup>-</sup> dada pela comparação dos teores iniciais e finais de F<sup>-</sup> (após o tratamento).

Apesar dos resultados positivos obtidos em todos esses estudos, ainda não foi constatada a sua aplicação em larga escala. Diante das técnicas e estudos de caso descritos nesse trabalho, é possível verificar que o tratamento para remoção de F<sup>-</sup> é possível de ser realizado, tanto para as águas de abastecimento público, quanto para efluentes industriais. No entanto, a falta de um comprometimento maior das indústrias e dos próprios órgãos públicos competentes parece não incentivar a aplicação dessas técnicas que, conseqüentemente, poderia evitar novos casos de fluorose no país.

TABELA 1 – Dados de tratamento de remoção de F<sup>-</sup> e sua respectiva eficiência em diversas localidades do Brasil.

<i>Localidade</i>	<i>Tratamento/material</i>	<i>F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) inicial</i>	<i>F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>) final</i>	<i>Autor(es)</i>
Pereiras (SP)	Adsorção/alumina ativada	6,0	0,98 a 1,21	Seixas <i>et al.</i> (1991)
Presidente Prudente	Osmose Reversa	11,52	< 0,92	Berenhauser (2001)
Região Metropolitana de São Paulo	Agentes oxidantes, filtração, adsorção com zeólitos	2,87	0,27	Netto <i>et al.</i> (2004)
São Francisco (MG): comunidade de Vaqueta	Adsorção/carvão ativado e farinha de osso	3,9	< 0,01	Fernandes <i>et al.</i> (2006)
São Francisco (MG): comunidade Novo Horizonte		5,61	< 0,01	
Localidade não identificada no Aquífero Guarani	Osmose Reversa	1,91 a 2,25	0,0	Brião <i>et al.</i> (2014)

## 5 CONCLUSÃO

A presença do íon fluoreto nas águas pode ser causada tanto por processos naturais quanto antrópicos. O seu excesso pode causar doenças como a fluorose em seres humanos e, portanto, esse contaminante deve ser removido por tratamentos específicos.

Vários métodos de remoção de F<sup>-</sup> da água já foram estudados e analisados, no entanto, a escolha pela melhor técnica depende dos aspectos físicos, químicos, econômicos, sociais e ambientais. Portanto, para se otimizar o processo é preciso analisar as características da própria água a ser tratada (composição química, pH, litologia associada etc.), além das características da(s) técnica(s) a serem utilizadas (custos, resíduos gerados, eficácia etc.).

Cabe ressaltar que o uso combinado de mais de uma técnica também deve ser levado em conta, a fim de tornar o tratamento mais sustentável, ou seja, produzir uma água de elevada qualidade, produzindo uma menor quantidade possível de resíduos.

É importante destacar que tais ações requerem conhecimento das técnicas aqui apresentadas, de forma que sejam elaborados planos de gestão e metodologias eficientes à remoção de F<sup>-</sup>. Com isso, pode-se promover o aumento de oferta de água adequada para o consumo humano ou, ainda, possibilitar o enquadramento desse parâmetro às necessidades da indústria, com consequente diminuição de uso de água potável para fins menos exigentes.

## 6 AGRADECIMENTOS

Aos pareceristas da Revista do Instituto Geológico pelas excelentes sugestões apresentadas que permitiram aprimorar o artigo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCHERA, J.R.; SEIXAS, M.E.P.; MORAES, E.B.; SILVA, S.J.A. 1987. Alumina ativada para a desfluoretação de águas. *Revista DAE*, 47(148): 59-70.
- ALMANN, R.; KORITNIG, S. 1969. Fluorine. In: K.H. Wedepohl (ed.) *Handbook of Geochemistry*, vol. II/1. Berlin, Springer-Verlag, p. 9-B – 9-O.
- AMPABIRE, W.B.; BOYLE, E.R., MICHEL, F.A. 1997. *Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana*. *Environmental Geology*, 33(1): 13-24.
- ARMBRUSTER, T.; GUNTER, M.E. 2001. Crystal structures of natural zeolites. In: D.L. Bish; D.W. Ming (ed.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 1-67.
- ARORA, M.; MAHESHWARI, R.C.; JAIN, S.K.; GUPTA, A. 2004. Use of membrane technology for potable water production. *Desalination*, 170(2):105-112.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. 2011. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre, Bookman, 5<sup>a</sup> ed., 1048 p.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2003. Public Health Statement for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine. Health Service/ Division of Toxicology. USA. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acessado em 14 jan. 2018.
- AYOOB, S.; GUPTA, A.K.; VENUGOPAL, T.B. 2008. A conceptual overview on dustainable technologies for the defluoridation of drinking water, critical reviews. *Environmental Science and Technology*, 38(6): 401-470.
- BANERJEE A. 2015. Groundwater fluoride contamination: a reappraisal. *Geoscience Frontiers*, 6: 277-284.
- BANKS, D.; REIMANN, C.; SKARPHAGEN, H. 1998. The comparative hydrochemistry of two granitic island aquifers: The Isles of Scilly, UK and the Hvaler Islands, Norway. *Science of the Total Environment*, 209(2-3): 169-183.
- BAUNTHIYAL, M.; RANGHAR, S. 2013. Accumulation of fluoride by plants: potential for phytoremediation (review). *Clean - Soil, Air, Water*, 41:1-6.
- BAUNTHIYAL, M.; SHARMA, V. 2012. Phytoremediation of fluoride contaminated water and soil: a search for fluoride hyperaccumulators. *Journal of Agricultural Technology*, 8(6): 1965-1978.

- BERENHAUSER, A.H. 2001. Remoção de fluoreto de águas para abastecimento público pelo processo de osmose reversa. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 95 p.
- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. 2011. Fluoride removal from water by adsorption – a review. *Chemical Engineering Journal*, 171: 811-840.
- BHAUMIK, R.; MONDAL, N.K. 2015. Adsorption of fluoride from aqueous solution by a new low-cost adsorbent: thermally and chemically activated coconut fiber dust. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17: 2157-2172.
- BISHOP, P.L.; SANSOUCY, G. 1978. Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption. *Journal of American Water Works Association*, 70: 554-559.
- BRASIL. 2011. 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. Ministério da Saúde, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 2011, Seção 1, do dia 26 seguinte, pg. 266.
- BRIÃO, V.B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E.B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D.P.C. 2014. Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in Southern Brazil. *Desalination*, 344: 402-411.
- BRUNSON, L.R.; SABATINI, D.A. 2009. An evaluation of fish bone char as appropriate arsenic and fluoride removal technology for emerging regions. *Environmental Engineering Science*, 26(12): 1777-1784.
- BUDISA, N.; KUBYSHKIN, V.; SCHULZEMAKUCH, D. 2014. Fluorine-rich planetary environments as possible habitats for life. *Life*, 4(3): 374-385.
- CAMARENA-RANGEL, N.; VELÁZQUES, A.N.R.; SANTOS-DÍAZ, M.D.S. 2015. Fluoride bioaccumulation by hydroponic cultures of camellia (*Camellia japonica* spp.) and sugar cane (*Saccharum officinarum* spp.). *Chemosphere*, 136: 56-62.
- CHANG, M.F.; LIU, J.C. 2007. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 133(4): 419-425.
- CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M.K. 2018. A hybrid method for the removal of fluoride from drinking water: parametric study and cost estimation. *Separation and Purification Technology*, 206: 140-148.
- CHIKUMA, M.; NISHIMURA, M. 1990. Selective sorption of fluoride ion by anion exchange resin modified with alizarin fluorine blue-praseodymium (III) complex. *Reactive Polymers*, 13: 131-138.
- CONCEIÇÃO, V.M.; BASSETTI, F.J.; BERGAMASCO, R. 2013. Desfluoretação de águas subterrâneas a partir da coagulação/floculação com coagulante natural de semente de Moringa Oleifera Lam. *Revista e-xacta*, 6(2): 121-129.
- CRAIG, L.; LUTZ, A.; BERRY, K.A.; YANG, W. 2015. Recommendations for fluoride limits in drinking water based on estimated daily fluoride intake in the Upper East Region, Ghana. *Science of the Total Environment*, 532: 127-137.
- DAIFULLAH, A.A.M.; YAKOUT, S.M.; ELREEFY, S.A. 2007. Adsorption of fluoride in aqueous solution using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 633-643.
- DAS, N.; PATTANAIK, P.; DAS, R. 2005. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid Interface Science*, 292: 1-10.
- DRONDINA, K.V.; DRAKE, I.V. 1994. Electrochemical technology of fluorine removal from underground and waste waters. *Journal of Hazardous Materials*, 37(1): 91-100.
- DRONDINA, R.V.; ROMANOV, A.M.; MATVEEVICH, V.A.; MOTSPAN, V.P.; SHAFRANSKIY, V.N. 1989. Electrochemical

- method to remove fluorine from waters. The study of its mechanism. *Journal of Fluorine Chemistry*, 45(1): 58.
- EDGAR, A.D.; ARIMA, M. 1985. Fluorine and chlorine contents of phlogopites crystallized from ultrapotassic rock compositions in high pressure experiments: implication for halogen reservoirs in source regions. *American Mineralogist*, 70: 529-536.
- EZAKI, S.; PÉREZ-AGUILAR, A.; HYPOLITO, R.; SHINZATO, M.C. 2016a. Anomalias de flúor nas águas subterrâneas do Estado de São Paulo. *Revista do Instituto Geológico*, 37(1): 65-98.
- EZAKI, S.; HYPOLITO, R.; PÉREZ-AGUILAR, A. 2016b. Experimental fluorine liberation from Precambrian granites and Carboniferous-Permian sedimentary rocks associated with crystalline and sedimentary aquifers, Paraná Basin, southeastern Brazil. *Geochemical Journal*, 50(5): 379-392.
- FERNANDES, J.M.S.; FERREIRA, E.F.; MENEGASSE, L.N.; MODENA, C.M. 2006. Defluoretação da água em comunidades do município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil. *Revista Educação & Tecnologia*, 11(2): 16-25.
- FINA, B.L.; RIGALLI, A. 2015. The chemistry of fluorine. In: V.R. Preedy (ed.) *Fluorine – Chemistry, analysis, function and effects*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry (RSC), p. 41-53.
- FRAGA, C.G. 1992. Origem de Fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 178 p.
- FRAZÃO, P.; PERES, M.A.; CURY, J.A. 2011. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. *Revista de Saúde Pública*, 45(5): 964-973.
- FREGER, V.; BASON, S. 2007. Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: I. Principles and theory. *Journal of Membrane Science*, 302(1-2): 1-9.
- GETACHEW, T.; HUSSEN, A.; RAO, V.M. 2015. Defluoridation of water by activated carbon prepared from banana (*Musa paradisiaca*) peel and coffee (*Coffea arabica*) husk. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12: 1857-1866
- GOSWAMI, R.; KUMAR, M. 2017. Removal of fluoride from aqueous solution using nanoscale rice husk biochar. *Groundwater for Sustainable Development*, in press, <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.010>
- HAFSHEJANI, L.D.; TANGSIR, S.; DANESHVAR, E.; MALJANEN, M.; LÄHDE, A.; JOKINIEMI, J.; NAUSHAD, M. BHATNAGAR, A. 2017. Optimization of fluoride removal from aqueous solution by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 238: 254-262.
- HALDER, G.; KHAN, A.A.; DHAWANE, S. 2016. Fluorine sorption onto a steam-activated biochar derived from *Cocos nucifera* Shell. *Clean Soil Air Water*, 44(2): 107-218.
- HANDA, B.K. 1975. Geochemistry and genesis of fluoride- containing ground waters in India. *Groundwater*, 13: 275-281.
- HOUGH, R.M.; NOBLE, R.R.P.; REICH, M. 2017. Natural gold nanoparticles. *Ore Geology Reviews*, 42: 55-61.
- JOCHIMSEN, E.M.; CARMICHAEL, W.W.; AN, J.S.; CARDO, D.M.; COOKSON, S.T.; HOLMES, C.E.M.; ANTUNES, M.B.D.; MELO, D.A.; LYRA, T.M.; BARRETO, V.S.T.; AZEVEDO, S.M.F.O.; JARVIS, W.R. 1998. Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *New England Journal of Medicine*, 338: 873-878.
- JOY, C.M.; BALAKRISHNAN, K.P. 1990. Effect of fluorine on axenic cultures of diatoms. *Water Air and Soil Pollution*, 49(3): 241-249.
- KANDUTI, D.; ŠTERBENK, P.; ARTNIK, B. 2016. Fluoride: a review of use and effects on health. *Materia Socio Medica*; 28(2): 133-137
- KANG, J.; GOU, X.; HU, Y.; SUN, W.; GAO, R.L.Z.; GUAN, Q. 2019. Efficient utilization of flue gas desulfurization gypsum as a

- potential material for fluoride removal, *Science of the Total Environment*, 649: 344-352. (Available online August 2018).
- KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. 2016. Removal of fluoride contamination in water by three aquatic plants. *International Journal of Phytoremediation*, 18(3): 222-227.
- KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, J.; MUKHERJEE, S. 2018. Biosorption of fluoride by water lettuce (*Pistia stratiotes*) from contaminated water. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(4): 801-810.
- KHAN, I.; SAEED, K.; HKAN, I. 2017. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- KHANDARE, R.V.; DESAI, S.B.; BHUJBAL, S.S.; WATHARKAR, A.D.; BIRADAR, S.P.; PAWAR, P.K.; GOVINDWAR, S.P. 2017. Phytoremediation of fluoride with garden ornamental *Nerium oleander*, *Portulaca oleracea*, and *Pogonatherum crinitum*. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7): 6833-6839
- KU, Y.; CHIOU, H.M.; WANG, W. 2002. The removal of fluoride ion from aqueous solution by a cation synthetic resin. *Separation Science and Technology*, 37: 89-103.
- KUMAR, S.; GUPTA, A.; YADAV, J.P. 2008. Removal of fluoride by thermally activated carbon prepared from neem (*Azadirachta indica*) and kikar (*Acacia arabica*) leaves. *Journal of Environmental Biology*. 29(2): 227-232.
- KUMARI, S.; KHAN, S. 2017. Defluoridation technology for drinking water and tea by green synthesized  $Fe_3O_4/Al_2O_3$  nanoparticles coated polyurethane foams for rural communities. *Scientific Reports*, 7: 1-12.
- KUNDU, N.; PANIGRAHI, M.K.; TRIPATHY, S.; MUNSHI, S.; POWELL, M.A.; HART, B.R. 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa. *India Environmental Geology*, 41: 451-460.
- KUROSAKI, H. 1998. Reduction of fluoride-containing industrial waste using aluminum-solubility method. *Oki Technical Review*, 63:53-56.
- LEAL, A.C.; SOARES, M.C.P. 2004. Hepatotoxicidade da cianotoxina microcistina. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, 37: 84-89.
- LEITE, A.L.; BUZALAF, C.P.; BUZALAF, M.A.R. 2015. Fluoride Intake in the context of dental fluorosis. In: V.R. Preedy (Ed.) Fluorine – Chemistry, analysis, function and effects. The Royal Society of Chemistry (RSC), Cambridge, p. 22-38.
- LEYVA-RAMOS, R.; MEDELLIN-CASTILLO, N.A.; JACOBO-AZUARA, A.; MENDONZA-BARRON, J.; LANDIN-RODRIGUEZ, L.E.; MARTINEZ-ROSALES, J.M.; ARAGON-PIÑA, A. 2008. Fluoride removal from water solution by adsorption on activated alumina prepared from pseudo-boehmite. *Journal of Environmental Management*, 18(5): 301-309.
- LU, Y.; SUN, Z.R.; WU, L.N.; WANG, X.; LU, W.; LIU, S.S. 2000. Effect of high-fluoride water on intelligence in children. *Fluoride*, 33(2): 74-78.
- MALIYEKKAL, S.M.; SHARMA, A.K.; PHILIP, L. 2006. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*, 40: 3497-3506.
- MALIYEKKAL, S.M.; SHUKLA, S.; PHILIP, L.; INDUMATHI, M.N. 2008. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chemical Engineering Journal*, 140: 183-192.
- MANDAL, S.; MAYADEVI, S. 2008. Adsorption of fluoride ions by Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 40: 54-62.
- MARTINS, V.T.S.; PINO, D.S.; BERTOLO, R.; HIRATA, R.; BABINSKI, M.; PACHECO, D.F.; RIOS, A.P. 2018. Who to blame for groundwater fluoride anomaly in São Paulo,

- Brazil? Hydrogeochemistry and isotopic evidence. *Applied Geochemistry*, 90: 25-38.
- MARTINS NETTO, J.P.; DINIZ, H.N.; JOROSKI, R.; TANAKA, S.; FRANÇA, V.C.; SILVA, V.H.A.; OKAMOTO, F.S. 2004. A ocorrência de fluoreto na água de poços da região metropolitana de São Paulo e novas tecnologias para sua remoção. *In: ABAS/DNPM/UFMT, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 13, Cuiabá, *Livro de Resumos*, p. 116-117, CD-ROM, *Suplemento - Revista Águas Subterrâneas*, 21 p.
- MARTINS NETTO, J.P.; BIANCHI NETO, C.; FRANCO FILHO, F.W.B.; RAMOS, C.S.B.; LIMA, N.P.; BRUNELLI, B.F. 2016. Gênese, ocorrência e tecnologias de tratamento para o excesso de flúor na água subterrânea, com ênfase a Região Metropolitana de São Paulo. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 19, Campinas, *Anais*, 23 p.
- MEENAKSHI; MAHESHWARI, R.C. 2006. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, B137: 456-463.
- MEJÀRE, I. 2018. Current Guidance for Fluoride Intake: is it appropriate? *Advances in Dental Research*, 29(2): 167-176.
- MOHAN, D.; SHARMA, R.; SINGH, V.K.; STEELE, P.; PITTMAN JR, C.U. 2012. Fluoride removal from water using bio-char, a green waste, low-cost adsorbent: equilibrium uptake and sorption dynamics modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 900-914.
- MOHAPATRA, M.; ANAND, S.; MISHRA, B.K.; GILES, D.E.; SINGH, P. 2009. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91: 67-77.
- MURAYAMA, N.; MAEKAWA, I.; USHIROM H.; MIYOSHI, T.; SHIBATA, J.; VALIX, M. 2012. Synthesis of various layers double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process. *International Journal of Mineral Processing*, 110-111: 46-52.
- NAGHIZADEH, A.; GHOLAMI, K. 2017. Bentonite and montmorillonite nanoparticles effectiveness in removal of fluorine from water solutions. *Journal of Water and Health*, 15(4): 555-565.
- NANNI, A.S. 2008. O flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: origem e condicionamento geológico. Instituto de Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 127 p.
- NATH, S.K.; DUTTA, R.K. 2010. Fluoride removal from water using crushed limestone. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17: 120-125.
- NDIAYE, P.I.; MOULIN, P.; DOMINGUEZ, L.; MILLET, J.C.; CHARBIT, F. 2005. Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination*, 173: 25-32.
- O'DONNELL, T.A. 1973. Fluorine. *In: T. A. O'Donnel (ed.) The Chemistry of Fluorine. Comprehensive Inorganic Chemistry Oxford, Pergamon*, p. 1009-1010
- ODIYO, J.O.; MAKUNGO, R. 2012. Fluoride concentrations in groundwater and impact on human health in Siloam Village, Limpopo Province, South Africa. *Water SA*, 38(5): 731-736.
- OH, T.K.; CHOI, B.; SHINOGI, Y. 2012. Effect of pH Conditions on Actual and Apparent Fluoride Adsorption by Biochar in Aqueous Phase. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223: 3729-3738.
- OLIVEIRA, W.; OLIVEIRA, L.Z.; VENZKE, C.D.; GIACOBBO, A.; BACHER, L.E.; RODRIGUES, M.A.S. 2016. Remoção de fluoreto de água por eletrodialise. *In: ABAS, CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS*, 19, Campinas, *Anais*, 10 p.
- ONYANGO, M.S.; H. MATSUDA. 2006. Fluoride removal from water using adsorption technique. *In: A. Tressaud (ed.) Fluorine and the Environment. Amsterdam, Elsevier*, p. 1-48.



- ONYANGO, M.S.; KOJIMA, Y.; AOYI, O.; BERNARDO, E.C.; MATSUDA, H. 2004. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid Interface Science*, 279: 341-350.
- PATEL, G.; PAL, U.; MENON, S. 2009. Removal of fluoride from aqueous solution by CaO nanoparticles. *Separation Science and Technology*, 444: 2806-2826.
- PURI, B.K.; BALANI, S. 2000. Trace determination of fluoride using lanthanum hydroxide supported on alumina. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 35(1): 109-121.
- REDDY, D.V.; NAGABHUSHANAM, P.; SUKHIJA, B.S.; REDDY, A.G.S.; SMEDLEY, P.L. 2010. Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda district, India. *Chemical Geology*, 269: 278-289.
- RIBEIRO, R.G. 1992. Contribuição ao estudo do fluoreto nas águas subterrâneas da Bacia do Médio-Tietê (Região de Piracicaba) – Caracterização e Metodologias propostas para sua extração. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 151 p.
- ROUT, T.K.; VERNA, R.; DENNIS, R.V.; BANERJEE, S. 2015. Study the removal of fluoride from aqueous medium by using nano-composites. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 5: 38-52.
- RUGG-GUNN, A.J. 2018. Introduction: guidelines for fluoride intake—are they appropriate? *Advances in Dental Research*, 29(2): 142-143.
- SAHA, S. 1993. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Research*, 27: 1347-1350.
- SANTOS-DIAZ, M.D.S.; ZAMORA-PRDRAZA, C. 2010. Fluoride removal from water by plant species that are tolerant and highly tolerant to hydrogen fluoride. *Research Report Fluoride*, 43(2): 150-156.
- SÃO PAULO (Cidade). 2012. Relatório: vigilância dos teores de flúor nas águas de abastecimento público da cidade de São Paulo: 2005 a junho 2012. Secretaria da Saúde, Coordenação da Atenção Básica, Área Técnica de Saúde Bucal, São Paulo, SMS.
- SÃO PAULO. 1995. Secretaria da Saúde do Estado de São Paulo. Resolução SS-250, de 15/08/1995. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 16 ago. 1995.
- SEHN, P. 2008. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, 223: 73-84.
- SEIXAS, M.E.P.; AMARAL, L.A.V.; PAVAN, L.A.F.; VALENTIM, J.A.; HASEGAWA, P.T.; DOMINGUES, L.A.; GALLACCI FILHO, A.; TELES, E.N.; TORRETA, H.I. 1991. Remoção de flúor de águas de abastecimento. Relatório Final (30.09.00 – Estudo em escala piloto). CETESB, São Paulo, 77 p.
- SHARMA, M.; KALITA, P.; GARG, A.; SENAPATI, K.K. 2018. Magnetic nanoparticles as an effective adsorbent for removal of fluoride – a review. *MOJ Ecology & Environmental Sciences*, 3(3): 207-210.
- SHARMA, R.; TSUCHIYA, M.; BARTLETT, J.D. 2008. Fluoride Induces Endoplasmic Reticulum Stress and Inhibits Protein Synthesis and Secretion. *Environmental Health Perspectives*, 116(9): 1142-1146.
- SHRIKE, P.A.; CHANDRA, P. 1991. Fluoride uptake by duck-weed *Spirodela polirrhiza*. *Fluoride*, 24: 109-112.
- SIVAKUMAR, M.; EMAMJOMEH, M.M. 2005. Electrochemical method for fluoride removal: Measurement, Speciation and Mechanisms. Environmental Postgrad Conference, Environmental change: Making it Happen (pp. 1-8), Australia, School Civil & Chemical Engineering, RMIT, <http://ro.uow.edu.au/engpapers/1661>.
- SOUZA, L.G. 2008. Estudo da remoção de ânions de solução aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. Escola de

Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 132 p.

- SRIMURALI, M.; PRGATHI, A.; KARTHIKEYAN, J. 1998. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution*, 99: 285-289.
- SUN, Y.; FANG, Q.; DONG, J.; CHENG, X.; XU, J. 2011. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination*, 277: 121-127.
- SUNEETHA, M.; SYAMA SUNDAR, B.; RAVINDHRANA, K. 2015. Removal of fluoride from polluted waters using active carbon derived from barks of *Vitex negundo* plant. *Journal of Analytical Science and Technology*, 6: 15.
- TAILOR, G.S.; CHANDEL, C.P.S. 2010. To assess the quality of ground water in Malpura Tehsil (Tonk, Rajasthan, India) with emphasis to fluoride concentration. *Nature and Science*, 8(11): 20-26.
- TANG, Y.; GUANC, X.; WANG, J.; GAOB, N.; MCPHAILD, M.R.; CHUSUEI, C.C. 2009. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3): 774-779.
- TOMAR, V.; KUMAR, D. 2013. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, 7: 51-66.
- TRIPATHY, S.S.; BERSILLON, J.L.; GOPAL, K. 2006. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 50: 310-317.
- TURNER, B.D.; BINNING, P.J.; SLOAN, S.W. 2008. A calcite permeable reactive barrier for the remediation of fluoride from spent potliner (SPL) contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 95: 110-120.
- U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. 2015. U.S. Public Health Service Recommendation for Fluoride Concentration in Drinking Water for the Prevention of Dental Caries. *Public Health Reports*, 130(4): 318-331.
- VARDHAN, C.M.V.; SRIMURALI, M. 2016. Removal of fluoride from water using a novel sorbent lanthanum-impregnated bauxite. *Springer Plus*, 5(1426): 1-18.
- VENCES-ALVAREZ, E.; VELAZQUEZ-JIMENEZ, L.H.; CHAZARO-RUIZ, L.F.; DIAZ-FLORES, P.E.; RANGEL-MENDEZ, J.R. 2015. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455: 194-202.
- WANG, J.; CHEN, N.; LI, M.; FENG C. 2018. Efficient removal of fluoride using polypyrrole-modified biochar derived from slow pyrolysis of pomelo peel: sorption capacity and mechanism. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(4): 1559-1572.
- WARREN, J.J.; LEVY, S.M.; BROFFITT, B.; CAVANAUGH, J.E.; KANELLIS, M.J.; WEBER-GASPARONI, K. 2009. Considerations on optimal fluoride intake using dental fluorosis and dental caries outcomes – a longitudinal study. *Journal of Public Health Dentistry*, 69(2): 111-115.
- WEBER, W.J. 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, New York, 640 p.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2017. *Guidelines for drinking-water quality (incorporating the first addendum)*. World Health Organization, Geneva, 4<sup>th</sup> ed., 631 p.
- YADAV, A.K.; KAUSHIK, C.P.; HARITASH, A.K.; KANSAL, A.; RANI, N. 2006. Defluoridation of groundwater using brick power as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, B128: 289-293.
- YADAV, A.K.; ABBASSI, R.; GUPTA, A.; DADASHZADEH, M. 2013. Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. *Ecological Engineering*, 52: 211-218.
- YAKOUT, S.M.; SALEM, N.A.; MOSTAFA, A.A. 2017. The relation between biochar physicochemical characteristics on the

adsorption of fluoride, nitrite and nitrate anions from aqueous solution. *Particulate Science and Technology*, in press, DOI:10.1080/02726351.2017.1352633.

YAMI, T.L.; CHAMBERLAIN, J.F.; BUTLER, E.C.; SABATINI, D.A. 2017. Using a high-capacity chemically activated cow bone to remove fluoride: field-scale column tests

and laboratory regeneration studies. *Journal of Environmental Engineering*, 143(2): 04016083.

ZHOU, J.; GAO, J.; LIU, Y.; BA, K.; CHEN, S.; ZHANG, R. 2012. Removal of fluoride from water by five submerged plants. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89: 395-399.

*Endereço dos autores:*

Mirian Chieko Shinzato, Ísis Cristina Garcia Saraiva, Gabriela Baptista Girardi – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP – Campus Diadema), Rua São Nicolau, 210, Diadema, SP. *E-mails:* mirian.chieko@unifesp.br, isis\_cgs@hotmail.com, gabriela\_b\_girardi@hotmail.com

Sibele Ezaki – Instituto Geológico da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Rua Joaquim Távora, 822, São Paulo, SP. *E-mail:* sibezaeki@sp.gov.br.

*Artigo submetido em 1 de julho de 2018, aceito em 31 de agosto de 2018.*