

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Renata Raquel Brun da Jornada Peres

**ALUMINA ATIVADA HIDROXILADA APLICADA NA REMOÇÃO DE  
ÍONS FLUORETO DA ÁGUA – UM ESTUDO ATRAVÉS DA  
METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Santa Maria, RS  
2022

**Renata Raquel Brun da Jornada Peres**

**ALUMINA ATIVADA HIDROXILADA APLICADA NA REMOÇÃO DE ÍONS  
FLUORETO DA ÁGUA – UM ESTUDO ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE  
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Engenheira Sanitarista e Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Santa Maria, RS  
2022

**Renata Raquel Brun da Jornada Peres**

**ALUMINA ATIVADA HIDROXILADA APLICADA NA REMOÇÃO DE ÍONS  
FLUORETO DA ÁGUA – UM ESTUDO ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE  
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Engenheira Sanitarista e Ambiental**.

Aprovado em 8 de agosto de 2022.

---

**Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)**

---

**Robson Alves de Oliveira, Dr. (UNIR)**

---

**Nátalie de Paula, M.Sc. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2022

## AGRADECIMENTOS

Ao longo desses cinco anos de graduação, intensos e essenciais para minha formação profissional e pessoal, tive o suporte e apoio de pessoas e profissionais que engrandeceram meu crescimento e a eles agradeço imensamente por permitirem a conclusão desse trabalho.

Aos meus pais, Elbio e Lourdes, obrigada por me incentivarem a buscar meus sonhos e principalmente, por serem minha base e força para superar as adversidades. Obrigada por acreditarem em mim e me transmitirem amor em todos os momentos, sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus avós, Dina e Boneval, que são um exemplo para mim, obrigada por todo cuidado, amor e suporte. Vocês foram essenciais.

Aos meus irmãos, Caroline e Ricardo, obrigada por me ouvirem e cuidarem de mim. Sem vocês a permanência em Santa Maria seria muito difícil e com certeza sem graça.

Ao meu namorado, Arthur, obrigada por ser meu companheiro, ouvinte, professor de química e porto seguro sempre. Obrigada pela paciência, palavras de conforto e auxílio.

Ao meu orientador, Elvis, obrigada por aceitar me orientar. Agradeço todos os ensinamentos, apoio, conselhos, paciência e disponibilidade.

À doutoranda, Nátalie, obrigada por todos os ensinamentos, suporte, sugestões, empenho para a execução do meu trabalho, paciência e preocupação para que eu entendesse suas explicações. Você foi fundamental para a conclusão deste estudo.

Às minhas amigas, Amanda B., Amanda H., Luciane, Laís, Rafaela e Raquel, obrigada por me ouvirem, aconselharem e abrigarem em todos os momentos. Vocês são muito iluminadas e sou muito grata por poder tê-las em minha vida.

Ao Luís e Diana, que foram fundamentais para a realização das análises desta pesquisa. Muito obrigada.

Agradeço também, a Universidade Federal de Santa Maria pelo ensino público e de qualidade, e aos órgãos de fomento à pesquisa por permitirem que este estudo fosse realizado.

## RESUMO

### ALUMINA ATIVADA HIDROXILADA APLICADA NA REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO DA ÁGUA – UM ESTUDO ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

AUTORA: Renata Raquel Brun da Jornada Peres

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

A concentração de íons fluoreto é um importante parâmetro que deve ser monitorado em águas utilizadas para o abastecimento humano. Dentro dos valores recomendados, a fluoretação das águas é uma ferramenta fundamental para a prevenção de cáries na população, porém o consumo prolongado de concentrações elevadas de este íon pode resultar em fluorose dentária e outros graves problemas de saúde. No estado do Rio Grande do Sul, é recomendado que as águas para consumo humano apresentem concentrações de íons fluoreto na faixa de 0,6 a 0,9 mg L<sup>-1</sup>. Porém, ainda que a água potável seja o principal contribuinte para a ingestão diária de fluoreto, a exposição também está relacionada com a região habitada, quantidade de água ingerida, bem como, com os alimentos e bebidas consumidos. Uma vez ingerido, o fluoreto é rapidamente absorvido pelo corpo, onde fica retido, principalmente em locais ricos em cálcio, como ossos e dentes. Vários métodos são estudados e empregados para a remoção deste íon, destacando-se a precipitação, adsorção, eletrodialise e nanofiltração. Dentre esses métodos, a adsorção se sobressai por ser uma técnica que permite o uso de diferentes materiais para alcançar a eficiência de remoção desejada a um custo acessível. Dessa forma, este trabalho teve como propósito modificar a superfície da alumina ativada (AA) – material adsorvente amplamente utilizado para remover fluoreto – com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio a fim de avaliar a efetividade desse processo na remoção de íons fluoreto da água. As propriedades físico-químicas da alumina ativada e da alumina ativada hidroxilada (AAH) com melhor qualidade (preparada com solução de 1% de peróxido de hidrogênio) foram determinadas através dos métodos analíticos FTIR e pH<sub>PCZ</sub>. Posteriormente, foi averiguada, através de experimentos em batelada, a capacidade de adsorção e eficiência de remoção de íons fluoreto da AAH. Esta apresentou eficiência superior à AA, sendo cerca de 1,43 vezes maior. Por fim, através do planejamento experimental do tipo DCCR foi possível identificar que a maior remoção de íons fluoreto ocorreu com a utilização de 8,69 g L<sup>-1</sup> de AAH em uma faixa de pH entre 4,0 e 7,0.

**Palavras-chave:** Íons fluoreto. Adsorção. Alumina ativada. Peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

### **HYDROXYLATED ACTIVATED ALUMINA: STUDY OF ITS APPLICATION BY THE USE OF EXPERIMENTAL ROTATIONAL CENTRAL COMPOSITE DESIGN**

AUTHOR: Renata Raquel Brun da Jornada Peres  
ADVISOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Fluoride concentration is an important parameter that must be monitored in drinking water since water fluoridation, within the recommended doses, is an essential tool to prevent dental cavities in the population. Although, prolonged exposure to high fluoride concentrations may result in dental fluorosis and other severe health problems. In Rio Grande do Sul, the recommendation is that drinking water must have fluoride concentrations in the range of 0.6 to 0.9 mg L<sup>-1</sup>. Even though potable water is the main contributor to daily fluoride intake, exposure is also related to the inhabited region, the amount of water ingested even as the food and beverages consumed. Once ingested, fluoride is quickly absorbed by the body, where it is retained, mainly in calcium-rich regions, such as bones and teeth. Several methods to remove it are studied and employed, highlighting precipitation, adsorption, electro dialysis, and nanofiltration. Among these, adsorption stands out for being a technique that propitiates the use of different materials to reach the desired efficiency with low costs. Therefore, this work aims modify the surface of activated alumina (AA) – adsorbent material used to remove fluoride – with hydrogen peroxide to evaluate the effectiveness of this process in the fluoride ions removal from water. The physicochemical properties of hydroxylated activated alumina (HAA) with best quality (prepared with 1% hydrogen peroxide solution) were determined through two analytical methods: FTIR e pH<sub>PCZ</sub>. Subsequently, adsorption capacity and efficiency fluoride removal of hydroxylated activated alumina were verified through experiments carried out in batch. HAA showed values greater than AA, since its efficiency was approximately 1;43 times higher. Through the experimental rotational central composite design was possible to identify that the greater fluoride removal has occurred by using 8.69 g L<sup>-1</sup> of HAA, and in a pH range between 4 and 7.

**Keywords:** Fluoride. Adsorption. Activated alumina. Hydrogen peroxide.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	11
	2.1 OBJETIVO GERAL .....	11
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	11
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	12
	3.1 QUALIDADE DE ÁGUA E PADRÃO DE POTABILIDADE PARA ÍONS FLUORETO.....	12
	3.2 FLÚOR .....	12
	<b>3.2.1 Fluoretação da água</b> .....	13
	<b>3.2.2 Fluorose dentária</b> .....	14
	3.2.2.1 Ocorrência no Brasil.....	15
	3.3 REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO PRESENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .	16
	3.4 ADSORÇÃO .....	17
	<b>3.4.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção</b> .....	18
	<b>3.4.2 Alumina ativada</b> .....	20
	3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	21
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	22
	4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....	22
	<b>4.1.1 Materiais</b> .....	22
	<b>4.1.2 Equipamentos</b> .....	23
	<b>4.1.3 Reagentes químicos e soluções</b> .....	23
	4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	24
	<b>4.2.1 Preparo da alumina ativada modificada com peróxido de hidrogênio</b> .....	24
	4.2.1.1 Estudo para a escolha da melhor condição.....	24
	<b>4.2.2 Caracterização do material adsorvente</b> .....	25
	<b>4.2.3 Ensaio de adsorção em batelada</b> .....	26
	4.2.3.1 Efeito do pH e da dosagem do adsorvente .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
	5.1 ESCOLHA DA MELHOR CONDIÇÃO .....	28
	5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	29
	<b>5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	29
	<b>5.2.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)</b> .....	30
	5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	31

5.3.1 Efeito do pH e da dosagem de adsorvente .....	31
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>40</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O flúor (F) é o elemento mais eletronegativo e reativo da tabela periódica e, por isso, não pode ser encontrado na natureza em seu estado elementar (DUARTE, 2008). Os íons fluoretos (F<sup>-</sup>) originam-se de fontes naturais e antrópicas, e possuem afinidade com muitos elementos, como o cálcio (Ca), silício (Si), entre outros. (MAGALHÃES, 2018). Quando presentes no organismo humano, estes íons são rapidamente absorvidos e distribuídos pelo corpo, onde estão associados com tecidos calcificados/mineralizados, como os ossos e dentes (WHO, 2011).

O maior contribuinte para a ingestão diária de fluoreto é, normalmente, a água, visto que ela é consumida em grande quantidade pelos seres humanos (JAUDI et al., 2012). A água utilizada no abastecimento público deve, independentemente de sua origem, atender aos padrões de potabilidade (BRASIL, 2021). No estado do Rio Grande do Sul se estabelece que a concentração ideal de fluoreto na água é de 0,8 mg L<sup>-1</sup> (RIO GRANDE DO SUL, 1999).

No Brasil, estabelece-se que todo novo projeto de tratamento de água de abastecimento público, a partir da sua sanção, deve possuir fluoretação como uma de suas etapas (BRASIL, 1974). A fluoretação da água é considerada o método mais eficaz na prevenção de cáries na população, além de ter uma ótima relação custo-benefício, visto que atinge toda a população independente do seu nível cultural e socioeconômico (DUARTE, 2008).

O consumo de concentrações elevadas de íons fluoreto (maiores do que 1,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2021)) pode resultar em graves problemas de saúde, sendo que a fluorose dentária é a patologia mais usual em seres humanos decorrente da ingestão de altos teores deste íon. Nela, o esmalte do dente sofre com a diminuição da translucência e aumento da opacidade, o que o torna mais frágil e poroso, propiciando fraturas e sensibilidade dentária, comprometendo assim, a alimentação do indivíduo (LOPES, 2012). Por isso, faz-se necessário o monitoramento rigoroso dos níveis de fluoreto presentes, da incidência de cáries e fluorose dentária pela vigilância sanitária (DUARTE, 2008).

Por consequência, é essencial que se conheçam métodos eficientes para a remoção do excesso de íons fluoreto de águas utilizadas para o abastecimento público. A maioria deles dependem dos processos de precipitação, floculação, adsorção e/ou troca iônica, eletrodialise e nanofiltração (EDMUNDS e SMEDLEY, 2013). Entretanto, alguns deles possuem um custo elevado e necessitam de maior frequência de manutenção (FAN; PARKER; SMITH, 2003; HALLA et al., 2015), como a eletrodialise e a nanofiltração (EDMUNDS e SMEDLEY, 2013).

Destaca-se que o processo de adsorção propicia que se opte pelo uso de diferentes materiais, incluindo os disponíveis localmente, de modo que se alcance a eficiência desejada aliado ao custo acessível, deste modo é amplamente empregado, principalmente em países desenvolvidos (LOGANATHAN et al., 2012; HALLA et al., 2015). Resumidamente, os processos de adsorção envolvem a passagem da água através de um leito de contato onde os íons fluoreto são removidos por troca iônica ou superfície ou reação química com a matriz do leito sólido, sendo que atualmente, a adsorção superficial é a área de pesquisa com maior enfoque para a desfluoretação da água (JAGTAP et al., 2012).

Dentre os materiais adsorventes mais aplicados no processo de adsorção de íons fluoreto, estão a alumina amorfa, alumina ativada, calcita, argilas e zeólitas (DHAWANE et al., 2018), o presente trabalho salienta o uso da alumina ativada. Este é um material poroso com elevada área superficial (RUTHVEN, 1984) amplamente utilizado para a remoção de fluoreto (HE et al., 2020). A sua aplicação, entretanto, apresenta algumas limitações relacionadas ao pH da água e concentração inicial de fluoreto (KARUNANITHI; AGARWAL; QANUNGO, 2019).

Deste modo, visando o aumento da capacidade de adsorção de íons fluoreto desse material, o presente trabalho propõe a modificação da sua superfície através da adição de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Visto que o íon fluoreto pode trocar com o íon hidroxila na estrutura de materiais hidroxilados, pois eles têm um raio iônico muito similares (MARIMON, 2006).

Além disso, propõe determinar a melhor faixa de pH e dosagem de adsorvente que devem ser utilizadas para se obter a maior eficiência de remoção de íons fluoreto através do seu uso. Assim, foram realizados ensaios para determinar as melhores condições operacionais por meio do uso da metodologia de planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Conjuntamente foram realizados ensaios de caracterização a fim de avaliar se essa técnica foi eficaz no aumento da quantidade de grupos hidroxilas presentes na superfície da alumina ativada.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso é avaliar o uso de alumina ativada modificada com peróxido de hidrogênio para a remoção de íons fluoreto da água.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho que visam o alcance do objetivo geral estão listados abaixo:

- a) Modificação da superfície da alumina ativada comercial através da adição de peróxido de hidrogênio;
- b) Caracterização do material adsorvente, antes e depois da modificação superficial;
- c) Avaliação de parâmetros de processo (pH e dosagem de adsorvente) através da metodologia de planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 QUALIDADE DE ÁGUA E PADRÃO DE POTABILIDADE PARA ÍONS FLUORETO

A Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9433 de 1997) estabelece que a água é um bem de domínio público, um recurso natural e limitado, dotado de valor econômico, sendo assim, em casos de escassez, deve ser utilizada prioritariamente para o consumo humano e dessedentação de animais. Entretanto, de modo geral, a gestão dos recursos hídricos deve sempre propiciar o seu uso múltiplo. Além disso, essa lei instaura que se deve assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água necessária e em padrões de qualidade adequados para seus respectivos usos (BRASIL, 1997).

Água potável é definida como aquela que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5 – Anexo XX alterada pela Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021, assegurando-se que a água não irá fornecer riscos à saúde humana, listando-se assim os parâmetros e seus valores máximos permitidos em águas usadas para o consumo humano. Citando especificamente que a concentração de íons fluoreto (substância química inorgânica que representa risco à saúde), o qual é o enfoque do presente trabalho, deve ser de até 1,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2021).

Em contrapartida, a Portaria nº 10 de 1999 para o estado do Rio Grande do Sul define de forma mais restritiva que a concentração ideal de íons fluoreto é de 0,8 mg L<sup>-1</sup>, porém dentro dos padrões de potabilidade se o valor estiver dentro da faixa de 0,6 a 0,9 mg L<sup>-1</sup> (RIO GRANDE DO SUL, 1999). Neste trabalho será empregada as definições desta portaria, visto que os estudos serão realizados no estado do Rio Grande do Sul e que se os índices contemplarem os valores regulamentados por ela, da mesma forma se enquadrarão na Portaria nº 888/2021.

#### 3.2 FLÚOR

O flúor (F) é o décimo terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, representando cerca de 0,3 g kg<sup>-1</sup>, estando presente de forma natural em rochas, solos, água doce e oceânica (PAGARIYA; PAGARIYA, 2013). Visto que não se apresenta na forma livre, está combinado com o cálcio, sódio, alumínio e alguns silicatos, assim encontra-se como fluoreto (F<sup>-</sup>) (DUARTE, 2008). Por meio dessas combinações há a formação de compostos químicos, como o fluoreto de sódio, fluoreto de hidrogênio, ácido fluossílico, entre outros, os quais encontram-se em minerais, como fluorita, fluorapatita (SUJATHA, 2013).

De acordo com Fawell et al. (2006), em águas naturais, o fluoreto pode ser encontrado em diversas concentrações. Na água do mar, normalmente, apresenta uma concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que em rios e lagos é inferior a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Contudo, em águas subterrâneas, sua concentração varia de acordo com a natureza das rochas e presença de minerais contendo flúor (FAWELL et al., 2006). Ainda podem ser oriundos de fontes antrópicas, visto que o flúor inorgânico é usado em diversas indústrias, como para a produção de alumínio, fundente na fabricação de aço e fibra de vidro, produção de fertilizantes fosfatados, tijolos, telhas e cerâmicas (GOSH et al. 2012).

Dado que é um elemento altamente eletronegativo, ele possui uma tendência a ser atraído por íons carregados positivamente, como o  $\text{Ca}^{2+}$  e assim, o seu efeito nos tecidos mineralizados, como ossos e dentes, torna-se significativo clinicamente, causando alterações no desenvolvimento desses tecidos (MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006). O ser humano pode se expor a esse elemento de formas variadas, nas quais incluem-se a água, ar, medicamentos, cosméticos e produtos fluoretados (HIYAMA, 2000), dentre os quais, a água consumida é a maior contribuinte dessa exposição (VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015).

### **3.2.1 Fluoretação da água**

O flúor é necessário em seres humanos para a mineralização dos ossos, formação do esmalte e prevenção de cárie (UPADHYAY; KUMARI, 2013). No Brasil, a Lei nº 6.050 de 24 de maio de 1974 dispõe sobre a fluoretação de água em sistemas de abastecimento quando existir estação de tratamento de água, onde decreta em seu Art. 1º que: “Os projetos destinados à construção ou a ampliação de sistemas públicos de abastecimento de água, onde haja estação de tratamento, devem incluir previsões e planos relativos à fluoretação da água, de acordo com os requisitos e para os fins estabelecidos no regulamento desta Lei” (BRASIL, 1974).

A fluoretação de águas para o consumo humano é considerada uma medida preventiva eficaz, por reduzir a prevalência de cárie em 50 a 65% em populações que consomem água fluoretada continuamente desde o nascimento. Além disso, ressalta-se que o uso desse método é indicado por possuir baixo custo per capita (FUNASA, 2012). O processo consiste na adição controlada de compostos que contenham íons fluoreto em sua composição, no Brasil, a Portaria nº 635/Bsb de 26 de dezembro de 1975 indica que se utilize produtos, como o fluoreto de cálcio (fluorita) em pó, fluossilicato de sódio em pó ou cristais finos, fluoreto de sódio em pó ou cristal e ácido fluossilícico na forma líquida (MINISTÉRIO DO ESTADO DA SAÚDE, 1975).

Entretanto, esse procedimento deve ser monitorado, pois além de ter efeitos benéficos à saúde, o flúor também pode ser prejudicial, sua ação varia diretamente com os níveis de concentração presentes na água potável (MURRAY, 1973; MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2005).

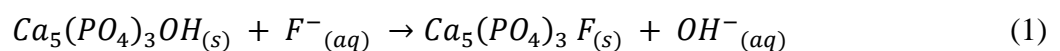
### 3.2.2 Fluorose dentária

A fluorose dentária é um caso de saúde pública e estético (GOSH et al., 2012), causado pela exposição a concentrações altas de íons fluoreto e a frequência de sua ingestão (CHOUBISA, 2001). Seu principal sintoma é a descoloração dos dentes, podendo mudá-los da cor branca ou marrom-amarelado para preto, a qual pode ocorrer em pontos ou listras invariavelmente na orientação horizontal, ou pela adição de novas camadas no esmalte dentário durante seu desenvolvimento (GOSH et al., 2012). Contudo ressalta-se que os íons de fluoreto podem ser mobilizados no organismo após a exposição ser reduzida ou cessada (WHO, 2011).

Os dentes são compostos por esmalte, e este é um tecido acelular composto de 80 a 90% de cristais de hidroxiapatite,  $(Ca_5(PO_4)_3OH)_{(s)}$ . Na hidroxiapatite, o íon hidroxila encontra-se rodeado por um triângulo de íons de cálcio que também é rodeado por íons fosfato, os quais são ainda rodeados por íons de cálcio (ROBINSON et al., 2000 apud RIBEIRO, 2014).

De acordo com Robinson et al. (2000 apud RIBEIRO, 2014), acredita-se que a incorporação do fluoreto ocorre quando o mesmo ocupa os espaços vazios dos íons hidroxila ou até mesmo, substituindo-os na estrutura cristalina. A elevada densidade de carga no íon fluoreto e sua simetria, favorecem o maior ajuste do fluoreto no triângulo central de  $Ca^{2+}$  o que diminui a energia da rede e estabiliza a estrutura.

Desta maneira, a ligação do fluoreto com o cálcio resulta na hipomineralização, a qual causa a retenção de proteínas do esmalte na fase inicial da calcificação, além disso com a alta concentração de fluoretos ocorre a inibição das enzimas proteolíticas encarregadas de reabsorvê-las a matriz do esmalte (CURY, 2001). Esse processo forma a fluorapatite, como pode ser visto na equação (1):



Em determinadas regiões, porém de forma menos usual, é possível encontrar casos de fluorose esquelética. Segundo Peckham e Awofeso (2014), onde as concentrações de fluoretos na água são superiores a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , ou entre trabalhadores expostos ao fluoreto nas indústrias de alumínio e fertilizantes, a fluorose esquelética e óssea tem prevalência de 20% e ocorrem pelo

acúmulo progressivo de fluoreto nos ossos ao longo do tempo. Nesses casos, os ligamentos, tendões e inserções musculares apresentam sinais de calcificação, gerando dor e complicações, como artrite, radiculopatia, mielopatia e fraturas ósseas. Ademais, exposição a altos teores de fluoreto também podem causar efeitos adversos que incluem câncer, distúrbios digestivos e nervosos, baixos níveis de hemoglobina, problemas urinários e respiratórios (FAWELL, et al., 2006; MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006)

### 3.2.2.1 Ocorrência no Brasil

Segundo Sari et al. (2004), o Brasil iniciou seus estudos sobre a prevalência de fluorose dentária no início da década de 70, período em que a fluoretação artificial das águas de abastecimento público foi introduzida no país. Nessa época, as pesquisas restringiam-se essencialmente em alertar os órgãos públicos acerca da necessidade de monitorar os teores de fluoreto nas águas consumidas pelas populações, inclusive em locais abastecidos por fontes e poços onde já haviam focos da doença.

Os mesmos autores em seu trabalho realizaram uma análise dos artigos científicos e dissertações de mestrado publicados no Brasil, a fim de efetuar um levantamento epidemiológico sobre fluorose dentária. Nesse estudo concluíram que considerando os percentuais finais de ocorrência evidencia-se que há uma alta variação na distribuição da doença entre as populações, visto que se nota que é possível encontrar cidades com ausência total de casos e outras onde há prevalência muito alta com índices de 97,6% da população atingida, tais valores devem-se tanto a concentração natural de íons fluoreto, bem como a fluoretação artificial (SARI et al., 2004).

Constata-se que o predomínio de fluorose dentária no Brasil da década de 80 até o ano de 2001 encontra-se na faixa de 20 a 30%, percentual que segue aumentando conforme os dados dos quatro últimos anos da análise. Entretanto, os autores destacam que a fluorose dentária ainda não representa um problema de saúde pública para a população brasileira porque há prevalência dos estágios mais leves de severidade, entretanto os índices de íons fluoreto presentes nas águas e os casos de fluorose dentária devem ser monitorados e avaliados (SARI et al., 2004).

### 3.3 REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO PRESENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O Quadro 1 é adaptado dos autores Edmunds e Smedley (2013), o mesmo tem por intuito exemplificar de forma resumida os principais métodos de remediação de águas subterrâneas que possuem alto teor de fluoreto. Segundo Edmunds e Smedley (2013), a maioria dos métodos para remoção dos íons fluoreto são de baixa tecnologia e dependem dos processos de precipitação, floculação, adsorção e/ou troca iônica.

Quadro 1 - Métodos para remoção de íons fluoreto

continua

<b>Método de remoção</b>	<b>Concentração</b>	<b>Faixa de pH</b>	<b>Custo</b>
<b>Precipitação/Coagulação</b>			
Sulfato de alumínio	150 mg (mg F <sup>-</sup> ) <sup>-1</sup>	Não especificado	Médio a alto
Cal	30 mg (mg F <sup>-</sup> ) <sup>-1</sup>	Não especificado	Médio a alto
Nalgonda	150 mg sulfato de alumínio + 7 mg de cal	Não especificado, porém ótimo em 6,5	Médio a alto
Gipsita + fluorita	5 mg gipsita + < 2 mg fluorita (mg F <sup>-</sup> ) <sup>-1</sup>	Não especificado	Baixo a médio
Cloreto de cálcio	3 mg CaCl <sub>2</sub>	6,5- 8,0	Médio a alto
<b>Adsorção/Troca iônica</b>			
Carvão ativado	Variável	<3	Alto
Carvão vegetal	300 mg F kg <sup>-1</sup>	7	Baixo a médio
Zeólita	100 mg F kg <sup>-1</sup>	Não especificado	Alto
Alumina ativada	1200 g F m <sup>-3</sup>	5,5	Médio



<b>Método de remoção</b>	<b>Concentração</b>	<b>Faixa de pH</b>	<b>Custo</b>
<b>Adsorção/Troca iônica</b>			
Osso	900 g F m <sup>-3</sup>	>7	Baixo
Carvão de osso	1000 g F m <sup>-3</sup>	>7	Baixo
<b>Outros</b>			
Eletrodialise	Alta	Não especificado	Muito alto
Osmose inversa/nanofiltração	Alta	Não especificado	Muito alto

Fonte: Adaptado Edmunds e Smedley (2013).

Os processos baseados em troca iônica, eletrodialise e membranas são eficientes e capazes de remover o fluoreto, atingindo concentrações adequadas, contudo eles são métodos que possuem elevado custo, além de requererem uma regeneração frequente e limpeza das camadas (FAN; PARKER; SMITH, 2003; HALLA et al., 2015). Já a adsorção é considerada a opção mais viável para a desfluoretação por sua economia, simplicidade de design, capacidade de adsorção, potencial para reutilização, número de ciclos úteis e possibilidades de regeneração. Além disso, é um método muito aplicado em grande escala por estações de tratamento de água por operar em altas taxas de fluxo, produzir alta qualidade de água sem a geração de lodo (JAGTAP et al., 2012).

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária que consiste em separar os materiais de uma mistura através de sua afinidade por alguns dos componentes da mesma. Esses componentes migram da mistura (fluida) para a superfície do material adsorvente (sólido) (MATOS, 2015). Desta forma, torna-se relevante exemplificar que a espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, já a superfície sólida onde o adsorvato fica retido chama-se adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Nascimento et al. (2020), a adsorção pode ser classificada, pela natureza das forças envolvidas no processo, em dois tipos, sendo estes física ou química. A adsorção física, fisissorção, é aquela onde a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, já a química, quimissorção, apresenta ligações químicas mais fortes por serem oriundas de novas ligações resultantes da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.

O fator determinante para o processo de adsorção é a escolha adequada do adsorvente, para isso deve-se considerar a capacidade de adsorção, resistência mecânica e inércia química do adsorvente, como também a sua disponibilidade e custo (MACHADO, 2012). Os materiais adsorventes são na verdade os materiais da interface na qual ocorre o acúmulo de substâncias, os mais utilizados são a alumina ativada, as argilas, a bauxita ativada, o carvão ativado, o gel de sílica, as pastilhas deliquescentes, a peneira molecular e as resinas (MATOS, 2015). Visto que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for essa superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção, por isso, os adsorventes selecionados são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

### **3.4.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção**

Além da escolha adequada de um adsorvente é essencial que se realize a análise dos fatores que influenciam no processo de adsorção, pois este é uma combinação entre as forças envolvidas na adsorção física e química o que o torna mais suscetível a dependência das condições do meio. Sendo assim, os agentes de maior relevância são a área superficial, propriedades do adsorvente, a temperatura do sistema, natureza do solvente, o pH do meio e as condições operacionais (COONEY, 1999). Um detalhamento destes fatores é mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Fatores que influenciam no processo de adsorção

<b>Fator</b>	<b>Influência</b>
Área superficial	A intensidade do processo de adsorção é proporcional à área superficial específica. Assim, as partículas maiores têm resistência menor à difusão e disponibilizam menor superfície para o processo (SEKAR et al., 2004).
Propriedades do adsorvente	A natureza físico-química do adsorvente é determinante, visto que a capacidade e taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico dos poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).
Propriedades do adsorvato	A velocidade adsortiva é dependente do transporte intrapartícula, por isso o tamanho da partícula influencia no processo de adsorção. Outro fator é a polaridade do adsorvato (DOMINGUES, 2005).
Temperatura	A temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção, bem como pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, alterando assim a mudança na capacidade de adsorção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).
pH	O pH determina o grau de distribuição das espécies químicas, podendo ter intensidade maior ou menor dependendo do adsorvente usado, pois as cargas da superfície dele depende de suas características e composição (APEEL; MA; RHUEL, 2003).
Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )	Determina a tendência de uma superfície de se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, sendo também o valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Dessa forma, para valores de pH inferiores ao $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, já para valores de pH superiores ao $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003)

Fonte: Adaptado Nascimento et al. (2020).

A concentração inicial de adsorvato também é um fator importante, considerando que o aumento de concentração inicial disponibiliza uma maior quantidade do adsorvato para os sítios ativos do adsorvente, entretanto enfatiza-se que quando os sítios ativos do adsorvente forem saturados, a porcentagem de remoção irá diminuir (CARDOSO, 2012). Bem como, a quantidade de adsorvente no meio também é um aspecto relevante, já que o aumento da quantidade de adsorvente pode resultar em uma maior remoção de adsorvato por causa da maior área superficial e disponibilidade de mais sítios de adsorção, contudo é essencial definir a concentração ideal dele no meio porque a partir dela não haverá nenhum aumento significativo na adsorção (YADAV et al., 2018). Yadav et al. (2018), aborda ainda que o tempo de contato é decisivo no processo, porque a adsorção aumenta ao longo do tempo até que o estado de equilíbrio seja alcançado e a maior taxa de adsorção se dá nos minutos iniciais por se ter mais sítios ativos disponíveis.

### 3.4.2 Alumina ativada

A alumina ativada é um material que pode ser obtido por diferentes vias de processo, uma delas usa como matéria-prima o nitrato de alumínio, já a outra utiliza a micropelotização mecânica com o hidróxido de alumínio e a bauxita. Os materiais obtidos são constituídos, normalmente, por óxido de alumínio, em ambas as vias recebem tratamentos térmicos, resultando nos produtos com propriedades adsorventes, as quais são resultantes da porosidade do material obtido, garantindo grande superfície de contato (MATOS, 2015). A superfície dela é de natureza anfotérica e pode ser formada por  $AlOH_2^+$ ,  $AlOH$  e  $AlO^-$  (KARUNANITHI; AGARWAI; QANUNGO, 2019).

A qual pode ser utilizada tanto para adsorver a umidade em sistemas de secagem, ou ainda em filtros para adsorver substâncias como arsênio, fluoreto, selênio e hidrocarbonetos. No caso do uso em filtros de fluoreto, pode-se colocá-la, por exemplo, em contato com solução de hidróxido de sódio (MATOS, 2015). Sendo o adsorvente mais extensivamente estudado para a remoção de íons fluoreto de água potável, principalmente por apresentar alta afinidade e seletividade ao fluoreto (JAGTAP et al., 2012). Apesar do mecanismo pelo qual os íons fluoreto são adsorvidos na superfície da alumina ativada não ter uma definição totalmente clara, acredita-se que seja por meio da troca iônica com os grupos hidroxilas presentes na superfície material adsorvente, como pode ser observado nas equações 2 e 3 (MILLAR et al., 2017).





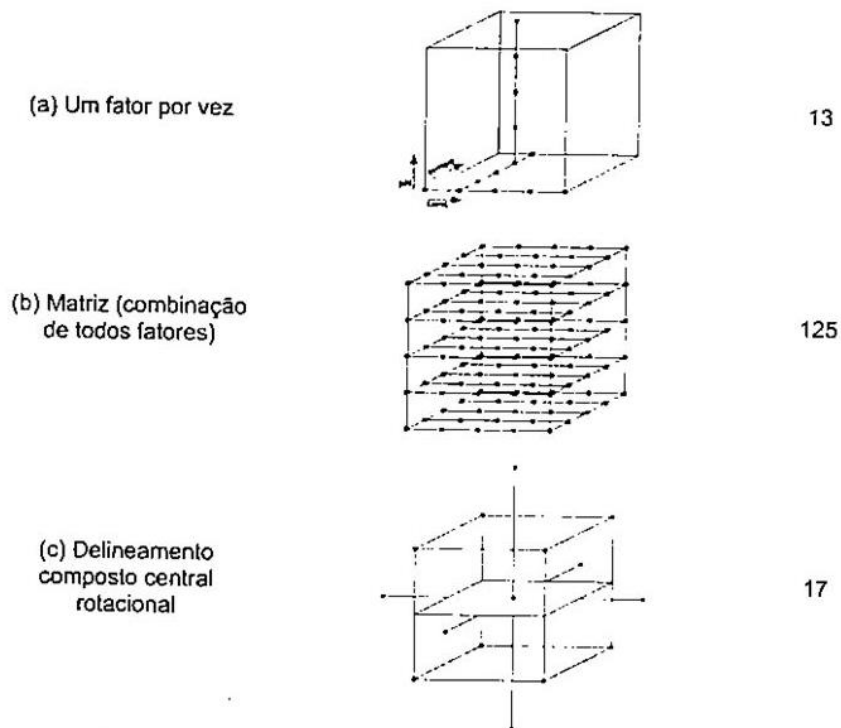
### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos são, de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), uma ferramenta elementar para pesquisadores que desejam extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um mínimo de experimentos e assim, reduzindo o tempo e os custos empregados no processo. Além disso, Rodrigues e Iemma (2014) ressaltam que com eles é possível analisar mais de um fator simultaneamente e otimizar mais de uma resposta, bem como calcular e avaliar o erro experimental.

Desta maneira, torna-se imprescindível realizar o planejamento consciente dos experimentos, visto que a partir dele que será possível determinar e quantificar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas e para que os resultados obtidos sejam confiáveis e baseados em análises estatísticas consistentes e, obtidos através da formulação de produtos dentro das especificações desejadas. Em vista disso, desenvolveram-se os experimentos delineados em esquemas fatoriais, os quais envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Nesse contexto insere-se o planejamento por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), demonstrado na Figura 1 (c), o qual é considerado um delineamento ótimo por requerer poucos ensaios, necessitar de um menor número de tratamentos em relação aos fatoriais completos e poder ser realizado sequencialmente a fim de alcançar a otimização do sistema (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2001). Ele é constituído por três partes: fatorial, axial e central, sendo que para k fatores, os níveis codificados serão combinados (MENDONÇA, 2012).

Figura 1 – Possibilidades de conduzir experimentos para 3 variáveis estudadas



Fonte: Adaptado de RODRIGUES; IEMMA (2014).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

#### 4.1.1 Materiais

Para a realização dos ensaios foram necessários os materiais listados abaixo, os quais foram previamente lavados com água destilada e posteriormente, secos em estufa a 40°C:

- a) Béqueres de vidro;
- b) Béqueres de polipropileno;
- c) Provetas de vidro graduadas;
- d) Provetas de polipropileno graduadas;
- e) Frascos de Erlenmeyer em polipropileno;
- f) Balão volumétrico de vidro;
- g) Pipetas volumétricas;
- h) Pipetas de Pasteur;

- i) Luvas para procedimento;
- j) Barras magnéticas revestidas para agitação;
- k) Seringas descartáveis;
- l) Filtros de seringa de nylon, diâmetro de 13 mm, poro de  $0,45\mu\text{m}$ , cor branca;
- m) Cápsulas de evaporação em porcelana.

#### **4.1.2 Equipamentos**

Para a realização dos procedimentos experimentais foram necessários os equipamentos listados a seguir:

- a) Cromatógrafo de Íons 930 Compact IC Flex da Metrohm;
- b) Medidor de pH Thermo Scientific Orion A221;
- c) Agitador magnético QUIMIS;
- d) Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi MA095;
- e) Balança Analítica Bel 0,0001g, 210g com Calibração Automática modelo M214AIH;
- f) Espectrofotômetro FITR-Bruker Tenson 27;
- g) Bomba de vácuo multifuncional;
- h) Estufa;
- i) Coluna iônica Metrosep A supp 5-150/4.0.

#### **4.1.3 Reagentes químicos e soluções**

Para a o preparo das soluções foram necessários os reagentes químicos listados a seguir:

- a) Alumina ativada, fornecida pela empresa Celta Brasil;
- b) Ácido clorídrico (HCl) 33% da Synth;
- c) Solução comercial de hidróxido de sódio (NaOH) da Synth de 1N;
- d) Solução tampão de pH 4,0 da Synth;
- e) Solução tampão de pH 7,0 da Synth;
- f) Solução tampão de pH 10,0 da Synth;
- g) Cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) P.A. Êxodo Científica;
- h) Fluoreto de sódio anidro (NaF) da Belga Química;
- i) Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 50% P.A. da Dinâmica Ltda;
- j) Cloreto de sódio cristal (NaCl) P.A ACS da Êxodo Científica.

## 4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Preparo da alumina ativada modificada com peróxido de hidrogênio

A alumina ativada modificada, denominada de alumina ativada hidroxilada (AAH), foi obtida pelo uso de diferentes concentrações de soluções de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), as quais foram de 1%, 5%, 10% e 20%. Sua preparação foi feita através da adição de 500 mL de cada solução de peróxido de hidrogênio em 500 mg de alumina ativada comercial (AA), estas foram colocadas por 18 horas em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi MA095 a uma velocidade de rotação de 150 rpm em uma temperatura de 25°C. Ao final, as soluções foram filtradas utilizando-se uma bomba a vácuo multifuncional, posteriormente as alíquotas sólidas foram colocadas em estufa a uma temperatura de 105 °C por um período de 24 horas, obtendo-se assim diferentes AAHs. Após, foram realizados ensaios de adsorção de íons fluoreto em condições fixas e previamente definidas utilizando as diferentes amostras de AAHs, a fim de avaliar a capacidade de adsorção de cada material e a eficiência de remoção de íons fluoreto, possibilitando definir a AAH com maior qualidade.

#### 4.2.1.1 Estudo para a escolha da melhor condição

Estudos de adsorção com os 4 materiais produzidos foram realizados a fim de avaliar a capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ) (equação 4) e a eficiência de remoção de íons fluoreto (%) (equação 5) de cada um. Com o intuito de comparar os resultados obtidos, o mesmo foi feito com uma amostra de alumina ativada não modificada. Totalizando 5 ensaios preliminares de adsorção. De cada um dos materiais produzidos foi adicionado 0,25 g em 50 mL de uma solução sintética de fluoreto, sendo que esta foi preparada com água destilada e fluoreto de sódio, onde a concentração inicial era de, aproximadamente,  $5\ mg\ F^{-1}\ L^{-1}$  e o pH 5,0.

$$q_e = V \frac{C_0 - C_e}{m} \quad (4)$$

$$Remoção\ (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (5)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção do material ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial de íons fluoreto ( $mg\ L^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração final de íons fluoreto ( $mg\ L^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente (g).



Após, os frascos de Erlenmeyer em polipropileno com a solução de íons de fluoreto e os materiais adsorventes foram colocados por um período de 1 hora em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi MA095 sob agitação constante de 150 rpm e temperatura ambiente (25°C). As amostras resultantes foram filtradas com filtros de seringa de nylon, diâmetro de 13 mm, poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . A concentração final de íons fluoreto na solução foi determinada por cromatografia iônica com o uso do equipamento 930 Compact IC Flex da Metrohm e coluna iônica Metrosep A supp 5-150/4.0. Os parâmetros fixos dos ensaios preliminares de adsorção estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção

Parâmetros de Adsorção	Medida
Agitação	150 rpm
Tempo	60 minutos
Temperatura	25 °C
Massa de AA	0,25 g
Volume de solução de F <sup>-</sup>	0,05 L
pH	5,0
Concentração de íons fluoreto na solução aquosa	4,84 mg L <sup>-1</sup>

Fonte: Autora (2022).

#### 4.2.2 Caracterização do material adsorvente

Os materiais, alumina ativada sem modificação (AA) e alumina ativada hidroxilada que apresentou o melhor resultado no ensaio preliminar (AAH), foram caracterizados com o uso das metodologias Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>).

A técnica FTIR com uso do Espectrofotômetro IR Prestige 21 da marca Shimadzu no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , esta será usada para identificar e determinar os compostos relacionados a grupos funcionais na superfície dos materiais. E por último, a análise de Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>) das amostras foi determinado pelo método dos 11 pontos.

A realização do método dos 11 pontos consistiu em preparar uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de fluoreto de sódio (NaF) e em 12 frascos de Erlenmeyer, foram adicionados 20 mL desta

solução juntamente com 20 mg dos materiais adsorventes, neste caso a alumina ativa (AA) e a alumina ativada modificada por uma solução de 1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (AAH). As soluções contidas nos frascos foram ajustadas em diferentes condições de pH, variando de 1,0 a 12,0, esse ajuste foi realizado com as soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (NETTO et al., 2019).

Após isso, os frascos foram colocados em Banho Maria Metabólico com Agitação Orbital tipo Dubnoff Marconi MA095 sob agitação constante de 150 rpm e temperatura ambiente (25°C), por 24 horas, medindo-se posteriormente o pH final das soluções (NETTO et al., 2019). A partir do pH inicial e final foi plotado um gráfico, o qual possibilitou a obtenção do Ponto de Carga Zero (PCZ), sendo esse encontrado na faixa em que se observou o efeito tampão, isto é onde houve nula ou pouca variação de pH. Desta maneira, foi efetuada uma média aritmética dos valores finais constantes de pH final para determinação do PCZ (FREITAS; CÂMARA; MARTINS, 2015).

### **4.2.3 Ensaios de adsorção em batelada**

#### **4.2.3.1 Efeito do pH e da dosagem do adsorvente**

A avaliação da influência da variação do pH e da dosagem de alumina ativada hidroxilada (g L<sup>-1</sup>) durante o processo de adsorção foi realizado com o uso da metodologia de planejamento de experimentos do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o qual utiliza o software Statsoft Statistica 7.0® para a análise dos dados obtidos. O pH variou na faixa de 4 a 10, sendo corrigido através da adição de soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1M e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M e a dosagem de AAH variou na faixa de 1 a 10 g L<sup>-1</sup>. Portanto, foi necessário elaborar uma matriz de planejamento composta pelas duas variáveis independentes, pH e concentração de AAH (g L<sup>-1</sup>), e uma variável dependente, a eficiência de remoção de íons fluoreto (%) (equação 5). Os valores reais foram codificados como mostra a Tabela 2.

Tabela 2- Valores reais e codificados utilizados do DCCR para a produção da AAH

<b>Variáveis independentes</b>	<b>-1,41</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1,41</b>
<b>pH</b>	4,0	4,9	7	9,1	10
<b>Dosagem de Adsorvente (g L<sup>-1</sup>)</b>	1	2,31	5,5	8,69	10

Fonte: Autora (2022).

Em seguida, foi elaborada uma matriz com 11 ensaios que contemplam 4 ensaios fatoriais (1, 2, 3 e 4), 4 ensaios nas condições axiais (5, 6, 7 e 8) e uma triplicata do ponto central (9, 10 e 11), está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz de planejamento experimental

<b>Ensaio</b>	<b>Valores codificados</b>		<b>Valores reais</b>	
	<b>pH</b>	<b>Dosagem do adsorvente</b>	<b>pH</b>	<b>Dosagem de adsorvente (g L<sup>-1</sup>)</b>
1	-1	-1	4,9	2,31
2	1	-1	9,1	2,31
3	-1	1	4,9	8,69
4	1	1	9,1	8,69
5	-1,41	0	4,0	5,50
6	1,41	0	10,0	5,50
7	0	-1,41	7,0	1,00
8	0	1,41	7,0	10,00
9	0	0	7,0	5,50
10	0	0	7,0	5,50
11	0	0	7,0	5,50

Fonte: Autora (2022).

Os experimentos foram desenvolvidos em temperatura ambiente (25 °C), com tempo de contato de 1 hora, agitação de 150 rpm, concentração inicial de íons fluoreto de, aproximadamente, 5 mg L<sup>-1</sup> e volume de solução de 20 mL (Tabela 4). Posteriormente, as amostras foram filtradas com seringa e filtro de nylon, diâmetro de 13 mm, poro de 0,45 µm. Por último, as concentrações de íons fluoreto foram quantificadas por cromatografia iônica.

Tabela 4 – Condições dos ensaios de adsorção

Parâmetros de Adsorção	Medida
Agitação	150 rpm
Tempo	60 minutos
Temperatura	25 °C
Volume de solução de F <sup>-</sup>	0,02 L

Fonte: Autora (2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, serão apresentados e discutidos os resultados da modificação da superfície da alumina ativada através da adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dos ensaios de caracterização dos materiais e, do efeito do pH e dosagem do adsorvente.

### 5.1 ESCOLHA DA MELHOR CONDIÇÃO

A primeira etapa deste trabalho consistiu em modificar as amostras de alumina ativada (AA) com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), produzindo assim diferentes amostras de alumina ativada hidroxilada (AAH). Os resultados de eficiência de remoção dos íons fluoreto de cada material, assim como as suas respectivas capacidades de adsorção estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios preliminares

Material adsorvente	$C_e$ de $F^-$ ( $mg L^{-1}$ )	Eficiência de remoção de $F^-$ (%)	Capacidade de adsorção de $F^-$ ( $mg g^{-1}$ )
AA	3,45	28,72	0,278
AAH 1%	2,85	41,12	0,398
AAH 5%	3,58	26,03	0,252
AAH 10%	3,76	22,31	0,216
AAH 20%	3,97	17,97	0,174

Legenda: AA – Alumina ativada, AAH – Alumina ativada hidroxilada,  $C_e$  – Concentração final  
 Fonte: Autora (2022).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 é possível concluir que o melhor material adsorvente dentre os testados, foi a alumina ativada modificada com solução de 1% de peróxido de hidrogênio, visto que esse atingiu uma eficiência de remoção de íons fluoreto de aproximadamente 41,12% e, uma capacidade de adsorção de 0,398  $mg g^{-1}$ , sendo esses os resultados mais satisfatórios dentre os expostos acima. De acordo com HUANG et al. (2020), esse resultado pode ser explicado pelo fato de o  $H_2O_2$ , em concentrações adequadas, elevar a quantidade de sítios hidroxila na superfície do material, em contrapartida se for acrescido em excesso pode gerar o recobrimento da alumina com moléculas óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), impedindo a substituição do íon hidroxila ( $OH^-$ ) pelo íon fluoreto ( $F^-$ ).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

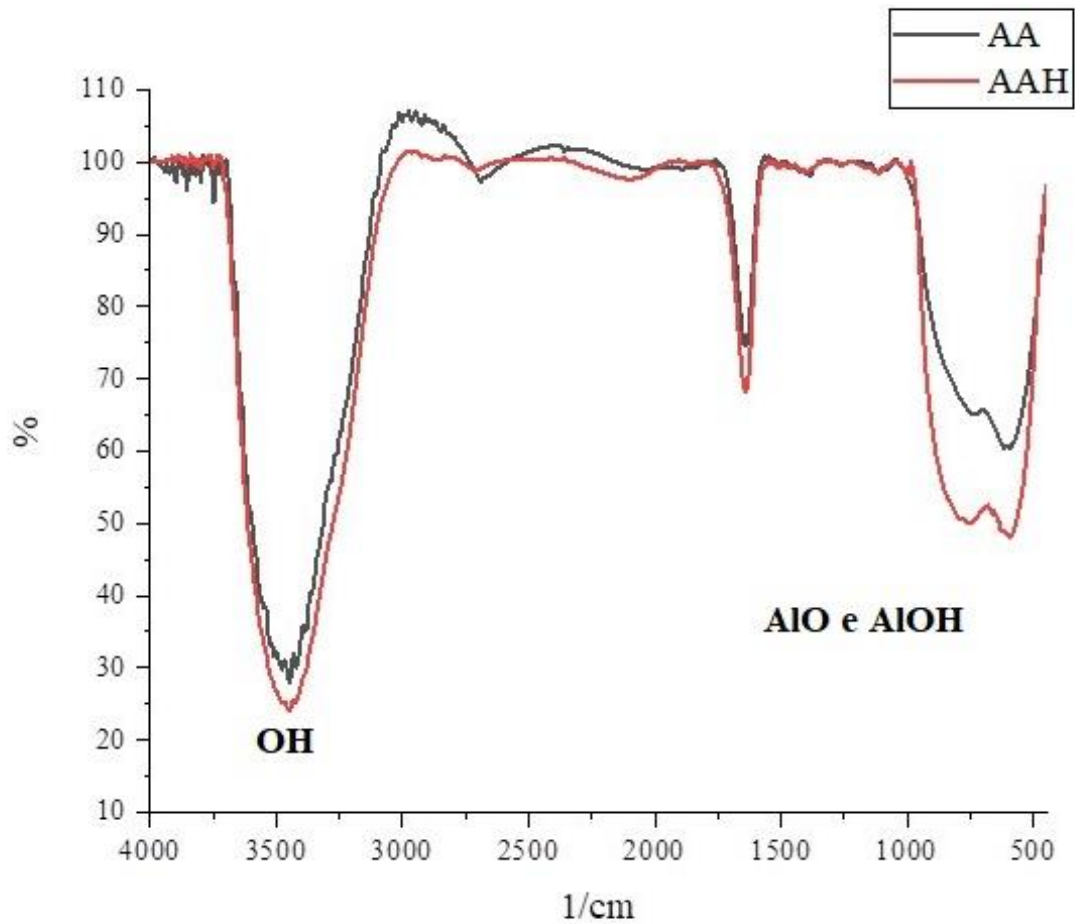
### 5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta o resultado da aplicação da técnica de FTIR, nela é possível identificar e determinar os grupos funcionais presentes na superfície da AA e AAH. No trecho de 3600 a 3400  $cm^{-1}$  caracteriza-se por presença de grupos hidroxila (SAMARGHANDI et al., 2015). O pico presente próximo a 1500  $cm^{-1}$  refere-se ao modo de vibração do grupo Al-O, existente também na região de 1000 a 500  $cm^{-1}$ , pois decorre do modo vibracional da ligação Al-O (SILVA, 2010).

Além disso, o autor Araújo (2016) afirma que as bandas delimitadas entre 900 e 500  $cm^{-1}$  são associadas à deformação angular da ligação Al-O e características do seu estiramento, indicando que o cátion  $Al^{3+}$  mostrou-se hexacoordenado ( $AlO_6$ ) pelos átomos de oxigênio.

Explicando-se assim a ocorrência de maior estiramento da banda entre 1000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  no resultado da análise FTIR para o material modificado (AAH), visto que esse sofreu oxidação, apresentando uma ligação Al-OH e conseqüentemente, uma maior deformação angular.

Figura 2 – Resultado da análise de FTIR da AA e da AAH

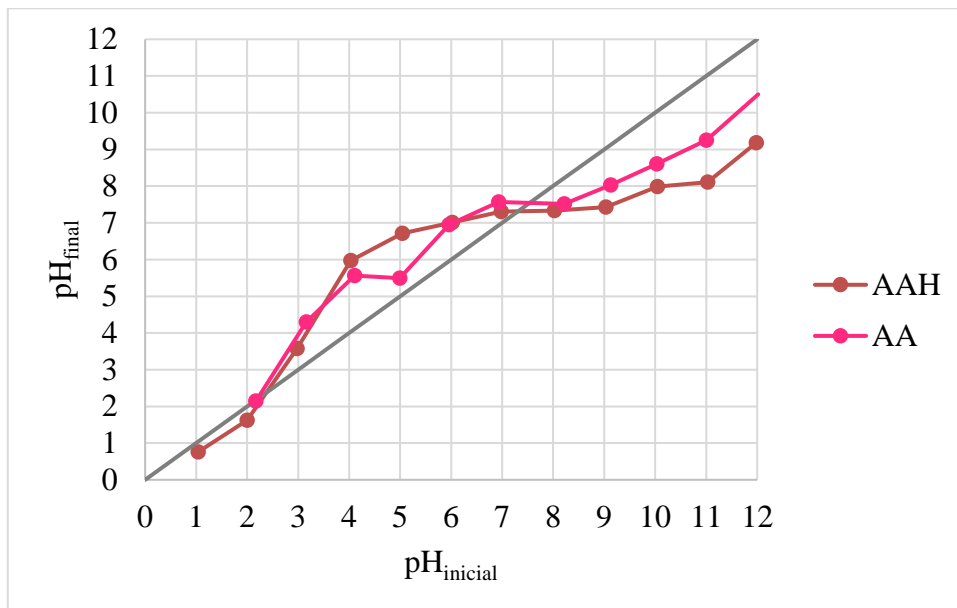


Fonte: Autora (2022).

### 5.2.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) da AA e da AAH foi realizada através do método de 11 pontos, descrito no item 4.2.2 do presente trabalho. Ao final da realização do procedimento com a medição do pH final das soluções, os resultados de pH inicial e pH final foram utilizados para plotar o gráfico da Figura 3.

Figura 3 – Gráfico do pH inicial *versus* pH final para determinação do PCZ



Fonte: Autora (2022).

Posteriormente, a partir do gráfico e dos valores de pH final medidos foi possível determinar o ponto de carga zero, o qual corresponde à média aritmética dos valores pH final que se mantiveram constantes, independentemente do pH inicial. Posto isso, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  da AA é 7,54 e da AAH é 7,31, concluindo-se assim que a alteração da alumina ativada, pela adição de uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não representou uma diferença significativa no valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  quando comparado com a alumina ativada comercial.

### 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

#### 5.3.1 Efeito do pH e da dosagem de adsorvente

O efeito do pH da solução e da dosagem de adsorvente são fatores essenciais nos estudos do processo de adsorção e por esse motivo, eles foram analisados no presente estudo. A Tabela 6 exibe os valores de pH e de dosagem de alumina ativada hidroxilada ( $\text{g L}^{-1}$ ) que foram utilizados em cada ensaio, além da concentração inicial ( $C_0$ ) e a final de íons fluoreto ( $C_e$ ) e, por último a remoção de íons fluoreto (%).

Tabela 6 – Resultados dos ensaios de adsorção

Ensaio	pH		Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )		C <sub>0</sub> F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> F <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção de íons fluoreto (%)
	Codificado	Real	Codificado	Real			
1	-1	4,9	-1	2,31	4,99	4,15	16,83
2	1	9,1	-1	2,31	4,47	4,24	5,15
3	-1	4,9	1	8,69	4,99	2,26	54,71
4	1	9,1	1	8,69	4,47	2,63	41,16
5	-1,41	4,0	0	5,50	5,06	2,92	42,29
6	1,41	10,0	0	5,50	4,83	4,47	7,45
7	0	7,0	-1,41	1,00	4,95	4,74	4,24
8	0	7,0	1,41	10,00	4,95	2,24	54,75
9	0	7,0	0	5,50	4,95	3,06	38,18
10	0	7,0	0	5,50	4,95	3,09	37,58
11	0	7,0	0	5,50	4,95	3,10	37,37

Fonte: Autora (2022).

O modelo matemático para remoção de íons fluoreto foi desenvolvido a partir da matriz de planejamento experimental (Tabela 3) e, dos resultados de remoção dos íons fluoreto de cada ensaio (Tabela 6) através do software Statsoft Statistica 7.0<sup>®</sup>. Com base nele, os efeitos das variáveis independentes envolvidas no processo de adsorção foram avaliados (Tabela 7).

A avaliação consistiu primeiramente na identificação dos parâmetros significativos com base no intervalo de confiança definido, cujo valor foi de 95%, sendo assim os parâmetros significativos foram os com p-valor menor que 5% ( $p < 0,05$ ). Após isso, determinou-se os coeficientes de regressão (Tabela 8) para este estudo. Em ambos, considerou-se os efeitos lineares (L) e quadráticos (Q).



Tabela 7 – Avaliação dos efeitos das variáveis independentes por teste de hipóteses

Fator	Efeito	Erro padrão	t (5)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					L. inferior	L. superior
Média	37,70	2,38	15,86	0,000018	31,59	43,81
(1) pH (L)	-18,64	2,92	-6,39	0,001386	-26,14	-11,15
pH (Q)	-11,73	3,48	-3,37	0,019883	-20,67	-2,78
(2) Dosagem de AAH						
(L)	36,38	2,92	12,48	0,000059	28,89	43,88
Dosagem de AAH (Q)	-7,08	3,48	-2,03	0,097609	-16,02	1,87
pH (L) x Dosagem de AAH (L)	-0,93	4,12	-0,23	0,830446	-11,51	9,66

Nota:  $R^2 = 97,67\%$  e  $R^2_{ajustado} = 95,33\%$

Fonte: Autora (2022).

Tabela 8 – Estimativa por ponto, por intervalo e teses de hipóteses para os coeficientes

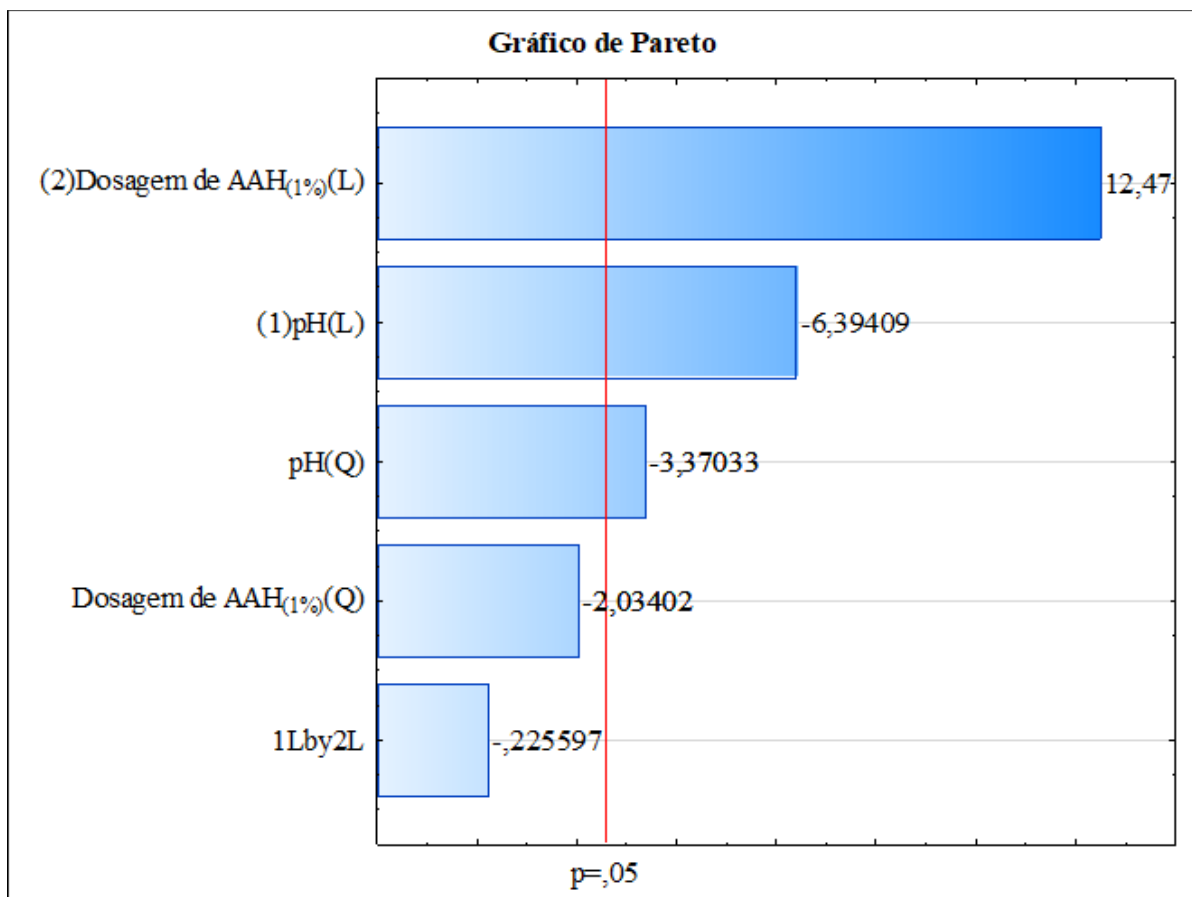
Fator	Coef. de regressão	Erro padrão	t (5)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					L. inferior	L. superior
Média	37,70	2,38	15,86	0,000018	31,59	43,81
(1) pH (L)	-9,32	1,46	-6,39	0,001386	-13,07	-5,57
pH (Q)	-5,86	1,74	-3,37	0,019883	-10,34	-1,39
(2) Dosagem de AAH (L)	18,19	1,46	12,48	0,000059	14,44	21,94
Dosagem de AAH (Q)	-3,54	1,74	-2,03	0,097609	-8,01	0,93
pH (L) x Dosagem de AAH (L)	-0,46	2,06	-0,23	0,830446	-5,76	4,83

Fonte: Autora (2022).

Pode-se observar nas Tabelas 7 e 8 que a interação linear entre pH e dosagem de AAH, assim como o termo quadrático da dosagem de AAH não são significativos para a remoção de

íons fluoreto por possuírem p-valor maior que 5%. Em contrapartida, os termos lineares de pH, de dosagem de AAH e o termo quadrático de pH são variáveis que possuem alta expressividade na remoção de íons fluoreto (p-valor < 0,05). O mesmo pode ser constatado pela análise do Diagrama de Pareto (Figura 4), onde as barras azuis horizontais representam o nível de interferência das variáveis independentes na remoção dos íons fluoreto, de forma decrescente, e a reta vertical vermelha define o p-valor que os distingue como fatores significativos, ou seja, à direita dela.

Figura 4 – Diagrama de Pareto



Fonte: Autora (2022).

Ademais, ao observar o valor do coeficiente de determinação, dado por  $R^2 = 97,67\%$  e do coeficiente de ajuste,  $R^2_{ajustado} = 95,33\%$  (Tabela 7), é possível afirmar que houve uma elevada correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo. O mesmo demonstra-se de forma detalhada na Tabela 9 e Figura 5, nas quais encontram-se as eficiências de remoção dos íons fluoreto (%) para ambos os valores, validando-

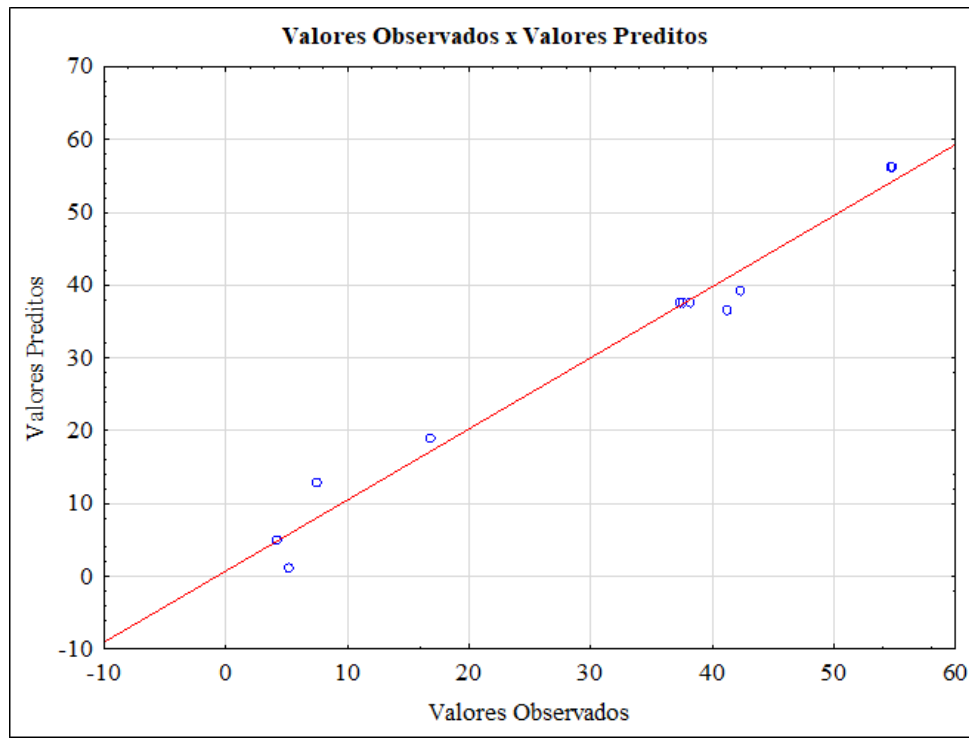
se a excelente concordância entre eles, inclusive pela diferença baixa entre os valores de eficiência de remoção de íons fluoreto, como pode ser visto na quarta coluna da Tabela 9.

Tabela 9 – Valores observados experimentalmente e valores preditos pelo modelo

Ensaio	% - valores experimentais	% - valores preditos pelo modelo	Resíduos
1	16,83	18,96	-2,131
2	5,15	1,25	3,897
3	54,71	56,28	-1,569
4	41,16	36,70	4,459
5	42,29	39,19	3,104
6	7,45	12,90	-5,446
7	4,24	5,01	-0,772
8	54,75	56,32	-1,570
9	38,18	37,70	0,481
10	37,58	37,70	-0,125
11	37,37	37,70	-0,327

Fonte: Autora (2022).

Figura 5 – Gráfico dos valores observados experimentalmente *versus* Valores preditos pelo modelo



Fonte: Autora (2022).

Os coeficientes de regressão das variáveis independentes, calculados na Tabela 8, permitem que um modelo que descreve a remoção de íons fluoreto com uso do adsorvente AAH seja gerado, como demonstrado nas equações 6 e 7. O modelo inclui as variáveis significativas, assim como as não significativas do processo.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ij} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (6)$$

Onde Y é a respostas prevista,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{ii}$  e  $X_i$ ,  $X_j$  são os termos de deslocamento, efeito linear, interação de primeira ordem, efeito quadrático e variáveis independentes constantes do modelo matemático.

$$\text{Remoção de íons fluoreto (\%)} = 37,701 - 9,322 X_1 - 5,864 X_1^2 + 18,192 X_2 - 3,539 X_2^2 - 0,464 X_1 X_2 \quad (7)$$

Onde as variáveis  $X_1$  e  $X_2$  correspondem aos valores codificados de pH e dosagem de AAH na adsorção de íons fluoreto, respectivamente. O modelo apenas é considerado válido após ser submetido à análise de variância (ANOVA), sendo que estes resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA)

Fator	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrados médios	Valores de F	p-valor
(1) pH (L)	693,19	1	693,19	40,88	0,001386
pH (Q)	192,59	1	192,59	11,36	0,019883
(2) Dosagem de AAH					
(L)	2639,81	1	2639,81	155,70	0,000059
Dosagem de AAH (Q)	70,15	1	70,15	4,14	0,097609
pH (L) x Dosagem de AAH (L)	0,86	1	0,86	0,05	0,830446
Resíduos	84,78	5	16,96		
Total	3631,74	10			

Fonte: Autora (2022).

Com base na ANOVA é possível realizar o teste F, no qual determina-se o valor de  $F_{\text{calculado}}$  e o compara com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (Tabela 11). Ressaltando-se que o modelo matemático proposto apenas é validado se  $F_{\text{calculado}}$  for maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ . Para o teste considerou-se o intervalo de confiança de 95%, 5 graus de liberdade de regressão e 5 graus de liberdade de resíduo, obtendo-se o  $F_{\text{tabelado}}$  igual a 5,050 e o  $F_{\text{calculado}}$  cerca de 8,3 vezes maior.

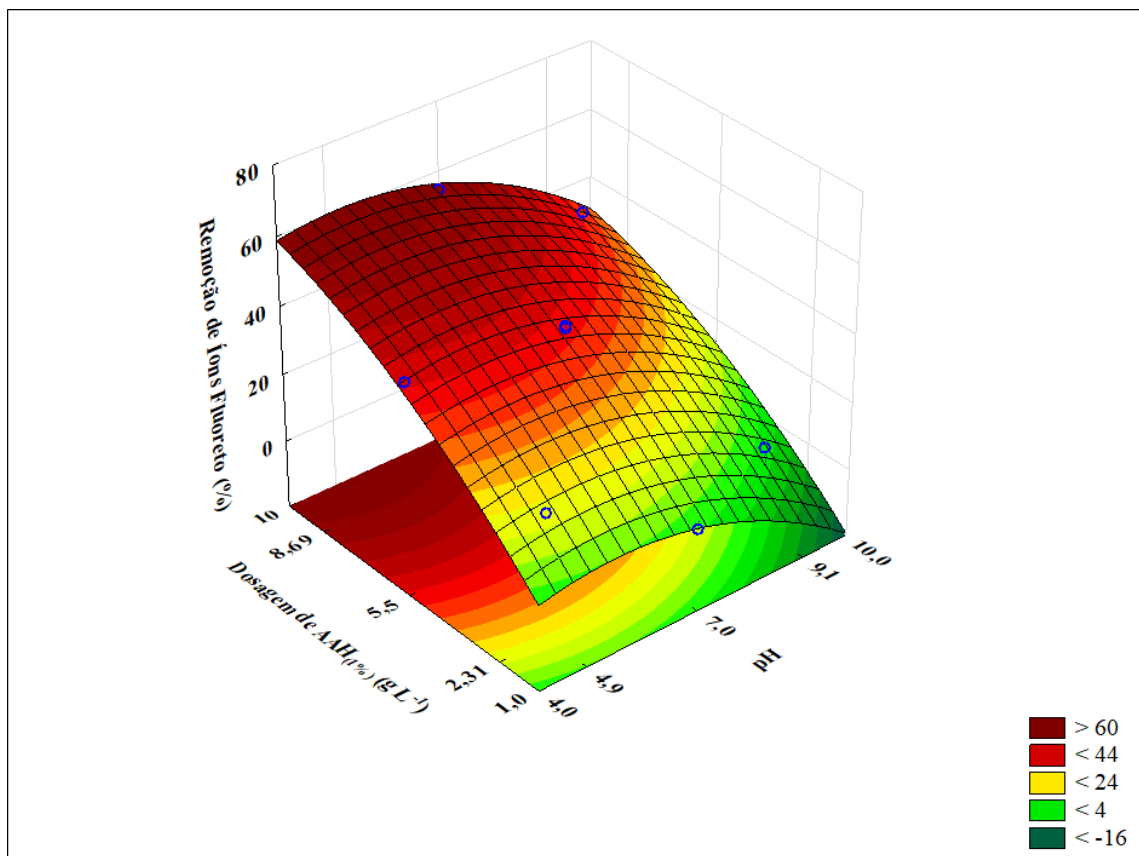
Com isso, valida-se o modelo apresentado. Contudo salienta-se que ele apenas é apropriado para determinar a eficiência de remoção de íons fluoreto usando a AAH quando as condições iniciais, ou seja, os valores de pH e de dosagem de adsorvente (AAH), estiverem dentro dos intervalos e condições dos ensaios de adsorção adotados e descritos nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 11 – Valores de  $F_{\text{tabelado}}$  e  $F_{\text{calculado}}$ 

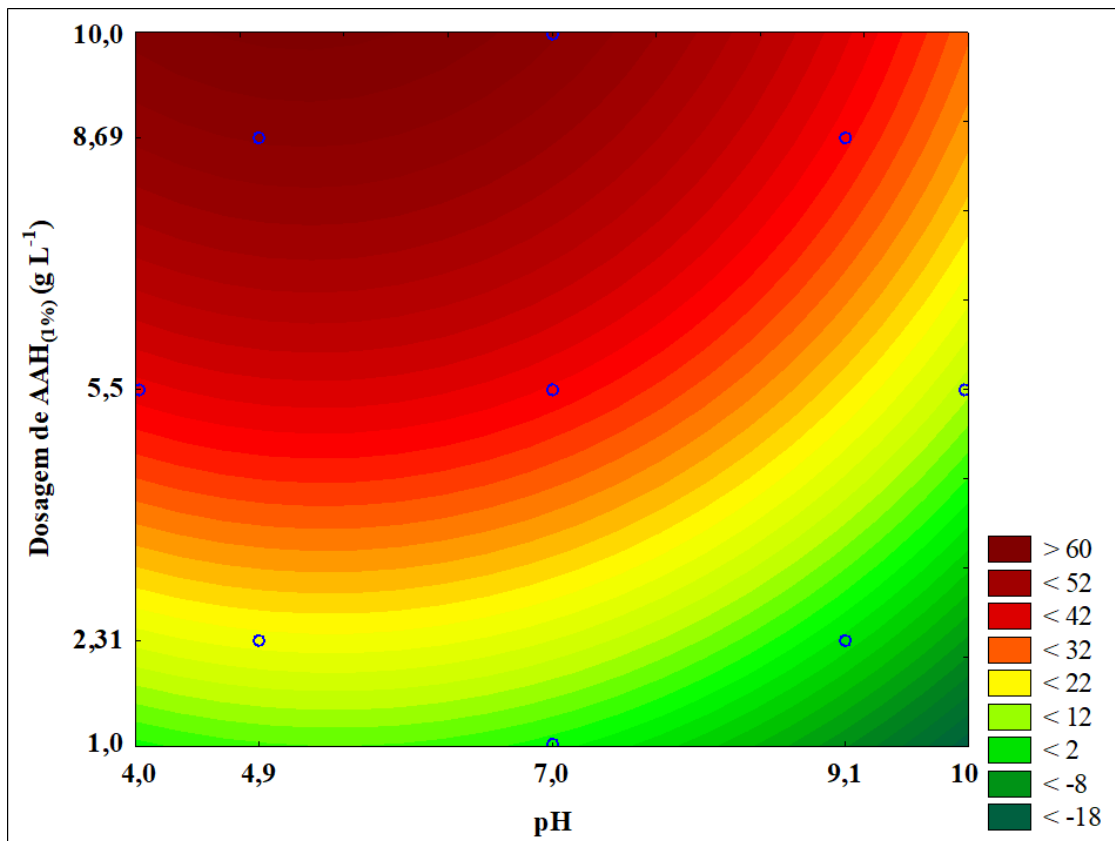
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	p-valor	F tabelado
Regressão	3546,966	5	709,39			
Resíduos	84,775	5	16,95	41,840	<0,05	5,050
Total	3631,741	10				

Fonte: Autora (2022).

Com a finalidade de contribuir para os resultados apresentados anteriormente, foram geradas superfícies de resposta (Figuras 6 e 7), as quais ilustram graficamente a avaliação dos efeitos do pH e da dosagem de AAH na adsorção de íons fluoreto. Pode-se observar por meio delas que a variação do pH do meio de adsorção e a dosagem de adsorvente causam efeito na eficiência de remoção de íons fluoreto.

Figura 6 – Superfície de resposta (3D) do DCCR 2<sup>2</sup>

Fonte: Autora (2022).

Figura 7 – Superfície de resposta (2D) do DCCR 2<sup>2</sup>

Fonte: Autora (2022).

A partir da análise das superfícies de resposta é possível constatar que quanto maior a dosagem de AAH, maior será a eficiência de remoção de íons fluoreto. Esse fato explica-se pelo aumento da dosagem de adsorvente resultar em um aumento na disponibilidade de sítios de adsorção e assim, conseqüentemente, uma maior adsorção de íons fluoreto.

Contudo, ao observar a Figura 7 percebe-se que não é necessário a utilização de uma dosagem de adsorvente superior a  $9 \text{ g L}^{-1}$  para que ocorra uma elevada eficiência de remoção. Visto que a dosagem de  $8,69 \text{ g L}^{-1}$  de AAH propicia uma elevada eficiência de adsorção ( $>52\%$ ) em uma ampla faixa de pH (4,0 a 7,0). Assim, foi definido que a melhor dosagem de AAH é de  $8,69 \text{ g L}^{-1}$ . Além disso, constatou-se que a partir do pH igual a 7,3 a remoção de íons fluoreto tende a ser gradativamente menor, isso pode ser explicado pelo fato de a partir desse valor o pH ser maior que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  o que representa que a superfície estará carregada negativamente e a adsorção de ânions será desfavorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A superfície da alumina ativada foi efetivamente modificada através da adição de peróxido de hidrogênio. Através do estudo das condições para obtenção desse material com melhor desempenho na remoção de íons fluoreto, por meio do processo de adsorção, definiu-se os seguintes parâmetros: solução de 1% de peróxido de hidrogênio, 500 mg de AA, 500 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 18 horas de tempo de contato, 150 rpm de agitação e temperatura de 25°C.

Enfatizando-se que após a modificação da AA, pela adição de uma solução de 1% de peróxido de hidrogênio, obteve-se uma remoção de íons fluoreto igual a 41,12%, sendo essa aproximadamente 1,43 vezes maior que a eficiência de adsorção da AA sem modificação (28,72%). Entretanto, elucida-se que quando se utiliza outras concentrações de solução de peróxido de hidrogênio não se obtêm remoção de íons fluoreto superiores ao uso de AA.

Com relação a caracterização do material, ao analisar o Ponto de Carga Zero do mesmo antes e após a modificação, foi possível notar que não há diferença significativa no pH<sub>PCZ</sub> de ambos, sendo que o pH<sub>PCZ</sub> da AAH é de 7,31, dessa maneira conclui-se que quando o pH da solução estiver abaixo desse valor, a eficiência de remoção será maior, visto que a superfície do material estará carregada positivamente o que eleva a atração eletrostática de ânions, como é o caso do íon fluoreto (F<sup>-</sup>). O mesmo é confirmado pelas melhores condições experimentais definidas por meio do planejamento experimental. Na análise de FTIR, verificou-se que os materiais possuem bandas similares, apresentando distinção na intensidade do estiramento entre da ligação Al-O e Al-OH, confirmando a oxidação do material.

Por último, após a aplicação do planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional com o uso do software Statsoft Statistica 7.0<sup>®</sup> nos estudos de adsorção em batelada foi possível definir o valor de pH e a dosagem de AAH em que se obtêm a melhor eficiência de remoção de íons de fluoreto. Desta forma, a utilização de 8,69 g L<sup>-1</sup> de AAH em uma faixa de pH de 4,0 a 7,0 permite tal condição (>52%), provando que a modificação da alumina ativada com adição de uma solução de 1% de peróxido de hidrogênio permite que a mesma dosagem de adsorvente, pode ser aplicada em uma ampla faixa de pH para obter uma elevada eficiência de desfluoretação.



## **7 TRABALHOS FUTUROS**

A partir dos resultados obtidos após esse trabalho, conclui-se que é possível dar continuidade aos estudos:

- Estudo da cinética de adsorção;
- Estudo do equilíbrio de adsorção;
- Estudo do potencial de reutilização do material.

## REFERÊNCIAS

- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, 113 v., 77-93 p., 2003.
- ARAÚJO, N. K. C. DE. **Estudo da eficiência dos adsorventes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. **Bookman**. São Paulo, 2010.
- BRASIL. Lei nº 2.914, 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. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011.
- BRASIL. Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974. Dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento quando existir estação de tratamento. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 maio 1974. Art. 1º.
- BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 8 jan. 1997.
- BRASIL. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 4 maio de 2021.
- CARDOSO, N.F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.
- CHOUBISA, S. L. Endemic fluorosis in southern Rajasthan. **Fluoride Research Report**. India, 34 v., 1 n., 61-70 p. 2001.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- CURY, J. A. **Uso do flúor e controle da cárie como doença**. In: Baratieri LN et al. Odontologia restauradora – fundamentos e possibilidades. São Paulo: Santos, 31-68 p., 2001.
- DHAWANE, S. H. et al. **Insight into Optimizations, Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina**. *Sine loco*, 37 v., 2 n., 2018.

- DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretroides em águas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.
- DUARTE, M. E. Os fluoretos na água de consumo humano. **Administração Regional de Saúde de Lisboa e Vale do Tejo: Sub-Região Saúde de Setúbal**. Lisboa, 2008.
- EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P. L. Fluoride in natural waters. **Essentials of Medical Geology**, sine loco, 2 ed., 2013.
- FAN, X.; PARKER, D. J.; SMITH, M. D. Adsorption kinetics of fluoride on low-cost materials. **Water Research**, sine loco, 2003.
- FAWELL, J. et al. Fluoride in Drinking-water. **World Health Organization titles with IWA Publishing**. London, 2006.
- FREITAS, F. B. A. de; CÂMARA, M., Y. de; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**. São Paulo, 3 v., 1 n., 610-618 p., nov. 2015.
- FUNASA. Fundação Nacional da Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. Brasília, 1 ed., 2012. Disponível em: [http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files\\_mf/mnl\\_fluoretacao\\_2.pdf](http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/mnl_fluoretacao_2.pdf). Acesso em 4 de fev. 2022.
- GOSH et al. Sources and toxicity of fluoride in the environment. **Research on Chemical Intermediates**. Sine loco, 39 v., 2881-2915 p., 2013.
- HALLA, V. L. et al. Water defluoridation with special emphasis on adsorbents-containing metal oxides and/or hydroxides: a review. **Separation and Purification Technology**, sine loco, 2015.
- HE, J. et al. Review of fluoride removal from water environment by adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, sine loco, 8 v., 6 n., dez. 2020.
- HIYAMA, T. **Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications**. Berlin: Springer, Berlin, 25 p., 2000.
- HUANG, L. et al. Enhanced surface hydroxyl groups by using hydrogen peroxide on hollow tubular alumina for removing fluoride. **Microporous and Mesoporous Materials**, sine loco, 297 v., maio 2020.
- JAGTAP, S. et al. Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water. **Chemical Reviews**. Sine loco, 112 v., 4 n., 2454-2466 p., 2012.
- JAUDI, R. et al. Determination of Fluoride in Tap Water in Morocco using Direct Electrochemical Method. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, sine loco, 89 v., 2 n., 390-394 p., 2012.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, 27 v., 5 n., 734-738 p., 2004.

KARUNANITH, M.; AGARWAL, R.; QANUNGO, K. A review of fluoride removal from groundwater. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, *sine loco*, 63 v., 3 n., 425-437 p., maio 2019.

LOGANATHAN, P. et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. **Journal of Hazardous Materials**, *sine loco*, 2010.

LOPES, M. **Comparação da cinética de libertação de flúor em pastas fluoretadas**. Dissertação (Mestrado Integrado em Medicina Dentária). Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

MAGALHÃES, H. I. C. **Efeitos do Flúor na Saúde Humana**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade de Fernando Pessoa, Porto, 2018.

MARIMON, M. P. C. **O Flúor nas Águas Subterrâneas da Formação Santa Maria, na Região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.

MATOS, S. P. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. São Paulo: Érica, 1 ed., 145 - 147 p., 2015.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**. Maringá, 23 v., 6 n., 1537 – 1546 p., 2001.

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R. C. Fluoride in drinking water and its removal. **Journal of Hazardous Materials**. *Sine loco*, 137 v., 1 n., 456–463 p., 2006.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação**. Dissertação (Mestrado em Estatística Aplicada e Biometria). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.

MILLAR, G., J. et al. Activated alumina for the removal of fluoride ions from high alkalinity groundwater: New insights from equilibrium and column studies with multicomponent solutions. **Separations and Purification Technology**, *sine loco*, 132 v., 4 n., 231-240 p., 2011.

MINISTÉRIO DE ESTADO DA SAÚDE. Portaria nº 635/Bsb, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre a fluoretação da água, tendo em vista a Lei n.º 6050/74. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 jan. 1976.

MURRAY, J. J. A history of water fluoridation. **British Dental Journal**. *Sine loco*, 134 v., 247-250 p., 1973. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/4802988.pdf>. Acesso em: 4 de fev. 2022.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. *E-book*.

NETTO, M. S. et al. Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Methylene Blue onto Comminuted Raw Avocado Residue: CCD-RSM Design. **Water Air Soil Pollut.** *Sine loco*, 2019.

PAGARIYA, S. K.; PAGARIYA, R. F. High fluoride content in the ground water of belora union: a comparative study. **RASAYAN J. Chem.** India, 6 v., 4 n., 288-291 p., 2013.

PECKHAM, S.; AWOFOESO, N. Water Fluoridation: A Critical Review of the Physiological Effects of Ingested Fluoride as a Public Health Intervention. **The Scientific World Journal: Hindawi Publishing Corporation**. Londres, 2014.

RIBEIRO, F. A. J. **Efeitos a longo prazo da exposição ao flúor proveniente da fluoretação da água**. Monografia (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

RIO GRANDE DO SUL. Portaria nº 10, de 16 de agosto de 1999. Define teores de concentração do íon fluoreto nas águas para consumo humano fornecidas por Sistemas Públicos de Abastecimento. **Secretaria de Estado de Saúde**, Porto Alegre, RS, 16 ago. 1999.

ROBINSON, C. et al. The Chemistry of Enamel Caries. **Sage Journals: Critical Reviews in Oral Biology & Medicine**, *sine loco*, 11 v., 2000.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. **Casa do Pão Editora**, *sine loco*, 3ª ed., 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorptions processes**. *Sine loco*: John Wiley & Sons, 1984.

SARI, G. T. et al. Fluorose Dentária no Brasil: Quadro Epidemiológico Atual. **Revista Ibero-americana de Odontopediatria & Odontologia de Bebê**, *sine loco*, 7 v., 38 n., 387-394 p., 2004.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, *sine loco*, 279 v., 307-313 p., 2004.

SILVA, J. DO N. **Esferas de alumina funcionalizadas com nanopartículas de ouro e prata obtidos a partir do biopolímero quitosana**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

SAMARGHANDI, et al. Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, *sine loco*, 23 v., 1 n., 887 – 897 p., 2015.

SUJATHA, D. Fluoride levels in the groundwater of the south-eastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh. **Environmental Earth Sciences**. India, 44 v., 5 n., 587-591 p., 2013.

UPADHYAY, M.; KUMARI, K. Analytical study of fluoride ion in drinking water around Ambikapur, Sarguja District, Chhattisgarh. **International Journal of Engineering Research and Development**. India, 5 v., 9 n., 14-21 p., jan. 2013. Disponível em: <http://www.ijerd.com/paper/vol5-issue9/C05091421.pdf>. Acesso em: 4 de fev. 2022.

VITHANAGE, M.; BHATTACHARYA, P. Fluoride in Drinking Water: Health Effects and Remediation. **Environmental Chemistry for a Sustainable World**. *Sine loco*, 5 v., 2015.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva, 4 ed., 2011.

YADAV, K. K. et al. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability. **Environment International**. India, 11 v., 80 - 108 p., 2017.