

DESFLUORETAÇÃO PARCIAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR ADSORÇÃO/PRECIPITAÇÃO PELO CONTATO EM MICROCOLUNAS DE FILTRAÇÃO

Keiti Oliveira Alessio¹
Lucas Ferreira Bastos²
Manoel Fernando Mazzuchi Soares³
Adilson Ben da Costa⁴
Eduardo Alexis Lobo Alcayaga⁵

RESUMO

O objetivo deste estudo foi investigar, em microescala, o processo de adsorção/precipitação por contato, em carvão ativado, para a remoção do excesso de íons fluoreto de águas subterrâneas. Para isso, foram montadas microcolunas de desfluoretação com capacidade para 27 g de carvão ativado de osso. A vazão do sistema foi controlada por uma bomba peristáltica e a concentração de íons fluoreto no efluente da coluna foi monitorada continuamente. No instante em que ocorreu a saturação do meio adsorvente foram adicionadas soluções de sais de cálcio e fósforo na entrada da coluna, iniciando o processo de precipitação por contato. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do carvão ativado de osso na remoção do excesso de íons fluoretos, bem como comprovaram que o processo de precipitação por contato aumenta significativamente a vida útil dos sistemas de filtração, mantendo o nível de íons fluoretos dentro do limite estabelecido pela portaria n° 2914 do Ministério da Saúde (1,5 mgL⁻¹).

Palavras-chave: Carvão ativado de osso. Adsorção. Fluoreto. Precipitação por contato. Desfluoretação

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate in micro scale the adsorption/contact precipitation process to remove the excess of fluoride ions from groundwater. In this regard defluoridation columns with 2.3 cm diameter and 10 cm height, with 27 g of activated bonechar were assembled. The system flow was regulated by a peristaltic pump, and the fluoride ions concentration in the affluent continuously monitored. When adsorbent mean saturated solutions of calcium and phosphorus salts were also added at the column influent in order to start the contact precipitation process. The results achieved confirmed the activated bonechar efficiency in removing the fluoride ions excess as well as that contact precipitation process increase significantly the filtration system useful life, keeping the fluoride ions level within the limits set by Health Ministry Regulation n° 2914 (1.5 mgL⁻¹).

¹ Acadêmica de Química Industrial da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC. <keitialessio@gmail.com>

² Acadêmico de Química Industrial da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
<lucas_bastosquimico19@hotmail.com>

³ Mestrando em Sistemas e Processos Industriais na Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
<mazzuchi@bol.com.br>

⁴ Professor do Departamento de Biologia e Farmácia da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
<adilson@unisc.br>

⁵ Professor do Departamento de Biologia e Farmácia da Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.
<lobo@unisc.br>

Keywords: Activated bonechar. Adsorption. Fluoride. Contact precipitation. Defluoridation.

1 INTRODUÇÃO

O fluoreto é um elemento encontrado naturalmente em concentrações variáveis na água de abastecimento e no solo. É considerado um nutriente importante para todos os tecidos mineralizados do corpo e seu uso apropriado traz benefícios para a integridade óssea e dentária. Portanto, tem impacto positivo e relevante sobre a saúde bucal e geral (BUZALAF, 2008). Devido à sua elevada eletronegatividade e reatividade, o flúor não é encontrado na natureza em seu estado elementar, existindo tanto em compostos inorgânicos (incluindo o ânion livre F^-) quanto orgânicos (MAHAPATRA *et al.*, 2013).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que o nível máximo permitido na água não deve exceder $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ (WHO, 2011). No entanto, este valor deve observar a legislação específica vigente em cada local, decorrente da variação de temperatura de cada região (LIMA JÚNIOR, 2012). A dosagem de fluoreto considerada satisfatória na água no estado do Rio Grande do Sul – RS, para a prevenção da doença cárie, segue a Portaria nº10/99 da Secretaria de Saúde do Estado do Rio Grande do Sul, que aceita como níveis adequados de flúor valores na faixa de $0,6$ a $0,9 \text{ mgL}^{-1}$, sendo $0,8 \text{ mgL}^{-1}$ o teor considerado ideal (RIO GRANDE DO SUL, 2014).

A concentração de fluoreto é um parâmetro relevante para avaliação da qualidade nas águas de consumo, seja pela possibilidade de prevenção da cárie dentária, quando presente em níveis adequados, seja pelo potencial de provocar fluorose dentária, quando em níveis elevados. A ingestão diária de água com fluoreto em concentração $> 0,9 \text{ mgL}^{-1}$ representa risco à dentição em menores de 8 anos de idade (FRAZÃO *et al.*, 2011). A ingestão excessiva de flúor causa fluorose dentária ou esquelética, sendo esta uma doença crônica e progressiva que se manifesta por manchas nos dentes, nos casos leves, até o amolecimento dos ossos em casos graves da doença (UMLONG *et al.*, 2012). Por isso, é uma tarefa importante o fornecimento de água com teor de íons fluoreto dentro dos parâmetros estabelecidos.

As águas subterrâneas, em muitas partes do mundo, têm apresentado elevadas concentrações de íons fluoreto. Por isso, a fluoretação da água potável associada à fluorose entre os seres humanos é um problema mundial. Recentes estimativas sugerem que cerca de 200 milhões de pessoas estejam sob o terrível destino da fluorose (GAO *et al.*, 2009a). Os altos níveis de flúor presentes na água potável e os impactos causados à saúde humana

levaram muitos pesquisadores a desenvolver, nos últimos anos, estudos sobre a importância da desfluoretação.

Segundo GAO *et al.* (2009b), várias tecnologias de tratamento têm sido propostas ou aplicadas para a remoção do excesso de íons fluoreto presentes na água potável antes do consumo, sendo essas tecnologias baseadas no princípio de precipitação, de troca iônica, de membrana ou de processos de adsorção. Entre todos esses métodos o de adsorção têm se mostrado o mais atraente por ser simples e por apresentar alta eficiência e fácil manuseio.

Constata-se que nenhum dos procedimentos de desfluoretação citados na literatura resultou, até hoje, na confecção de um sistema de uso doméstico com baixo custo, fácil operação e manutenção. Deste modo, Costa *et al.* (2013) propõem em seus estudos o desenvolvimento de um protótipo de filtro, utilizando carvão ativado de osso, como meio adsorvente para a desfluoretação parcial de águas subterrâneas até níveis adequados ao consumo humano.

O carvão de osso bovino já vem sendo estudado como uma alternativa na desfluoretação de água potável desde 1953. No entanto, este processo está novamente sendo reconsiderado como um meio adsorvente de grande potencial na remoção do excesso de flúor presente na água potável (CASTILLO *et al.*, 2007). Resultados de estudos utilizando o carvão ativado de osso bovino, recentemente obtidos por COSTA *et al.* (2013), assinalam a importante contribuição do uso deste material em processos de desfluoretação para o desenvolvimento de uma tecnologia na área de engenharia de saúde pública. Esta se caracteriza pelo baixo custo de implantação, operação e manutenção, possibilitando à população melhores condições de acesso à água potável, principalmente em áreas rurais desprovidas de rede pública de abastecimento.

O carvão ativado de osso bovino é um material poroso de origem animal, sendo considerado um dos mais poderosos adsorventes conhecidos. Sua principal característica, e que o define, é a grande área superficial interna desenvolvida durante a ativação, formada por milhares de poros, classificados em micro, meso e macro poros (BONECHAR - Carvão Ativado do Brasil Ltda., 2014). Segundo RIBEIRO (2011), algumas propriedades são importantes na seleção da matéria prima, dentre estas o baixo teor de matéria orgânica, custo e facilidade de ativação. A área superficial e a porosidade são as principais características físicas dos carvões ativados e dependem da preparação da matéria prima e do processo de ativação utilizado na produção.

O carvão de ossos é composto aproximadamente de até 80% de fosfato tricálcico ou hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 10% de carbono e 10% de carbonato de cálcio. O carvão de

ossos bovinos tem especial capacidade de remover flúor de águas, pois a rede cristalina do carvão de ossos atua como um trocador aniônico e tem especial preferência por fluoretos (seletividade). O processo de captura do fluoreto pelo carvão de ossos é um tanto complicado; acredita-se que os principais motivos são: a ligação de fluoretos em sítios vazios da estrutura cristalina do carvão (adsorção direta), e recristalização, onde a hidroxiapatita do carvão é dissolvida e fluoroapatita é precipitada.

Além disto, estudos desenvolvidos, como, por exemplo, por Dahi (1997), descrevem benefícios obtidos quando sais de cálcio e fósforo são introduzidos no sistema de filtração, alterando o mecanismo de desfluoretação por adsorção para precipitação por contato. O exato processo de precipitação por contato não é totalmente conhecido, mas presume-se que seja uma combinação de precipitação de fluoroapatita e fluorita. A precipitação de fluorita pode ocorrer se já existem compostos precipitados para iniciar o processo, como, por exemplo, o carvão de ossos. A precipitação da fluoroapatita ocorre em contato com a estrutura de apatita do carvão de ossos, que é o catalisador para tanto. Este processo mais que dobra a capacidade de adsorção de fluoretos do carvão de ossos, de uma média de $0,9 \text{ mgg}^{-1}$ para $1,9 \text{ mgg}^{-1}$ (BREGNHØJ & KONGPUN, 2000). Então a remoção de fluoretos da água misturada com sais de cálcio e fósforo só se dará se entrar em contato com o carvão saturado de fluoretos (DAHI, 1997).

O desempenho de um adsorvente sólido no tratamento de um líquido depende de quatro fatores principais: a capacidade plena do adsorvente frente ao soluto; o equilíbrio de fase, que influencia a eficiência com que a capacidade de adsorção é atingida; o comportamento cinético, o mecanismo e as resistências que controlam a velocidade; e o arranjo do processo com suas consequências para o balanço de massa. Nos sistemas simples, uma única curva representa a concentração do soluto (adsorvato) na fase sólida (adsorvente), em função de sua concentração na fase fluida. Cada curva vale numa temperatura particular e é, por isso, uma isoterma (PERRY; CHILTON, 1980).

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade de carvões ativados na adsorção de moléculas. Elas constituem a primeira informação experimental, a qual é usada como uma ferramenta para discriminar entre diferentes carvões e escolher o mais apropriado para cada aplicação. Existem vários tipos de isotermas, sendo que as mais utilizadas para materiais do tipo carvão são: Linear, Alta afinidade e Sigmoidal e, principalmente, Langmuir e Freundlich (CASTILLA, 2004). As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode

ser obtida; uma estimativa de quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MEZZARI, 2002).

Neste contexto o presente trabalho teve como objetivo principal otimizar a eficiência do carvão ativado de osso na remoção de íons fluoreto da água de abastecimento subterrânea pela implementação da técnica de adsorção/precipitação por contato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Hidrologia da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). A presente metodologia está subdividida nos quatro ensaios realizados para execução da pesquisa, sendo eles: tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção; capacidade de adsorção sob a variação de pH; determinação das isothermas de Langmuir e Freundlich; montagem da coluna de filtração; e ensaios de precipitação por contato.

2.1 Tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção

Para a realização dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio e de adsorção foram utilizadas amostras de água subterrâneas dos poços de abastecimento localizados na Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, a concentração de íons fluoreto presente nas amostras foi corrigida e elevada a aproximadamente $6,00 \text{ mgL}^{-1}$ com a adição de uma solução padrão de fluoreto de sódio 10 mgL^{-1} .

Para obtenção do tempo de equilíbrio e a capacidade de adsorção da reação foram utilizadas amostras de carvão ativado de osso de duas diferentes granulometrias $8 \times 24 \text{ mesh}$ e $20 \times 60 \text{ mesh}$ produzidos pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda. Para a realização dos ensaios utilizou-se aproximadamente $0,5 \text{ g}$ de carvão ativado de osso em 200 mL de amostra, as mesmas foram dispostas em 6 erlenmeyers e submetidas a agitação orbital de 240 rpm , sob variação de tempo estabelecida entre 20 e 240 minutos. Após o tempo de contato, a concentração de íons fluoreto foi determinada pelo método de eletrodo de íon seletivo descrito em APHA (2005). Todos os experimentos foram conduzidos.

2.2 Capacidade de adsorção sob a variação de pH

Para a realização dos ensaios utilizou-se amostras de água de poço com diferentes faixas de pH, de 4,0 a 10,0, nos quais foram adicionados aproximadamente 0,5 g de carvão ativado em 200 mL de amostra, sob agitação orbital de 240 rpm no tempo de equilíbrio estabelecido anteriormente. O ajuste de pH das amostras foi realizado com a adição de soluções de HCl e NaOH com concentrações aproximadas de 0,1 N. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

2.3 Determinação das isothermas de Langmuir e Freundlich

Para a obtenção das isothermas realizou-se ensaios com amostras de água de poço em diferentes concentrações de íons fluoreto entre 1, e 10 mgL⁻¹, aos erlenmeyers foram adicionados aproximadamente 0,5 g de carvão ativado de osso em 200 mL de amostra, todas sob agitação de 240 rpm no tempo de equilíbrio determinado. Estes ensaios foram realizados com as amostras em pH natural e no pH que contribui para uma melhor capacidade de adsorção do carvão ativado de osso. Os ensaios foram realizados para todas as faixas de pH em triplicata.

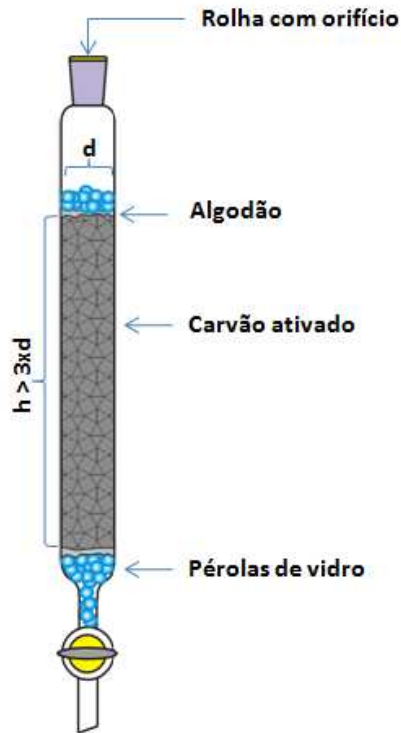
2.4 Montagem da coluna de filtração e ensaios de precipitação por contato

Para a montagem da coluna de filtração foram preparadas microcolunas de desfluoretação com diâmetro de 2,3 cm e altura de 10 cm, contendo 27 g de carvão ativado de osso. Pérolas de vidro e algodão foram usados para que as partículas de carvão se mantivessem dentro da coluna com a passagem da água, como demonstrado na Figura 1. A vazão do sistema foi controlada por uma bomba peristáltica da marca Ismatec, modelo IPC, regulada com uma vazão de entrada de água de 514 mLh⁻¹ e reagentes de 45,1 mLh⁻¹ cada.

O monitoramento da coluna de filtração foi realizado por aproximadamente 48 horas após o início dos ensaios, na primeira fase (processo de adsorção), procedeu-se a saturação do carvão ativado somente com a passagem da água fluoretada, após a saturação do carvão, iniciou-se os ensaios de precipitação por contato com a adição das soluções de fosfato de cálcio 2 gL⁻¹ e cloreto de cálcio 2 gL⁻¹. Os ensaios de precipitação por contato foram realizados para aumentar a capacidade de remoção de íons fluoretos da água. A vida útil do sistema foi determinada quando as amostras coletadas passaram a apresentar resultados de

concentração de íons fluoreto maiores que os permitidos pela Portaria n° 2914 do Ministério da Saúde para água de consumo humano (BRASIL, 2014).

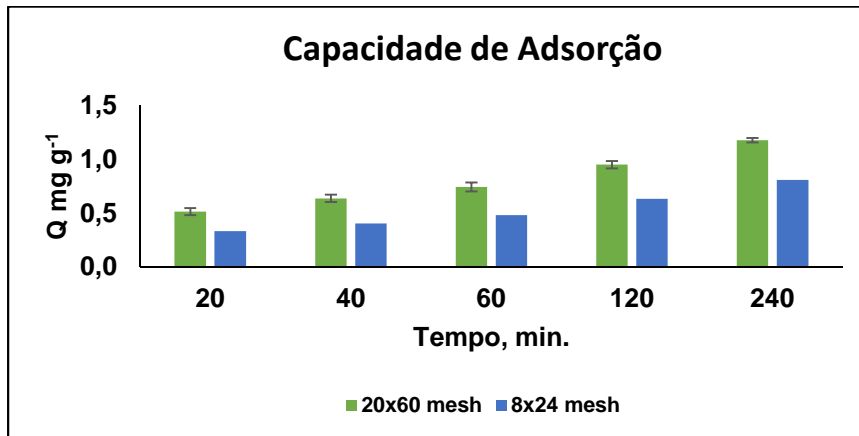
Figura 1 - Imagem da montagem de uma coluna de filtração



3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

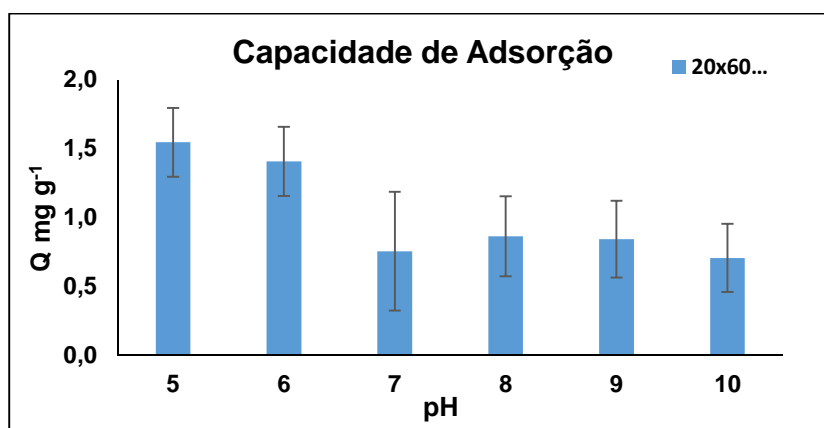
Após a conclusão dos ensaios para a determinação do tempo de equilíbrio, ficou estabelecido como melhor tempo de contato o de 240 minutos, sendo o carvão ativado de osso com granulometria de 20x60 *mesh* o que apresentou uma melhor capacidade de adsorção se comparado ao de 8x24 *mesh*, como demonstrado na Figura 2. Este apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,8 mgg^{-1} de íons fluoreto, enquanto o de 20x60 *mesh* apresentou uma capacidade de adsorção de aproximadamente 1,2 mgg^{-1} . Este resultado está de acordo com citações da literatura de que quanto menor o tamanho da partícula melhor será a remoção de íons fluoreto, por exemplo Kaseva (2006), pois o carvão que resultou em uma maior capacidade de adsorção apresenta maior superfície de contato e menor tamanho de partícula.

Figura 2 - Capacidade de adsorção de íons fluoreto (valores médios, n=3) em função do tempo (min) de contato com o meio adsorvente para amostras de carvão diferentes tamanhos de partícula (20 x 60 mesh e 8 x 24 mesh).



Após a determinação do melhor tempo de equilíbrio realizou-se os ensaios para obter o pH que melhor contribuiria com a capacidade de adsorção do meio. O pH que contribuiu para a ocorrência da maior capacidade de adsorção do carvão ativado foi o pH 5, com aproximadamente 1,5 mg g⁻¹ de capacidade de adsorção de íons fluoreto, resultado apresentado na Figura 3, deste modo comprovou-se que a capacidade de adsorção é maior em meio ácido. Segundo RIBEIRO (2011), o flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos químicos e em solução aquosa forma o íon fluoreto F⁻, sendo assim em soluções ácidas (pH<3,1), a espécie HF é mais estável. Nestas condições a menor presença de íons OH⁻ no meio, contribui para uma menor competição do íon F⁻ com a hidroxila na adsorção pelo carvão ativado.

Figura 3 - Capacidade de adsorção (valores médios, n=3) do carvão ativado em função da variação de pH da amostra.



Nos ensaios para a obtenção das isotermas de adsorção os resultados demonstraram que a isoterma que melhor caracterizou os ensaios de adsorção tanto para a amostra em pH natural, quanto em pH 5, Figuras 4 e 6, respectivamente, foi a de Freundlich. Isto se dá ao comparar aos resultados obtidos para as isotermas de Langmuir para as mesmas condições das amostras em pH natural e pH 5, Figuras 5 e 7, respectivamente, conforme já citado em literatura. A isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada, porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada. Já a isoterma de Langmuir assume que as superfícies são homogêneas, todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorvato e não se afetam entre si adjacientemente (MORENO; CASTILHA, 2004).

Figura 4 - Isoterma de adsorção de Freundlich para água de poço em pH natural.

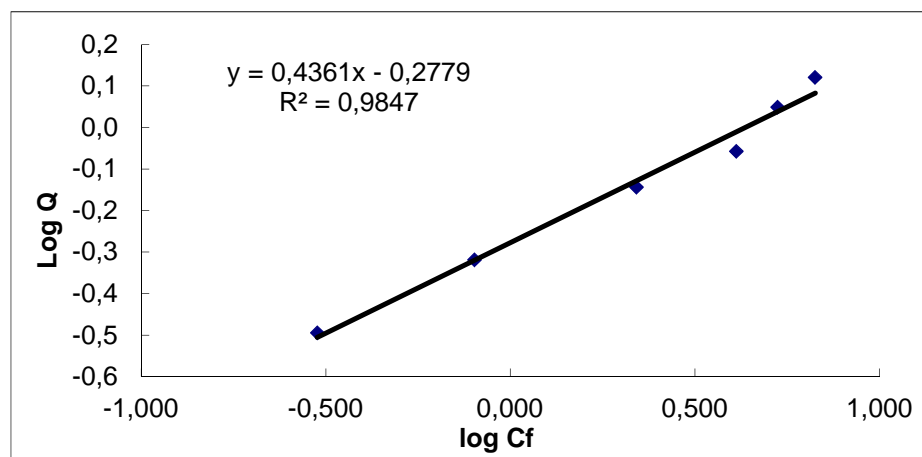


Figura 5 - Isoterma de adsorção de Langmuir para água de poço em pH natural.

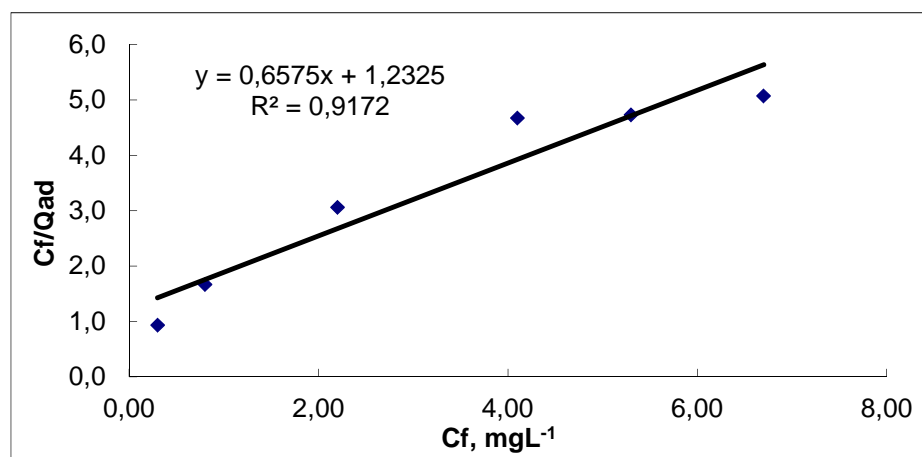


Figura 6 - Isoterma de adsorção de Freundlich para água de poço em pH 5

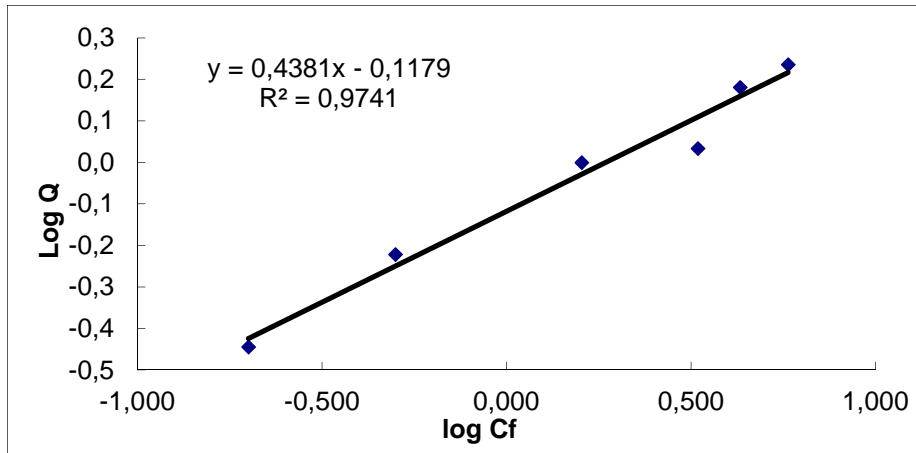
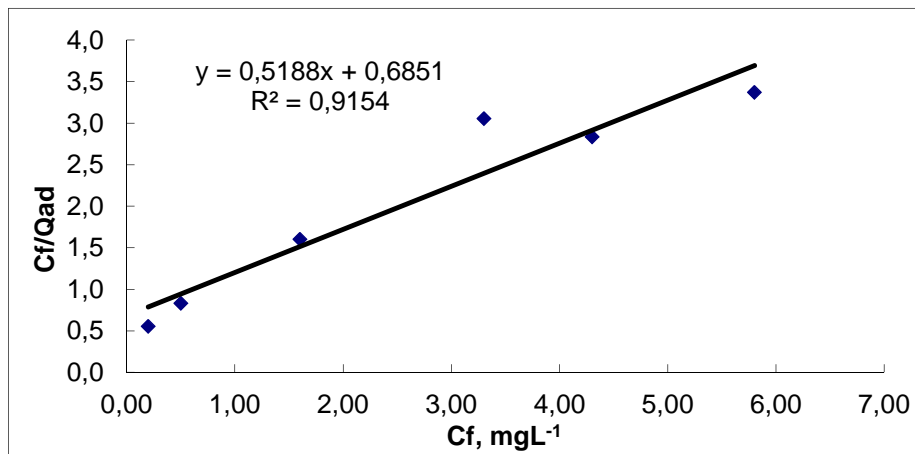


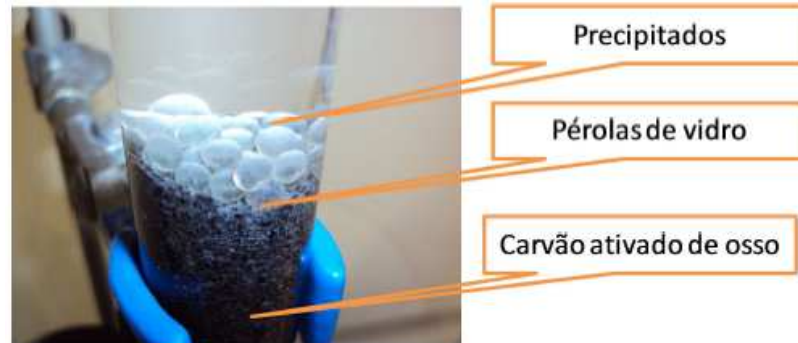
Figura 7 - Isoterma de adsorção de Langmuir para água de poço em pH 5



Após obtida a isoterma que caracterizou o sistema, foi realizada a montagem e o monitoramento de duas colunas de filtração, sendo demonstrada no gráfico da Figura 9. A concentração de íons fluoreto inicial era de aproximadamente 3,0 mgL⁻¹; após o início do monitoramento, aproximadamente 3 horas, a concentração de íons fluoreto da amostra atingiu aproximadamente 0,02 mgL⁻¹, resultado este obtido apenas com a capacidade de adsorção do carvão ativado.

A saturação do carvão ativado se deu após aproximadamente 20 horas de operação da coluna, ficando a concentração de íons fluoreto na água superior ao limite máximo estabelecido pela portaria n° 2914 do Ministério da Saúde de 1,5 mgL⁻¹ (BRASIL, 2014). Neste momento, passou-se a adicionar também as soluções de fosfato de cálcio e cloreto de cálcio 2 gL⁻¹, como apresentado na Figura 8, dando, assim, início à precipitação por contato e observando o aumento da vida útil do carvão ativado de osso, segundo descrito por Dahi (1997).

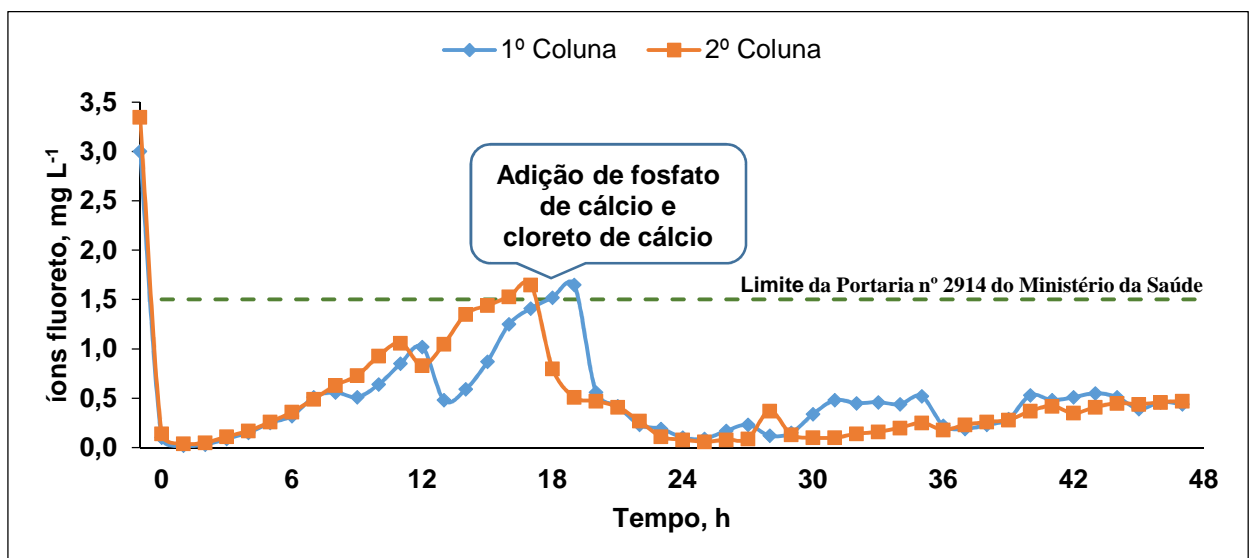
Figura 8 - Início do processo de precipitação por contato na coluna de carvão ativado de osso.



Após 6 horas de adição dos reagentes, a concentração de íons fluoreto na água atingiu $0,1 \text{ mgL}^{-1}$, aproximadamente, comprovando a eficiência do sistema. A coluna ainda foi monitorada por mais, aproximadamente, 28 horas após a adição dos reagentes. Os valores de íons fluoreto mantiveram-se dentro do limite permitido pela portaria vigente.

Como pode-se observar na Figura 9, resultados semelhantes aos anteriores foram obtidos para a 2ª Coluna. Ressalta-se que, em ambas as colunas, por volta das 14 horas de operação há o aparecimento de picos nos gráficos, decorrente do desligamento temporário do sistema.

Figura 9 - Resultados do monitoramento da concentração de íons fluoreto da água tratada pelo processo de adsorção/precipitação por contato, em escala laboratorial.



4 CONCLUSÃO

Os ensaios para a remoção de íons fluoreto utilizando carvão ativado de osso se mostraram muito eficientes, ficando determinado que, por apresentar uma maior superfície de contato e menor tamanho de partícula, o carvão ativado de 20x60 *mesh* apresentou melhores resultados de capacidade de adsorção quando comparado ao de 8x24 *mesh*. Os ensaios para verificar a influência do pH do meio sobre a capacidade de adsorção comprovaram que em meio ácido há uma maior adsorção dos íons fluoreto pelo carvão ativado. Além disto, o melhor tempo mínimo de contato entre o carvão ativado e a água ocorreu em 240 minutos. Estes dados experimentais e os ensaios de determinação das isothermas levaram à decisão da montagem das colunas com o carvão mais eficiente (20x60 *mesh*) indicam propício para o ensaio de adsorção/precipitação por contato em micro escala.

Conclui-se que o uso do carvão ativado de osso é eficiente na remoção de íons fluoretos de água para abastecimento, podendo sua capacidade de adsorção ser aumentada significativamente com a adição de cloreto de cálcio e fosfato de cálcio, quando do processo de precipitação por contato.

REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION. *Standard Methods for the water and Wastewater*. 21 ed. Washington, 2005.

BONECHAR, Carvão Ativado do Brasil Ltda. *Carvão ativado de osso*. Disponível em: <http://www.bonechar.com.br/carvao_ativado.html>. Acesso em: 22 de fev. de 2014.

BRASIL, *Portaria n.º. 2914*, de 12 de dezembro de 2011. Ministério da Saúde, MS. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2014.

BREGNHØJ, J. A.; KONGPUN, M. Bone Char Quality and Defluoridation Capacity in Contact Precipitation. *3rd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water*. Thailand, 2000.

BUZALAF, M. A. R. *Fluoretos e Saúde Bucal*. São Paulo: Santos, 2008.

CASTILLA, C. M.; Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

CASTILLO, N. A. M.; RAMOS, R. L.; PEREZ, R. O.; DE LA CRUZ, R. F. G.; PIÑA, A. A.; ROSALES, J. M. M.; CORONADO, R. M. G.; RUBIO, L. F. Adsorption of Fluoride from

Water Solution on Bone Char. *Industrial & Engineering Chemistry Research. American Chemical Society*, v. 46, n. 26, p. 9205-9212, 2007.

COSTA, A. B.; LOBO, E. A.; SOARES, J.; KIRST, A. Desfluoretação de águas subterrâneas utilizando filtros de carvão ativado de osso. *Revista Águas Subterrâneas*, v. 27, n. 3, p. 60-70, 2013.

DAHI, E. Development of the Contact Precipitation Method for Appropriated Desfluoridation of Water. *Proceeding sof the 2nd International Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water*, Nazreth, Ethiopia, 1997.

FRAZÃO, P.; PERES, M.A.; CURY, J. A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. *Revista de Saúde Pública*, v. 45, n. 5, p. 964-973, 2011.

GAO, S.; CUI, J.; WEI, Z. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 130, n. 11, p. 1035-1041, 2009b.

GAO, S.; SUN, R.; WEI, Z.; ZHAO, H.; LI, H.; HU, F. Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 130, n. 6, p. 550-556, 2009a.

KASEVA, M. E. Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: A case study in Tanzania. *Journal Water Health*, v. 4, n. 1, p. 139-147, 2006.

LIMA JÚNIOR, J. F. *Avaliação de sistemas de desfluoretação de águas para comunidades rurais do semi-árido*. 2012. 115f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da RENORBIO) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2012.

MAHAPATRA, A.; MISHRA, B.; HOTA, G. Studies on Electrospun Alumina Nanofibers for the Removal of Chromium (VI) and Fluoride Toxic Ions form an Aqueous System. *Industrial and Engineering Chemistry Research, American Chemical Society*, vol. 52, n. 4, p. 1554-1561, 2013.

MEZZARI, I. A. *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. 2002. 117f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A, 1980.

RIBEIRO, M. V. *Uso de Carvão de Osso Bovino na Desfluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público*. 2011. 75f. Dissertação (Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2011.

RIO GRANDE DO SUL. *Portaria n.º. 10/99*, de 16 de Agosto de 1999. Secretaria da Saúde, Rio Grande do Sul, RS. Defini teores de concentração de íon fluoreto nas águas para consume humano fornecidas por Sistemas Públicos de Abastecimento, 2014.

UMLONG, I. M.; DAS, B.; DEVI, R. R.; BORAH, K.; SAIKIA, L. B.; RAUL, P. K.; BANERJEE, S.; SINGH, L. Defluoridation from aqueous solution using stone dust and activated alumina at a fixed ratio. *Applied Water Science*, vol. 2, n. 1, p. 29-36, 2012.

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