

UNIVERSIDADE DE SANTA CRUZ DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL –
MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GESTÃO E TECNOLOGIA AMBIENTAL

DEMIS PESSATTO FAQUI

**SISTEMA AUTOMATIZADO PARA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Santa Cruz do Sul

2023

Demis Pessatto Faqui

**SISTEMA AUTOMATIZADO PARA DESFLUORETAÇÃO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para o título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Ben da Costa

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Alexis Lobo Alcayaga

Santa Cruz do Sul
2023

Dedico a todos aqueles que ainda não têm garantido o seu direito de acesso à água potável e segura

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família: Aldemir, Janice, Thiago e Viviane, por serem a maior referência de amor e dedicação, por propiciar o melhor ambiente possível para o meu crescimento, pelo auxílio prestado e o amor incondicional neste período e em todos da minha vida.

À minha colega e amiga Aline Teichmann, sem a qual este trabalho jamais seria possível, pelo esforço e parceria em todas as etapas e por me manter acreditando em mim mesmo e na ciência.

Aos meus professores, em particular meu orientador Adilson Ben da Costa, pelos ensinamentos transmitidos, pelo incentivo, paciência e ajuda na orientação deste trabalho.

RESUMO

A concentração elevada de fluoreto na água de consumo humano é apontada como causa de uma patologia denominada de fluorose dental, caracterizada por manchas nos dentes e por atingir especialmente crianças. A presença desta substância tem origem natural e é característica de poços profundos, amplamente utilizados como solução alternativa para o abastecimento de pequenas comunidades, normalmente isoladas, que têm dificuldade de acesso às redes de abastecimento das companhias de saneamento. Apesar da disponibilidade de sistemas de tratamento de água individuais (em ponto de uso), o desafio atual corresponde ao desenvolvimento de sistema de tratamento de água para uso coletivo economicamente viável. Com o intuito de fazer a remoção do excesso de íons fluoreto da água, foi desenvolvido um sistema automatizado para desfluoretação de águas subterrâneas, instalado em contêiner metálico de fácil adaptação à sistemas de abastecimento já existentes. Esta estação tem vazão máxima de 5.000 L h^{-1} , suficiente para atender uma comunidade de até 500 pessoas, e utiliza o mecanismo de precipitação por contato para a remoção do flúor, por meio da adição de sais de cálcio e fósforo a um meio adsorvente de carvão ativado de osso bovino. A utilização de componentes de automatização como as válvulas de controle e a dosagem automática de reagentes diminuem a necessidade de intervenção humana presencial e conseqüentemente aumentam a viabilidade econômica do sistema, especialmente para comunidades isoladas. Uma unidade piloto em escala real de operação foi instalada em uma comunidade do município de Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, e apresenta níveis de flúor adequados ao consumo humano, na ordem de $0,64 \text{ mg L}^{-1}$, sem alterar significativamente os demais parâmetros de qualidade da água.

Palavras-chave: Remoção de flúor, águas subterrâneas, precipitação por contato, carvão ativado de osso bovino

ABSTRACT

AUTOMATED SYSTEM FOR GROUNDWATER DEFLUORIDATION

The high concentration of fluoride in drinking water is identified as the cause of a condition called dental fluorosis, characterized by stains on the teeth, particularly affecting children. This substance occurs naturally and is commonly found in deep wells, which are widely used as an alternative water supply for small, usually isolated communities that have difficulty accessing the public water supply networks provided by sanitation companies. Despite the availability of individual water treatment systems (at point of use), the current challenge is the development of economically viable water treatment system for collective use. To remove the excess fluoride ions from the water, an automated system for groundwater defluoridation was developed and installed in a metal container that can be easily adapted to the existing water network. This station has a maximum flow rate of 5,000 L h⁻¹, which is sufficient to serve a community of up to 500 people, and utilizes the contact precipitation mechanism for fluoride removal by adding calcium and phosphorus salts to an adsorbent medium of bonechar. The use of automation components such as control valves and automatic reagent dosing reduces the need for on-site human intervention and consequently enhances the economic viability of the system, especially for isolated communities. A full-scale pilot unit was installed in a community in the municipality of Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, demonstrating fluoride levels suitable for human consumption, around 0.64 mg L⁻¹, without significantly altering other water quality parameters.

Keywords: Fluoride removal, contact precipitation, bonechar

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Filtro de desfluoretação por adsorção proposto por Costa et al. (2018)..... 20
- Figura 2** - Diagrama da metodologia proposta para o trabalho. Adaptado de Dresch, Lacerda e Júnior (2015)..... 23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nível de acesso à água e quantidade captada	16
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Água de Abastecimento: aspectos quantitativos e qualitativos	14
3.2 Fluoreto na água de abastecimento e suas consequências à saúde	17
3.3 Remoção de fluoreto de águas naturais	19
4 METODOLOGIA	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 MANUSCRITO 1 - Water quality and sustainable solutions for drinking water supply in the Taquari-Antas watershed, RS, Brazil	25
5.2 MANUSCRITO 2 – Pilot-scale study of an automated water defluoridation system by contact precipitation using bovine bone activated charcoal	37
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
7 TRABALHOS FUTUROS	60
8 ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO	61
9 REFERÊNCIAS	62
ANEXOS	67
ANEXO 1 - Material suplementar do manuscrito 1	67
ANEXO 2 - Material suplementar do manuscrito 2	80

1 INTRODUÇÃO

O saneamento tem sido, cada vez mais, um fator determinante no desenvolvimento humano, em seus aspectos ambientais, sociais e econômicos, cumprindo importante papel e dentro dos dezessete dos objetivos do desenvolvimento sustentável da Agenda 2030 das Nações Unidas (UN, 2023).

O saneamento básico compreende um conjunto de serviços especializados de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, coleta de lixo e manejo de resíduos sólidos, e drenagem e manejo das águas pluviais urbanas, os quais são fundamentais para o desenvolvimento de uma comunidade. Por este motivo, a universalização e integralização destes serviços são também objetivos do Plano Nacional de Saneamento Básico (BRASIL, 2022).

O acesso à água potável, além de ser um direito humano fundamental, é essencial para a saúde sendo um componente crucial das políticas públicas de proteção à saúde (WHO, 2022). Portanto, a construção de sistemas de abastecimento de água para consumo humano (SAA) tem se mostrado uma estratégia importante de saneamento. Esses sistemas, sob responsabilidade do governo, consistem em instalações robustas que garantem o fornecimento contínuo de água potável limpa com custos minimizados por meio da escala de produção (DAIGGER, 2019).

No entanto, em escalas menores, muitas comunidades dependem de soluções alternativas de abastecimento de água, que desempenham um papel crucial na satisfação de suas necessidades, uma vez que os suprimentos de água produzidos e consumidos localmente tendem a custar menos (DAIGGER, 2019). Essas comunidades, geralmente devido à disponibilidade de água ou localizações remotas, não podem ser atendidas pelas SAA. Essas soluções alternativas podem ser divididas em soluções alternativas coletivas (SAC) e soluções alternativas individuais (SAI). De acordo com Daluwatte (2020), muitas dessas soluções alternativas são gerenciadas pelas próprias comunidades na forma de cooperativas chamadas "sociedades de água" e são supervisionadas pelas autoridades de saúde municipais e estaduais.

Embora esses sistemas alternativos possam atender a aspectos quantitativos de fornecimento, em muitos casos, a água desses sistemas não atende às condições adequadas para consumo devido a certas características físicas, químicas ou microbiológicas que se desviam dos padrões recomendados. Além disso, devido à sua natureza, a capacidade de monitorar a qualidade da água e investir em tecnologias de tratamento de água é mais limitada. Portanto, o

desenvolvimento e a seleção de tecnologias cada vez mais viáveis são um dos desafios para essas comunidades (DALUWATTE, 2020).

No aspecto químico, a concentração de flúor tem sido uma questão reconhecida globalmente, especialmente na Índia, China, África Central e América do Sul (WHO, 2022). De acordo com Ahmad et al. (2022), o consumo de água com concentração excessiva de flúor está relacionado a patologias relacionadas aos sistemas esquelético e dental, conhecidas como fluorose, e a muitas outras doenças, dependendo da dose.

Várias estratégias de desfluoretação da água foram propostas. No entanto, o desempenho dessas estratégias de desfluoretação em condições reais de fornecimento ainda não está consolidado, especialmente no que diz respeito à viabilidade econômica sob condições contínuas de uso.

Para alcançar eficiência ótima e viabilidade máxima, o mecanismo de precipitação por contato foi proposto por Fawell et al. (2013). Neste mecanismo, sais de cálcio e fósforo devem ser adicionados quantitativamente à água, e a remoção de flúor ocorre por precipitação quando essa mistura entra em contato com carvão ativado saturado com íons de flúor.

Portanto, o mecanismo de adsorção por precipitação por contato requer a implementação de um sofisticado sistema de supervisão e controle do processo de tratamento de água para permitir a adição correta de reagentes ao processo de tratamento e eliminar a necessidade de intervenção humana constante, uma vez que, após a saturação do carvão ativado, ele não pode mais remover flúor da água por si só, bem como a adição de cálcio e fosfato à água com alto teor de flúor, a menos que a mistura química seja trazida em contato com o carvão ativado saturado (DAHI, 1997).

Considerando o exposto, a pesquisa tem como objetivo desenvolver uma unidade compacta e automatizada para desfluoretação de águas de abastecimento que seja economicamente viável, fácil de operar e manter, imediatamente aplicável e adequada para as realidades de pequenas comunidades brasileiras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um sistema automatizado para a desfluoretação de águas subterrâneas até níveis adequados ao consumo humano e economicamente viável para atender as necessidades de coletivo de pequenas comunidades.

2.2 Objetivos específicos

- Diagnosticar a qualidade da água de consumo em propriedades isoladas da região de Santa Cruz do Sul, especialmente águas subterrâneas, com foco na presença de flúor na água;
- Propor soluções pontuais aos principais problemas encontrados no diagnóstico inicial;
- Dimensionar um sistema compacto de tratamento para desfluoretação de águas subterrâneas com capacidade de tratamento de até 5.000 L.h⁻¹;
- Construir de uma unidade modelo automatizada de desfluoretação de águas subterrâneas;
- Analisar a eficiência do sistema de desfluoretação em condições reais de operação.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica descrita a seguir está dividida em três partes principais. Inicialmente são descritos aspectos qualitativos e quantitativos da água de abastecimento. O segundo item descreve sobre a concentração de fluoreto na água de abastecimento e suas consequências à saúde. Por último, são abordadas técnicas de remoção de fluoreto de água de abastecimento.

3.1 Água de Abastecimento: aspectos quantitativos e qualitativos

No contexto do abastecimento hídrico e acesso à água, é essencial abordar tanto aspectos quantitativos quanto qualitativos para garantir a segurança e a equidade no acesso à água. Do ponto de vista quantitativo, a disponibilidade hídrica é uma consideração primordial. Fatores como mudanças climáticas, aumento populacional e atividades humanas impactam diretamente a quantidade total de água doce disponível em uma determinada região. A escassez hídrica, cada vez mais presente, torna-se um desafio global que exige atenção imediata. A busca pelo acesso universal à água potável, conforme estabelecido na Agenda 2030 da ONU, destaca a importância fundamental de assegurar quantidades adequadas para atender às necessidades crescentes da população.

A proporção da população com acesso confiável à água potável segura é um indicador crucial para avaliar o sucesso global de um programa de abastecimento de água do ponto de vista da saúde pública. O Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6.1 da Agenda 2030 busca atingir acesso universal e equitativo à água potável segura e acessível para todos. O acompanhamento desse objetivo é realizado por meio do indicador "proporção da população que utiliza serviços de água potável com gestão segura", referindo-se ao uso de uma fonte de água aprimorada acessível no local, disponível quando necessário, e isenta de contaminação fecal e química prioritária (WHO, 2022).

A Organização das Nações Unidas (UN, 2023) estima que, em 2020, 26% da população mundial não tinha acesso à água potável segura, evoluindo de 30% em 2015 para o mesmo parâmetro. Com relação a um nível básico de abastecimento, ou seja, sem quaisquer métodos de tratamento, 9% não tinham acesso em 2020, em comparação a 12% em 2015.

Apesar da importância dos aspectos qualitativos, é primordial reconhecer que a garantia de quantidades adequadas de água é o ponto de partida essencial para qualquer discussão sobre qualidade. Sem um suprimento quantitativo suficiente, os esforços para garantir a qualidade da água podem ser comprometidos. Portanto, a ênfase na disponibilidade hídrica deve ser considerada como prioritária, estabelecendo uma base sólida para, posteriormente, abordar os desafios qualitativos de forma mais eficaz.

Por isso, a WHO (2022), classifica o nível de acesso à água de cada família ou comunidade através da distância (ou tempo) entre a fonte de abastecimento e a residência (local de consumo). Desta forma, denomina-se como acesso inadequado, aquelas comunidades onde o deslocamento até a fonte de água está a menos de 30 minutos (WHO,2022). A Tabela 1 apresenta a classificação dos níveis de acesso à água e respectivos níveis de risco à saúde.

Tabela 1. Nível de acesso à água e quantidade captada

Nível de acesso	Distância/tempo	Volume de água coletada	Situação referente às necessidades básicas de consumo e higiene
Acesso inadequado	Mais de 1000 m ou mais de 30 min de deslocamento.	Muito baixo. Menos de 5 litros por pessoa ao dia	Consumo: comprometido. Higiene: comprometida, inclusive em relação à comida, limpeza de mãos e face. Demais processos realizados na fonte.
Básico	Entre 100 e 1000 m ou de 5 a 30 min de deslocamento.	Não superior a 20 litros por pessoa ao dia.	Consumo: tipicamente garantido. Higiene: é possível a limpeza de mãos e alimentos. Banho e lavanderia (roupas e utensílios domésticos) somente se forem realizados na própria fonte.
Intermediário	Disponibilidade de água em ao menos uma torneira da residência, ou em um raio de até 100 m ou 5 min de deslocamento.	Em média, 50 litros de água por pessoa ao dia.	Consumo: garantido. Higiene: toda a higiene básica pessoal e de alimentos é garantida. Banho e lavanderia (roupas e utensílios domésticos) são assegurados.
Ótimo	Disponibilidade de água em múltiplos pontos de abastecimento dentro da residência.	Em média, 100 a 200 litros de água por pessoa ao dia.	Consumo: completamente garantido. Higiene: todas as necessidades atendidas.

Fonte: Adaptado de WHO (2022).

Com relação aos aspectos qualitativos da água, segundo a WHO (2022), estes podem ser ordenados em graus de prioridade. Assim, os aspectos microbiológicos da água são prioridade, em qualquer sistema de abastecimento, seguido dos aspectos químicos, radioativos e, por último, pelos aspectos de aceitação.

Nesse contexto, é importante destacar as distinções entre os aspectos químicos e microbiológicos. A presença de organismos patogênicos na água de abastecimento pode resultar em impactos imediatos e amplos na saúde dos consumidores, sem necessariamente alterar as características organolépticas que poderiam alertar os consumidores sobre a sua

qualidade. Por outro lado, são raras as substâncias químicas na água que podem ocasionar problemas agudos de saúde através do consumo imediato e não de uma exposição constante e duradoura, a menos que haja uma contaminação maciça da água, como em casos de acidentes ambientais. Portanto, devido à sua tendência a não causar efeitos agudos, os contaminantes químicos costumam ser considerados um problema de menor prioridade em comparação com os contaminantes microbiológicos, que geralmente têm impactos imediatos na saúde.

Aspectos radioativos relacionados à presença de radionuclídeos no ambiente, também devem ser considerados, ainda que em circunstâncias normais seja um fenômeno raro. Os valores referência recomendados pela WHO (2022) têm função de informar valores de radiação normais, possibilitando a identificação e auxiliando no monitoramento e remediação de áreas contaminadas. A abordagem utilizada para estes aspectos é a de triagem para valores acima dos limites, desencadeando investigações mais aprofundadas, mesmo que estes valores não representem risco imediato à saúde (WHO, 2022).

Por último, a aceitação da água de abastecimento pelos consumidores se baseia em propriedades como aparência, sabor, odor, cor, turbidez, e outros parâmetros perceptíveis aos seus sentidos. Estes parâmetros são menos prioritários no sentido de que, por exemplo, uma alteração no sabor da água pode não significar diretamente risco à saúde, assim como uma água de percepção ótima pode apresentar um risco elevado, a depender das demais características citadas anteriormente.

3.2 Fluoreto na água de abastecimento e suas consequências à saúde

A exposição à íons fluoreto, especialmente na fase de desenvolvimento da dentição, é um importante aliado na prevenção de cáries, já que auxilia na resistência óssea e no esmalte dos dentes. Porém, em concentrações elevadas, o contato constante com flúor causa problemas à saúde, especialmente a doença conhecida como fluorose dental (AHMAD et al., 2022).

Esta doença é uma condição caracterizada pela hipomineralização do esmalte dentário devido à ingestão excessiva de flúor durante o desenvolvimento dos dentes (GREEN et al., 2019). A gravidade da fluorose dentária pode variar, desde áreas levemente brancas ou opacas no esmalte até formas mais graves com descoloração amarelada ou marrom escuro e porosidades na superfície (BARAKAT et al., 2022, FEJERSKOV et al. 1988). O índice de Thylstrup & Fejerskov (índice de TF), é frequentemente utilizado para a determinação do nível de fluorose dental. Este índice classifica a fluorose dental, com base na aparência clínica, em

escores que variam de 0 a 9, permitindo assim a classificação da fluorose dental em diferentes níveis de gravidade. Assim, o aumento dos valores da escala ordinal do índice indica um aumento na severidade de fluorose, de forma que uma pontuação de 0 indica que o esmalte apresenta uma translucidez normal, pontuações de 1 a 4 representam graus de opacidade crescente; e pontuações de 5 ou superior indicam perdas mais severas de esmalte (FEJERSKOV et al., 1988).

Além disso, cabe salientar que apesar da água ser a principal fonte de fluoreto na alimentação humana, alguns outros produtos de uso diário apresentam flúor em sua composição, como pastas de dente, enxaguantes bucais, remédios, cosméticos e gomas de mascar (AHMAD et al, 2022), além de alimentos e bebidas como chás, peixes, alimentos processados como cereais, doces, molhos e outros (ŠTEPEC; PONIKVAR-SVET, 2019). Da mesma forma, é importante destacar que o flúor é, habitualmente, adicionado à água de abastecimento público devido a sua ação como inibidor da cárie quando em concentrações adequadas, haja vista que o próprio Ministério da Saúde promove a fluoretação da água em sistemas públicos de abastecimento em todo país, constituindo-se um dos principais componentes do Programa Brasil Sorridente, lançado pelo Governo Federal em março de 2004 (FUNASA, 2012; BRASIL, 2022).

A Portaria Nº 888/2021, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021), estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e determina o valor de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ como o limite máximo de fluoreto em água para abastecimento público. Já no Estado do Rio Grande do Sul, a Secretaria Estadual da Saúde, por meio da Portaria Nº 10/1999 (RIO GRANDE DO SUL, 1999), com base em estudos específicos, definiu em $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ a concentração ideal de fluoreto em águas destinadas ao consumo humano no Rio Grande do Sul, devido a sua ação na inibição da cárie dental, e teores $0,6$ e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ como limites mínimos e máximos, respectivamente.

Segundo BRASIL (2014), após a ingestão, os fluoretos são rapidamente veiculados através da corrente sanguínea, depositando-se nos tecidos mineralizados, como dentes e ossos. Sua efetividade se deve à combinação de três fatores: a) o fortalecimento do esmalte pela redução da sua solubilidade perante o ataque ácido, inibindo a desmineralização; b) o favorecimento da remineralização; e c) a mudança na ecologia bucal pela diminuição do número e do potencial cariogênico dos microrganismos.

A WHO (2022) aponta que altas concentrações de flúor na água podem ser encontradas no mundo inteiro, mas é particularmente relevante na Índia, China, África Central e América do Sul, encontradas concentrações de até 10 mg L^{-1} , quase 7 vezes maior do que o valor máximo permitido.

É importante destacar que além da fluorose dental há a fluorose esquelética, a qual se desenvolve devido consumo contínuo de águas com teor de fluoretos ainda mais altos (de 3 mg L^{-1} a 6 mg L^{-1} (WHO, 2022). Devido às enormes quantidades e variedades de minerais com flúor que estão dispersos no solo, a identificação da origem de níveis elevados deste elemento na água é controversa. Deste modo, supõe-se que a presença de fluoreto em águas naturais ocorre devido à passagem destas através de minerais, como fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$). Segundo Meenakshi e Maheshwari (2006), a concentração de fluoreto em águas subterrâneas depende das características geológicas, químicas e físicas do aquífero, da porosidade e acidez do solo e rochas, da temperatura da água e da profundidade dos poços.

3.3 Remoção de fluoreto de águas naturais

A contaminação química da água, particularmente por fluoreto, não é de fácil tratamento. De fato, diversas estratégias de desfluoretação de águas têm sido propostos na literatura, envolvendo a utilização de sistemas de adsorção com alumina ativada (SANINI et al. 2022; BAVDA et al. 2018; SHIVAPRASAD et al. 2018), bentonita, carvão, caolinita (SRIMURALI, PRAGATHI E KARTHIKEYAN 1998; KAMBLE et al. 2009), nanocompósitos (SHIVAPRASAD et al. 2018)(NEHRA, 2020), troca iônica (ZHANG e JIA, 2018), bem como sistemas de osmose reversa (PONTIE et al. 2013), cristalização (DENG, 2020) e diálise (HICHOOR et al. 1999). No entanto, o desempenho dessas estratégias de desfluoretação em condições reais de fornecimento ainda não está consolidado, especialmente no que diz respeito à viabilidade econômica sob condições contínuas de uso.

Outros estudos (LOBO et al., 2005) demonstraram que a utilização de resina de troca iônica como meio adsorvente apresenta uma capacidade de remoção de fluoreto dez vezes superior à obtida com carvão ativado de osso em amostras sintéticas (5 mg L^{-1}). Contudo, em ensaios utilizando amostras naturais (água de poço), os resultados obtidos pela utilização de carvão ativado de osso foram superiores aos apresentados pela utilização de resina de troca iônica como meio adsorvente. Isto pode ser justificado pelo fato da resina de troca iônica (resina

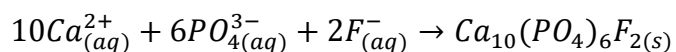
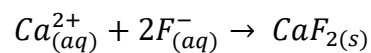
aniônica), não ser seletiva ao fluoreto, assim, adsorvendo outros íons presentes nas amostras. Desta forma, cloreto, carbonato, bicarbonato, sulfato, fosfato, entre outros, acabam competindo com íons fluoreto, pelos sítios ativos da resina, reduzindo significativamente a sua eficiência para os objetivos práticos de abastecimento de água.

Costa et al. (2018), Funasa (2013) e Funasa (2018), demonstraram resultados promissores quanto a eficiência do carvão ativado de osso na adsorção de fluoreto de águas subterrâneas. Os resultados obtidos por Costa et al. (2018) demonstraram que filtros de adsorção produzidos com 6 kg de carvão ativado de osso (20 x 50 mesh) apresentam uma capacidade de tratamento de 2.126 litros de água, reduzindo a concentração de fluoreto de 4 mg L⁻¹ para níveis adequados ao consumo humano ($\leq 1,5$ mg L⁻¹). Estas características, tornam estes filtros adequados para uso residencial, no ponto de consumo, atendendo as necessidades de consumo de uma família composta por até 6 pessoas (consumo de 2 litros por pessoa ao dia) ou em escolas, por um período de até 180 dias (Figura 1). Neste estudo, os autores descrevem que o carvão ativado de osso apresentou, em média, uma capacidade de adsorção de fluoreto de 1.200 mg.kg⁻¹, em condições naturais de pH da água (tipicamente superior a 9,0).



Figura 1 - Filtro de desfluoretação por adsorção proposto por Costa et al. (2018).

Além disso, Dahi (1997) e Fawell et al. (2013) descrevem a utilização de carvão ativado de osso no processo de precipitação por contato, como uma alternativa para aumentar a eficiência dos sistemas de desfluoretação. O processo de precipitação por contato não é totalmente conhecido, mas presume-se que seja uma combinação de precipitação de fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) e fluorita (CaF_2).



A precipitação da fluorapatita ocorre em contato com a estrutura de apatita do carvão de osso, que é o catalisador para tanto (FAWELL et al., 2013). A remoção de fluoreto da água misturada com os sais de cálcio e fósforo ocorre quando esta entra em contato com o carvão saturado de fluoreto (DAHI, 1997).

4 METODOLOGIA

Este trabalho foi dividido em duas grandes partes, a primeira buscando entender o contexto regional da utilização de águas subterrâneas em propriedades e comunidades isoladas, na qual foi realizado um estudo na região de Venâncio Aires, avaliando a qualidade da água para consumo em 101 propriedades rurais, com foco na identificação de problemas em sua potabilidade, especialmente em relação à concentração excessiva de flúor, que é um problema conhecido na água desta região. O estudo envolveu a coleta e análise de amostras de água em propriedades rurais, além de pesquisa para compreender o uso da água e a percepção da qualidade pelos usuários. A descrição completa e detalhada está apresentada no primeiro artigo, o qual foi submetido para a revista *Ambiente & Água*.

A segunda parte do trabalho se trata do desenvolvimento da solução automatizada para desfluoretação, objetivo principal deste trabalho, para o qual foi utilizado a metodologia apresentada por Dresch, Lacerda e Júnior (2015), de *Design Science Research (DSR)*. De acordo com os autores, esta metodologia tem como foco causar mudanças e desenvolver soluções para problemas reais e pertinentes, aliando a construção de artefatos e a contribuição acadêmica, estabelecendo-se como uma metodologia intermediária entre as abordagens científicas tradicionais e as soluções práticas de problemas cotidianos. A proposição desta tecnologia de desfluoretação, incluindo as etapas de projeto, instalação e monitoramento será inserida na configuração sugerida pelos mesmos autores, na forma de etapas. A Figura 2 apresenta o diagrama da pesquisa, aplicando-se a metodologia proposta ao tema do trabalho.

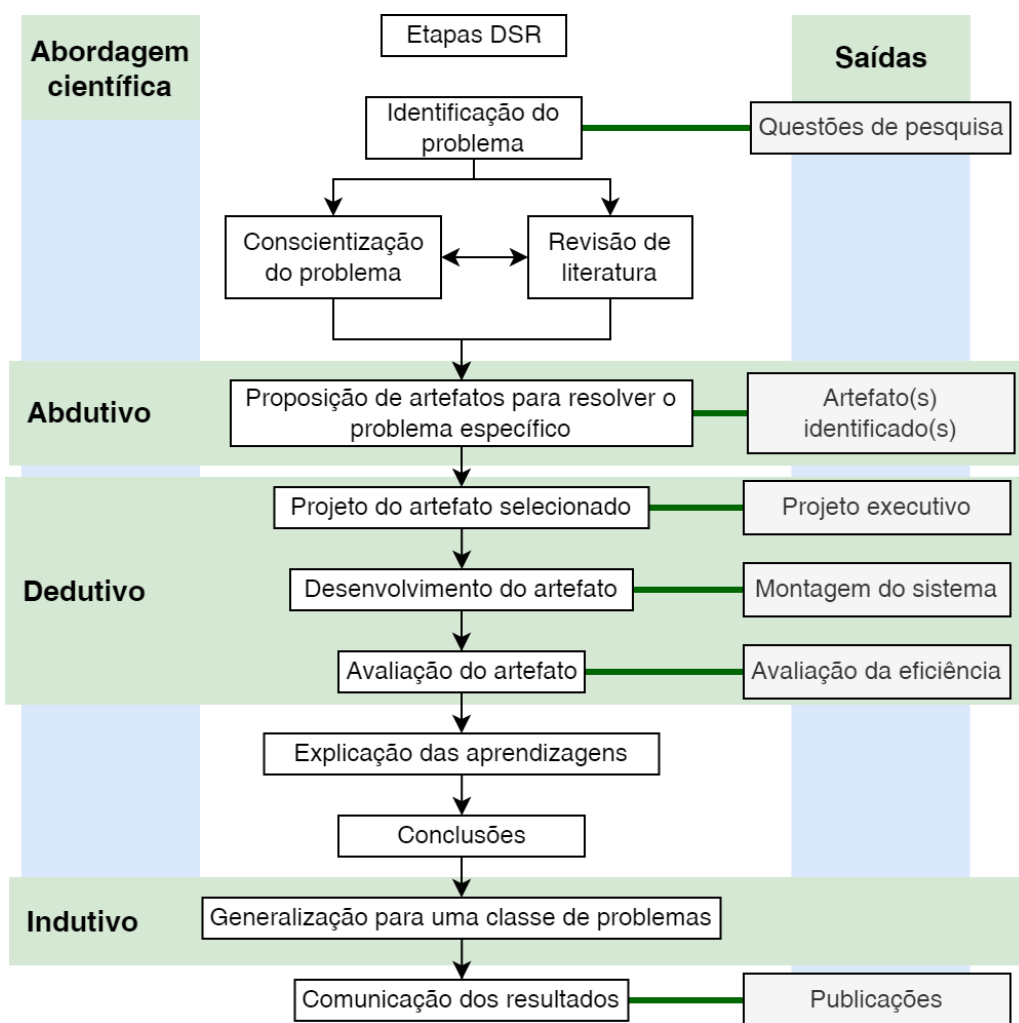


Figura 2 - Diagrama da metodologia proposta para o trabalho. Adaptado de Dresch, Lacerda e Júnior (2015).

As etapas definidas através da análise metodológica servem como base para a definição das atividades propostas na execução do trabalho. Além disso, as saídas deste diagrama permitem definir as etapas metodológicas principais do trabalho, que são seis.

A primeira etapa compreende um conjunto de estudos e revisões, objetivando determinar a viabilidade inicial do sistema, observando as publicações e estado da arte atuais referentes ao tema. A segunda etapa se trata do diagnóstico da rede local, dimensionamento do sistema de desfluoretação proposto e seus requisitos de instalação e operação, identificando o artefato a ser desenvolvido. O desenvolvimento do projeto de executivo, com detalhamento da instalação elétrica, hidráulica e de supervisão e monitoramento do sistema de desfluoretação, de forma a permitir a confecção de sistemas compactos para o tratamento de água para o abastecimento público, correspondeu à terceira etapa. A etapa seguinte envolveu a montagem do sistema de desfluoretação e testes de desempenho do sistema. A quinta etapa compreende

análise da eficiência do sistema de desfluoretação em condições reais de operação. Por fim, a última etapa, foi dedicada à divulgação de resultados, por meio de publicações e participações em eventos.

Tais etapas foram detalhadamente executadas ao longo do desenvolvimento do projeto e estão apresentadas no segundo manuscrito desta dissertação, de forma a evidenciar os resultados obtidos no cumprimento desta metodologia.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesta pesquisa não apenas fornecem informações valiosas sobre o desenvolvimento de um sistema eficaz de desfluoretação de água em condições reais, mas também apontam para sua aplicabilidade prática em redes de abastecimento de água de pequena escala. Os experimentos em escala piloto permitiram uma compreensão aprofundada das características operacionais do mecanismo de desfluoretação por precipitação por contato, validando sua eficácia.

Os sistemas propostos demonstraram ser capazes de atender às demandas de redes de água menores, sem comprometer a qualidade da água de maneira indesejada. Além disso, a flexibilidade do mecanismo de desfluoretação por precipitação por contato permite ajustar a concentração de flúor na água tratada com base nas condições específicas de cada situação, proporcionando uma abordagem adaptável e eficiente.

Essa tecnologia não só se revelou viável em termos técnicos, mas também se destaca por sua aplicabilidade prática, com custos de implementação, operação e manutenção acessíveis. Isso é especialmente significativo para comunidades menos favorecidas, onde melhorias nas condições de água podem ter um impacto direto na qualidade de vida.

Em síntese, os resultados desta pesquisa sugerem que a implementação desse sistema de desfluoretação pode representar um passo significativo para a promoção da saúde pública, garantindo o acesso à água potável de qualidade em comunidades que enfrentam desafios relacionados à concentração excessiva de flúor em suas fontes de água naturais.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como forma de dar continuidade aos estudos realizados e ao sistema desenvolvido, sugere-se a automatização da dissolução dos reagentes na água, sendo este o único passo manual deste sistema de tratamento. Também, pode ser estudada a possibilidade da utilização do sistema para tratamento de água com outras alterações além do flúor, adaptando-se o meio adsorvente e/ou o método de tratamento.

8 ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO

Além das etapas obrigatórias do mestrado, também foram realizadas as seguintes atividades extras:

- 1) Apresentação do trabalho na 44ª Reunião Anual da SBQ
- 2) Apresentação do trabalho na 45ª Reunião Anual da SBQ
- 3) Publicação de Short Communication "Fast and low-cost method for direct and simultaneous determination of nitrogen and carbon in soybean leaves using benchtop and portable NIR devices" à revista *Journal of the Science of Food and Agriculture* em parceria com os demais autores:
Isadora Cristina Marteli da Silva, José Guilherme Abich, Natalia Bechi Maurer, Jocelene Soares, Roberta Oliveira Santos Gilson Augusto Helfer e Adilson Ben da Costa.
- 4) Publicação do artigo "At-line monitoring of industrial corn seed classification quality by digital images analysis using smartphone" à revista *Journal of Food Process Engineering* em parceria com os demais autores:
Camila Angela Gonzatti, Alexandro Ricardo Rodrigues de Souza, Rolf Fredi Molz, Roberta Oliveira Santos, Bruna Tischer, Adilson Ben da Costa

9 REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. et al. Fluoride contamination, consequences and removal techniques in water: a review. **Environmental science. Advances**, v. 1, n. 5, p. 620–661, 2022.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation: Washington DC). 2005.
- BARAKAT, A. et al. Minimal invasive technique for the esthetic management of dental fluorosis. **Journal of pharmacy & bioallied sciences**, v. 14, n. Suppl 1, p. S1050–S1053, 2022.
- BARDE, J. A. What Determines Access to Piped Water in Rural Areas? Evidence from Small Scale Supply Systems in Rural Brazil. **World Development**, v. 95, p. 88-110, 2017.
- BAVDA, A. R. et al. Investigating the chemistry of alumina based defluoridation using safe H⁺ source. **International journal of hydrogen energy**, v. 43, n. 47, p. 21699–21708, 2018.
- BONECHAR. Carvão Ativado. <https://www.bonechar.com.br/carvao-ativado> [s.d.] Acesso em 15/11/2023.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS / Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde**. – Brasília: Funasa, 2014.
- BRASIL. Fluoretação. <https://aps.saude.gov.br/ape/brasilsorridente/vigsanitaria>. [s.d.] Acesso em 15/11/2023.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. **Diário Oficial União**, Brasília, Edição 85, p. 127, 2021, Seção 1.
- BRASIL. Plano de Saneamento básico. <https://www.gov.br/cidades/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/saneamento/plano-nacional-de-saneamento-basico-plansab>. 2022. Acesso em 15/11/2023.
- CASTILHO, L. S. DE et al. Beliefs and attitudes about endemic dental fluorosis among adolescents in rural Brazil. **Revista de saude publica**, v. 44, n. 2, p. 261–266, 2010.
- CATANI, D. B. et al. Relationship between fluoride levels in the public water supply and dental fluorosis. **Revista de saude publica**, v. 41, n. 5, p. 732–739, 2007.
- COSTA, A. B. et al. **Remoção do excesso de flúor em águas naturais**. 1. ed. Santa Cruz do Sul: FUNASA/UNISC, 2018. v. 1. 22p.

DAHI, Eli. **Development of the contact precipitation method for appropriate defluoridation of water**. Em: 2nd International Workshop on Fluorosis prevention and defluoridation of water. [s.l.: s.n.].

DAIGGER, G. T. et al. Progress and promise transitioning to the one water/resource recovery integrated urban water management systems. **Journal of environmental engineering** (New York, N.Y.), v. 145, n. 10, p. 04019061, 2019.

DALUWATTE, D. D. S.; SIVAKUMAR, S. Community-based water governance for adaptation to water reduction and scarcity in Badulla district of Sri Lanka. **Journal of water and climate change**, v. 13, n. 2, p. 451–462, 2022.

DENG, L. et al. Defluoridation by fluorapatite crystallization in a fluidized bed reactor under alkaline groundwater condition. **Journal of cleaner production**, v. 272, n. 122805, p. 122805, 2020.

DRESCH, A.; DANIEL PACHECO LACERDA; VALLE, A. **Design Science Research**. [s.l.] Bookman Editora, 2020.

EDMUNDS, W. M.; SMEDLEY, P. L. Fluoride in Natural Waters. Em: **Essentials of Medical Geology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. p. 311–336.

FAWELL, J. et al. **Fluoride in Drinking-water** (IWA Publishing). 2013.

FEJERSKOV, O.; MANJI, F.; BAELUM, V. **Dental Fluorosis: A Handbook for Health Workers**; Munksgaard: Copenhagen, Denmark, p. 123, 1988.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. Drinking water quality and fluoride concentration. **Revista de saude publica**, v. 45, n. 5, p. 964–973, 2011.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. Brasília: Funasa, 2012.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **6º Caderno de pesquisa em engenharia de saúde pública**. Desfluoretação parcial de águas subterrâneas. Brasília: Funasa, 2013.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. Sistemas de tratamento para desfluoretação parcial de águas subterrâneas com presença de flúor superior à estabelecida na Portaria MS nº 2.914/2011. **9º Caderno de pesquisa em engenharia de saúde pública**. Brasília: Funasa, 2018.

GONZÁLEZ-PONCE, H. A. et al. Regeneration analysis of bone char used in water defluoridation: Chemical desorption route, surface chemistry analysis and modeling. **International journal of chemical engineering**, v. 2023, p. 1–12, 2023.

GREEN, R. et al. Association between maternal fluoride exposure during pregnancy and IQ scores in offspring in Canada. **JAMA pediatrics**, v. 173, n. 10, p. 940–948, 2019.

HICHOOR, M. et al. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. **Separation and purification technology**, v. 18, n. 1, p. 1–11, 1999.

KAMBLE, S. P. et al. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 687–693, 2009.

KIMAMBO, V., BHATTACHARYA, P., MTALO, F., MTAMBA, J., & AHMAD, A. Review of Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art. **Groundwater for Sustainable Development**, 9. Published, 2019.

LI, P.; WU, J. Drinking water quality and public health. **Exposure and health**, v. 11, n. 2, p. 73–79, 2019a.

LI, P.; WU, J. Sustainable living with risks: meeting the challenges. **Human and ecological risk assessment: HERA**, v. 25, n. 1–2, p. 1–10, 2019b.

LOBO, E. A. et al.. Desfluoretação Parcial de Águas Naturais. Relatório Técnico Final. **Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul**, 2005.

MACHADO, A. V. M.; OLIVEIRA, P. A. D.; MATOS, P. G. Review of community-managed water supply—factors affecting its long-term sustainability. **Water**, v. 14, n. 14, p. 2209, 2022.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A. et al. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4014–4021, 2014.

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

NEHRA, S.; RAGHAV, S.; KUMAR, D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study. **Environmental pollution** (Barking, Essex: 1987), v. 258, n. 113773, p. 113773, 2020.

PONTIE, M. et al. Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: the first world unit, Thiadiaye (Senegal). **Desalination and water treatment**, v. 51, n. 1–3, p. 164–168, 2013.

POTYRAILO, R. A.; MIRSKY, V. M. ChemInform Abstract: Combinatorial and high-throughput development of sensing materials: The first 10 years. **ChemInform**, v. 39, n. 19, 2008.

RATHNAYAKE, A. et al. Essence of hydroxyapatite in defluoridation of drinking water: A review. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 311, n. 119882, p. 119882, 2022.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual da Saúde. 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. **Diário Oficial do Estado**, Porto Alegre, 27 ago. 1999.

SANINI, B. et al. Impregnation of activated alumina with CeO₂ for water defluoridation. **Materials chemistry and physics**, v. 291, n. 126648, p. 126648, 2022.

SHIVAPRASAD, P. et al. Synthesis of nano alumina for defluoridation of drinking water. **Nano-structures & nano-objects**, v. 13, p. 109–120, 2018.

SOLANKI, Y. S. et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review. **The Science of the total environment**, v. 807, n. Pt 1, p. 150601, 2022.

SRIMURALI, M.; PRAGATHI, A.; KARTHIKEYAN, J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 99, n. 2, p. 285–289, 1998.

ŠTEPEC, D.; PONIKVAR-SVET, M. Fluoride in human health and nutrition. **Acta chimica slovenica**, v. 66, n. 2, p. 255–275, 2019

UNITED NATIONS. Sustainable development goals: 17 goals to transform our world | united nations. <https://www.un.org/en/exhibits/page/sdgs-17-goals-transform-world> [s.d.] Acesso em 15/11/2023.

UNITED NATIONS. The United Nations World Water Development Report 2023: partnerships and cooperation for water. 2023.

WEI, Y. et al. Synergistic fluoride adsorption by composite adsorbents synthesized from different types of materials-A review. **Frontiers in chemistry**, v. 10, p. 900660, 2022.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda**. 2022.

WU, J.; ZHANG, Y.; ZHOU, H. Groundwater chemistry and groundwater quality index incorporating health risk weighting in Dingbian County, Ordos basin of northwest China. **Chemie der Erde: Beitrage zur chemischen Mineralogie, Petrographie und Geologie**, v. 80, n. 4, p. 125607, 2020.

YADAV, K. K. et al. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability. **Environment international**, v. 111, p. 80–108, 2018.

ZHANG, Y.-X.; JIA, Y. Fluoride adsorption on manganese carbonate: Ion-exchange based on the surface carbonate-like groups and hydroxyl groups. **Journal of colloid and interface science**, v. 510, p. 407–417, 2018.

ZÚÑIGA-MURO, N. M. et al. Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char. **Journal of fluorine chemistry**, v. 197, p. 63–73, 2017.