

# Revisão sobre os fatores interferentes nos processos adsorptivos aplicados à desfluoretação da água subterrânea

*Review on interfering factors in adsorptive processes applied to groundwater defluoridation*

Robson Alves de Oliveira<sup>1\*</sup>, Roziane Sobreira dos Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Engenharia Ambiental, Ji-Paraná, ORCID, <https://orcid.org/0009-0009-9321-2961>, [robson.oliveira@unir.br](mailto:robson.oliveira@unir.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Matemática e Estatística, Ji-Paraná, ORCID, <https://orcid.org/0000-0001-6973-9194>, [roziane@unir.br](mailto:roziane@unir.br)

\* Correspondência: [robson.oliveira@unir.br](mailto:robson.oliveira@unir.br)

Citação: Oliveira, R. A. de; Santos, R. S. dos. Revisão sobre os fatores interferentes nos processos adsorptivos aplicados à desfluoretação da água subterrânea. *RBCA* 2024, 13, 3. P.318-346.

Editor de Seção: Dra. Karen Janones da Rocha

Recebido: 11/07/2024

Aceito: 20/08/2024

Publicado: 02/09/2024

Nota do editor: A RBCA permanece neutra em relação às reivindicações jurisdicionais em sites publicados e afilições institucionais.



Copyright: © 2024 pelos autores. Enviado para possível publicação em acesso aberto sob os termos e condições da licença Creative Commons Attribution (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**ABSTRACT:** The adsorption is highly researched for the removal of fluoride (F<sup>-</sup>) ions from the groundwater, and the temperature, pH, adsorbent mass and presence of interfering ions influence F adsorption. This paper reviews recent work and its conclusions on the effect of these parameters on the use of adsorption for defluoridation. Thus, it was possible to conclude that: (I) the elevation of temperature during the process does not bring significant improvement to the adsorption of F<sup>-</sup>; (II) the adsorption capacity is stable in acid medium, which favors the attraction between the adsorbent surface and the F<sup>-</sup> ions; (III) that, independently of the adsorbent used, an increase in the mass after a certain limit leads to a reduction of adsorption capacity; (IV) that HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions are the ones that have a significant effect on F adsorption, and ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> are the ones that least interfere with F removal.

**Keywords:** pH effect; Mass effect; Anions effect.

**RESUMO:** A adsorção é muito pesquisada para a remoção de íons fluoreto (F<sup>-</sup>) da água subterrânea, sendo que a temperatura, pH, massa de adsorvente e presença de íons interferentes influenciam na adsorção de F<sup>-</sup>. O presente artigo revisa trabalhos recentes e suas conclusões sobre o efeito desses parâmetros na utilização da adsorção para à desfluoretação. Assim foi possível concluir que: (I) a elevação da temperatura durante o processo não traz melhoria significativa para a adsorção de F<sup>-</sup>; (II) a capacidade de adsorção é estável em meio ácido, o que favorece a atração entre a superfície adsorvente e os íons F<sup>-</sup>; (III) que independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da massa após um determinado limite leva a uma redução da capacidade de adsorção; (IV) que os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> são os que apresentam efeito significativo na adsorção de F<sup>-</sup>, e os íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> são os que menos interferem na remoção de F<sup>-</sup>.

**Palavras chaves:** Efeito do pH; Efeito da massa de adsorvente; Efeito dos ânions



## Introdução

Os mananciais subterrâneos constituem-se em fontes de água de boa qualidade em áreas urbanas, bem como áreas rurais, porque são relativamente isentos de contaminantes orgânicos (AHAMAD et al., 2018; BHAUMIK; MONDAL, 2014). No entanto, as características químicas das águas subterrâneas desempenham um papel importante ao determinar se estas estão disponíveis para utilização (KARMAKAR et al., 2016; TOMAR; KUMAR, 2013). A presença de certos íons inorgânicos, em baixas ou altas concentrações, torna-a imprópria para consumo (AHAMAD et al., 2018). O fluoreto ( $F^-$ ) é um dos principais contaminantes da água subterrânea que causam problemas de saúde (DAYANANDA et al., 2014; SAMARGHANDI et al., 2015; TOMAR; KUMAR, 2013; WHO, 2011). Ele é considerado uma toxina cumulativa (ANSARI et al., 2011; BHAUMIK; MONDAL, 2014) e um dos mais sérios limitadores para utilização da água subterrânea (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011).

Diante disso, algum tipo de tratamento especial deve ser empregado para remoção do excesso desse íon (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; BHAUMIK; MONDAL, 2014; TOMAR; KUMAR, 2013; TOMAR; PRASAD; KUMAR, 2013). A adsorção é um meio de separação de misturas que tem passado por um grande desenvolvimento, sendo frequentemente recomendada como um método simples e de baixo custo para remover o excesso de  $F^-$  da água subterrânea (RAGHAV; KUMAR, 2019), sendo econômico, é muito pesquisada para a remoção de  $F^-$ . Isto é particularmente importante em regiões pobres do mundo onde instalações avançadas de tratamento de água não são uma opção (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017).

Dentre os fatores que influenciam na adsorção de  $F^-$ , Suriyaraj e Selvakumar (2016) citam temperatura, pH e massa do adsorvente. É desejável ter o conhecimento desses parâmetros e da sua influência sobre a capacidade de adsorção, a fim de maximizar a eficiência do processo de adsorção de  $F^-$  (BHAUMIK; MONDAL, 2014). Além desses fatores deve-se considerar o efeito de íons interferentes que estão presentes na água e que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o  $F^-$ .

Assim, no presente artigo uma extensa revisão em trabalhos recentes foi realizada com ênfase na influência da temperatura, pH, massa do adsorvente e ânions coexistentes na utilização da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para abastecimento humano.

## 2, Materiais e Métodos

Dentre vários métodos utilizados para desfluoretação da água, o processo de adsorção é amplamente utilizado e oferece resultados satisfatórios. Por isso é um método atrativo para a remoção do íon fluoreto ( $F^-$ ) em termos de custo, simplicidade de projeto e operação das unidades. Vários adsorventes convencionais e não convencionais podem ser utilizados para a remoção de fluoreto da água. O presente artigo revisa os trabalhos recentes e suas conclusões sobre o efeito da temperatura, pH, massa de adsorvente e presença de íons interferentes na adsorção de  $F^-$  para sua remoção da água subterrânea. Para obter informações relativas à metodologia e condições experimentais detalhadas, os leitores devem consultar os artigos completos listados nas Referências.

## 3.Resultados e Discussão

### A influência da temperatura na adsorção de $F^-$

Segundo Nascimento et al. (2014), a influência da temperatura em processos de adsorção está relacionada com a energia cinética, mobilidade, solubilidade e potencial químico do adsorvato. Assim, uma mudança na temperatura de um processo conduzirá

a uma alteração na capacidade de adsorção. Vários autores constataram em seus estudos que um aumento da temperatura tem um efeito negativo no processo de adsorção de  $F^-$ , o que é um indicativo de que o processo é exotérmico, e que temperaturas mais baixas favorecem a remoção do  $F^-$ . A Tabela 1 apresenta os materiais adsorventes e os intervalos de temperatura estudados por esses autores.

**Tabela 1** – Materiais adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos exotérmicos de remoção de  $F^-$  por adsorção.

Referência	↑ Temperatura ↓ Capacidade de adsorção	
	Materiais adsorventes	Temperatura
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregnadas via tecnologia verde	20-30 °C
Azari et al. (2015)	Nanoadsorvente de óxido de ferro e prata	20-50 °C
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana	40-70 °C
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	-
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC)	25-35 °C
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	20-60 °C
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto UiO-66-NH <sub>2</sub>	20-60 °C
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC).	25-45 °C
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	40-100 °C
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	25-35 °C
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	25-55 °C
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita	25-35 °C

**Fonte:** Autores, (2019)

Provavelmente a elevação da temperatura provoca uma redução na espessura da camada limite (BHAUMIK; MONDAL, 2014), e altera a solubilidade do  $F^-$  (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015), assim os íons  $F^-$  tende a escapar da superfície adsorvente (fase sólida) para a solução (fase líquida), o que resulta na redução da capacidade de adsorção quando a temperatura é aumentada. Outra possibilidade, apontada por Mondal, Bhaumik e Datta (2015), é que ocorre um aumento na energia térmica do  $F^-$  adsorvido a temperaturas mais altas, o que acaba causando um aumento da dessorção.

Entretanto, são encontrados trabalhos nos quais é relatado que a adsorção de  $F^-$  aumenta, com a elevação da temperatura, o que é um indicativo de que o processo de

adsorção é endotérmico. A Tabela 2 apresenta os adsorventes e os intervalos de temperatura estudados por esses autores.

**Tabela 2.** Adsorventes e intervalos de temperatura estudados em processos endotérmico de remoção de  $F^-$  por adsorção.

↑ Temperatura ↑ capacidade de adsorção		
Referência	Materiais adsorventes	Temperatura
Chen et al. (2016)	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	25-45 °C
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	15-45 °C
Rojas-Mayorga et al. (2015)	Carbono ativado de osso, sintetizado via doping metálico, usando sais de alumínio e ferro	-
Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ -AlOOH@CS (pseudoboemita e shell quitosana)	20-50 °C
Zhang et al. (2016)	Hidróxidos duplos lamelares LDHs e óxido de alumínio (LDHs/ $Al_2O_3$ )	-

**Fonte:** Autores, (2019)

De acordo com Ghosh et al. (2014), a elevação da temperatura provavelmente ocasiona um aumento dos sítios termicamente acessíveis para a adsorção de  $F^-$ , por desobstrução de poros, na superfície dos adsorventes.

Conclui-se que, dos 17 trabalhos analisados, em 12 foi constatado que uma elevação da temperatura de até 60 °C durante o processo não traz melhoria significativa para a capacidade de adsorção de  $F^-$ . Ressalta-se ainda que essa constatação é muito importante para a utilização da adsorção para a desfluoretação, já que um sistema real deve funcionar a temperatura ambiente, e que nesse sistema a elevação da temperatura para um eventual ganho na capacidade de adsorção não é viável economicamente.

### A influência do pH na adsorção de $F^-$

A determinação do valor de pH favorável é uma etapa fundamental, pois este controla todo o processo de desfluoretação química (NUR et al., 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). O pH interfere na interface sólido/líquido, alterando as cargas superficiais e os grupos funcionais, modificando as propriedades da superfície e os sítios ativos dos adsorventes (AZARI et al., 2015; LIANG et al., 2018). O primeiro passo na identificação do intervalo de pH favorável é a determinação do ponto de carga zero (pHPZC). O balanço de cargas elétricas na superfície do adsorvente pode ser positivo, negativo ou zero. O pHPZC é definido como o pH em que a carga líquida da superfície do adsorvente é zero. Se o  $pH < pHPZC$ , a carga de superfície é positivamente carregada pela quantidade excessiva de íons  $H^+$ , conseqüentemente é favorecida a adsorção de ânions. Se  $pH > pHPZC$ , a carga de superfície é negativamente pelos íons  $OH^-$ , e em conseqüência é favorecida adsorção de cátions (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; MULLICK; NEOGI, 2019).

A Tabela 3 apresenta valores de pHPZC e do pH no qual foram obtidas as melhores condições de remoção de  $F^-$ , ou seja, maiores valores de eficiência de remoção ou de capacidade de adsorção.

**Tabela 3.** Valores de  $pH_{pzc}$  e do pH de maior eficiência citados em estudos de remoção de  $F^-$ 

Referência	Materiais adsorventes	$pH_{pzc}$	$pH_{ideal}$
Ali, Allothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	-	7
Ansari et al. (2011)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	-	5
	Óxido de ferro	5,9	-
	Óxido de prata	7,1	-
Azari et al. (2015)	Óxido de ferro e prata (3:1)	6,0	3
	Óxido de ferro e prata (1:1)	6,7	-
	Óxido de ferro e prata (1:3)	6,1	-
Babaeivelni e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino ( $TiO_2$ )	6 - 6,5	2 - 5
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	-	4,5 - 5,5
Basu et al. (2013)	Alumina impregnada em grânulos de alginato	-	3,5 - 9,0
	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	6,2	5,6
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	8,1	6,1
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	8,2	7,2
	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica	-	4 - 9
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe	-	4 - 8
Cai et al. (2015b)	Adsorvente híbrido de Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares)	-	4 - 9
	nanocristalino reutilizável (LALDH-201)	-	4 - 9
Cai et al. (2016)	Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) dopados com La	-	5 - 6
Chai et al. (2013)	Nanopartículas de $Fe_3O_4/Al_2O_3$ dopadas com sulfato	11,20	4 - 10
Chen et al. (2016)	Microesferas de hidroxiapatita dopadas com sulfato (SHPA)	-	3 - 9
	Alumina ativada (AA)	8,9	5,84
Cheng et al. (2014)	Alumina ativada modificada com nitrato de lantânio (AA-LA)	9,6	4,99
Craig et al. (2015)	Alumina ativada	8	5,5 - 6,5
	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ ) modificada com CaO	11,9	4 - 10
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa ( $Al_2O_3$ )	8,2	-

Dehghani et al. (2016)	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) e de paredes simples (NCPSs)	-	5
Dong e Wang (2016)	Hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La)	7	2,8 - 5,2
Gao et al. (2014)	Mg, Al e hidróxidos duplos lamelares (LDHs) imobilizados em nano flocos magnéticos de alginato	9	5
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (adsorvente HCZMO).	-	5 - 7
Gong et al. (2012)	Alumina ativada (A1) PZC 1	10,1	
	Alumina ativada (A2) PZC 1	9,9	
	Alumina ativada (A3) PZC 1	9,7	
	Alumina ativada (A4) PZC 1	9,4	
	Alumina ativada (A5) PZC 1	9,2	
	Alumina ativada (A1) PZC 2	9,7	
	Alumina ativada (A2) PZC 2	9,7	
	Alumina ativada (A3) PZC 2	9,5	5,5 - 6,7
	Alumina ativada (A4) PZC 2	9,5	
	Alumina ativada (A5) PZC 2	9,4	
He et al. (2016)	Alumina ativada (A1) PZC 3	4,8	
	Alumina ativada (A2) PZC 3	5,3	
	Alumina ativada (A3) PZC 3	6,5	
	Alumina ativada (A4) PZC 3	6,8	
	Alumina ativada (A5) PZC 3	7,6	
He et al. (2016)	Nanofios de hidroxiapatita (HAP)	-	5 - 9
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /quitosana/Al(OH) <sub>3</sub>	-	5
Jia et al. (2015)	Adsorvente compósito à base de bayerita e feridrita (LFBC)	-	6 - 8
Jin et al. (2016)	Nanoplacas porosas de MgO e nanofios de MgO	-	2 - 11
Kang, Yu e Ge (2017)	Três diferentes morfologias de óxido de cério - CeO <sub>2</sub> (nanocubos, octaedros e nanobastões),	-	3
Karmakar et al. (2016)	Estrutura metal-orgânica fumarato de alumínio (AlFu MOF)	8,1	2 - 7
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,2	6 - 7
Liang et al. (2018)	Esferas magnéticas de quitosana modificadas com La <sup>3+</sup>	-	5
Lin, Liu e Chen (2016)	Composto UiO-66-NH <sub>2</sub>	-	3 - 7
Ma et al. (2014)	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CLDH)	10,7	-
	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH)	10,6	-
		5	

	Hidróxidos duplos lamelares de biocarbono-Mg/Al (CPLDH-Ca)	11,3 2	-
Mahapatra, Mishra e Hota (2013)	Nanofibras de alumina sintetizadas pelo método de "electrospinning"	-	7
Markeb et al. (2017)	Nanopartículas magnéticas de Ce-Ti@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	5 - 11
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (DTAB/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3,2	2
Mohan, Kumar e Srivastava (2014)	Biocarbono da palha de milho com remoção magnética (MCSBC)	1,96	2
	Biocarbono da palha de milho (CSBC)	2,01	
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	Cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (AICFA)	7,2	5
Mukherjee et al. (2017)	Biomassa de alga <i>Nostoc sp.</i> (BTA394) sem tratamento	5	5
	Carvão ativado em pó e zircônio (AC-Zn)	5,44	
	Carvão ativado em pó e magnésio (AC-Mg)	9,44	
Mullick e Neogi (2019)	Carvão ativado em pó e manganês (AC-Mnn)	6,23	2
	Magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom (AC-Mg-Mn-Zn)	11,9 0	
Nur et al. (2014)	Óxido férrico hidratado (HFO)	4 - 5	3
Prasad, Amin e Selvaraj (2014)	Compósito à base de Zr e extrato aquoso de Aloe vera (CNZr)	-	7 - 9
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN) e compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	-	6
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	-	2,9 - 10,1
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliácridamida (Zr-PAM/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).	-	1 - 8
Tomar; Prasad e Kumar (2013)	Compósito à base de zircônio e manganês (Zr-Mn)	-	7
	Carbono ativado granular comercial (GAC)	8,7	
Vences-Alvarez et al. (2015)	Carbono ativado granular comercial modificado com lantânio (GAC-La <sub>0,05</sub> )	8,9	5 - 6

Wan et al. (2015)	Nanopartículas magnéticas de $\gamma$ -AlOOH@ CS (pseudoboemita e shell quitosana) (ACMN)	10,1	4 - 10
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	-	4
Wu et al. (2016)	Hidróxido de alumínio intercalado com oxalato (HAO)	7	2
Xiang et al. (2014)	Adsorvente a base de nitratos de cálcio, alumínio e lantânio (Ca-Al-La)	-	3 - 8
Xu et al. (2016)	Alumina mesoporosa (MA)	-	3
Yu et al. (2018)	Fibras mesoporosas de ZrO <sub>2</sub>	4,0	3
Zhu et al. (2015a)	Microtúbulos e esferas de alunita	8,37	6 - 8
Zhu et al. (2015b)	Óxido bimetálico Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	2,6	2

**Fonte:** Autores, (2019)

No estudo de Ali, Alothman e Sanagi (2015), a capacidade máxima de adsorção (1,44 mg g<sup>-1</sup>) e remoção percentual (90%) foram obtidas em pH 7. Um aumento adicional no pH não aumentou a capacidade de adsorção. Portanto, esse valor foi considerado como sendo o pH ideal. Ansari et al. (2011) mostraram que a remoção de F<sup>-</sup> utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas é altamente dependente do pH das soluções. A adsorção máxima de 93,5% foi obtida em pH 5. Para valores de pH mais elevados, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente, atingindo 41,2% em pH 9. Essa redução da remoção de F<sup>-</sup> na faixa de pH alcalino foi atribuída à competição por sítios de adsorção entre os íons hidroxila e F<sup>-</sup>. Azari et al. (2015) demonstraram que a máxima remoção de F<sup>-</sup> (100%), de um nanoadsorvente de óxido de ferro-prata ocorreu em pH 3. Esta condição levou a um aumento do número de prótons H<sup>+</sup> na superfície do adsorvente, induzindo uma carga positiva. Assim, a atração eletrostática entre os prótons da superfície e os íons F<sup>-</sup> proporcionou um aumento da capacidade de adsorção. O desempenho da eficiência de adsorção caiu rapidamente em condições neutra e alcalina, sendo de 60% em pH 7,0 e 30% em pH 11. Essa redução da adsorção em pH alcalino foi atribuída à elevada produção de OH<sup>-</sup>, que gerou uma força de repulsão eletrostática com o F<sup>-</sup>.

Babaeiveli e Khodadoust (2013) estudaram o efeito do pH (na faixa de 2 a 11), na adsorção de F<sup>-</sup> sobre o pó de dióxido de titânio cristalino (TiO<sub>2</sub>). Foi observado um aumento do pH final para valores de pH inicial menores que 7. Os autores atribuíram esse efeito a liberação de OH<sup>-</sup> do Ti(OH)<sub>4</sub> que é formado por hidrólise do TiO<sub>2</sub> na região de 4 ≤ pH ≤ 10. Os autores esclarecem ainda que embora em pH mais baixo as espécies de F<sup>-</sup> protonado possam se formar, a observação mostrou que o pH final aumenta, o que foi interpretado como resultado da liberação de íons de hidróxido na solução. Por outro lado, a liberação de prótons pode ser a razão para a redução do pH final observada para valores de pH inicial maiores que 7. A máxima captação de F<sup>-</sup> foi observada em pH ácido (pH 2), com uma capacidade de adsorção de 0,2 mg g<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção reduziu para 0,16 mg g<sup>-1</sup> em pH 7, e para 0,14 mg g<sup>-1</sup> em pH 9, e foi de apenas 0,02 mg g<sup>-1</sup> em pH 11. Essa redução na absorção de F<sup>-</sup> na solução alcalina foi atribuída à competição entre os grupos hidroxila e íons F<sup>-</sup> pelos sítios ativos no adsorvente. Por outro lado, os sítios de superfície carregados positivamente na solução ácida aumentam a captação de F<sup>-</sup>.

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose para remoção de F<sup>-</sup>. No intervalo de pH 4,5 a 5,5 a adsorção na superfície do adsorvente é bastante eficiente. Os autores argumentaram que em meio fracamente ácido, o íon F<sup>-</sup> pode interagir com os grupos hidroxilas superficiais da celulose carregadas positivamente. Acima do pH 5,5, a desprotonação dos grupos hidroxila da

superfície do adsorvente e a competição entre a  $\text{OH}^-$  e o  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção ativos reduziu a eficiência do processo.

Basu et al. (2013) estudando um adsorvente composto por cálcio, alginato e alumina, verificaram que numa faixa de pH entre 3,5 a 9,0, a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  foi  $\geq 90\%$ . A eficiência diminuiu para 85% apenas para valores pH  $\geq 9$ , devido à competição com íons  $\text{OH}^-$ . Esta independência da eficiência de remoção do adsorvente em relação ao pH faz com que ele possa ser utilizado para a remoção de  $\text{F}^-$  da água potável originada de diferentes fontes, sem qualquer ajuste do pH. Bhaumik e Mondal (2014) realizaram 2 tratamentos no pó da casca da banana (BPD) e o utilizaram como adsorvente para a remoção de  $\text{F}^-$  de soluções aquosas, estudando o efeito do pH na faixa de 2 a 10. O pHPZC foi de 6,2; 8,1 e 8,2 para o pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1), o tratado termicamente (BPD-2) e o revestido com cálcio (BPD-3), respectivamente. Os melhores percentuais de adsorção de  $\text{F}^-$  ocorreram em pH 6. O BPD-1, o BPD-2 e o BPD-3 apresentaram percentuais de remoção de 57; 76 e 82%, respectivamente. Os autores atribuíram o melhor resultado do tratamento BPD-3 ao fato do pó de casca de banana ter sido quimicamente tratado com solução de  $\text{Ca}^{2+}$ . Ressalta-se, contudo, que o BPD-3 apresentou maior área de superfície específica. Levando-se em consideração que o pH sempre foi menor que pHPZC, a superfície da BPD é sempre positiva. Assim, os autores argumentam que a elevada capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  encontrada para pH  $< 6,2$  é devida à atração eletrostática do  $\text{F}^-$  com a superfície positiva do DBP.

Cai et al. (2015a) prepararam um biossorvente utilizando resíduos de chá como meio de suporte para óxido de alumínio e poli(acrilamida aniônica) (chá-PAM-Al), e estudaram a influência do pH na adsorção no intervalo de 2 a 11. A capacidade de adsorção aumentou significativamente com o aumento do pH de 2 para 4, permaneceu constante até pH 9 e depois diminuiu à medida que o pH foi tornando-se ainda mais elevado. Em pH mais baixo, a adsorção de  $\text{F}^-$  declinou, devido não apenas à formação de HF solúvel, mas também à perda de íons de alumínio do biossorvente. Nesse intervalo, a capacidade de adsorção do chá-PAM-Al foi de 7,5 mg g<sup>-1</sup>. Em valores de pH mais alto, a presença de  $\text{OH}^-$  inibiu a adsorção de  $\text{F}^-$ , causando a desprotonação do chá-PAM-Al, que repele eletrostaticamente o íon  $\text{F}^-$ . Além disso, a competição entre os ânions pelos sítios ativos do biossorvente reduziu ainda mais a capacidade de adsorção. De acordo com os autores, uma vez que o pH da água subterrânea contaminada com  $\text{F}^-$  normalmente se encontra na faixa de 6 a 8, o chá-PAM-Al pode ser usado para remover o  $\text{F}^-$  sem o ajuste de pH.

Cai et al. (2015b) prepararam 4 combinações de biossorventes utilizando resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe: chá (sem tratamento), chá-Fe, chá-Al e chá-Al-Fe. As capacidades de adsorção dos adsorventes chá sem tratamento e chá-Fe diminuíram com o aumento do pH de 2 até 11. No entanto, as capacidades de adsorção dos adsorventes chá-Al e chá-Al-Fe exibiram uma tendência de aumento, à medida que o pH foi elevado de 2 até 4. Em seguida, mantiveram-se constantes até pH 8, apresentando valores de capacidade de adsorção de 4,5 mg g<sup>-1</sup>, e depois diminuíram quando o valor de pH foi elevado ainda mais. Para qualquer valor de pH, as capacidades de adsorção dos biossorventes chá-Al e chá-Al-Fe foram sempre maiores que as do chá sem tratamento e chá-Fe. Isso demonstrou que o carregamento de Al aumentou a capacidades de adsorção de  $\text{F}^-$  dos resíduos de chá. Além disso, a capacidades de adsorção do biossorvente chá-Al-Fe foi sempre maior do que a do chá-Al, indicando que o carregamento simultâneo de Fe e Al, aumentou ainda mais a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$ . O mecanismo predominante para a remoção de  $\text{F}^-$  foi a troca entre os grupos  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  e a precipitação de  $\text{AlF}_3$ . Em condições ácidas, a adsorção de  $\text{F}^-$  sobre os biossorventes chá-Al-Fe e chá-Al diminuiu devido à formação preferencial de espécies solúveis  $\text{AlF}_x$  e a precipitação do  $\text{AlF}_3$ . A formação de ácido fluorídrico solúvel também contribuiu para o decréscimo da adsorção de  $\text{F}^-$ . Considerando um pH básico, a redução da capacidade de remoção de  $\text{F}^-$  foi atribuída à repulsão eletrostática e a concorrência entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Quanto ao porquê de os resíduos de chá natural e Chá-Fe apresentaram

menores eficiências de remoção de  $F^-$  dentro da faixa de pH examinado, os autores atribuem isso a propriedade de adsorção das amostras. No exemplo do Chá-Fe, o óxido férrico hidratado não é influenciado pelo pH. Por conseguinte, a adsorção de  $F^-$  pelo Chá-Fe continuou a diminuir à medida que o pH da solução de aumento de 2 até 11.

Cai et al. (2016) desenvolveram um adsorvente híbrido, impregnando Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) no trocador aniônico comercial D201 (LALDH-201), e analisaram o efeito do pH na faixa de 2 a 12. O LALDH-201 exibiu uma capacidade de adsorção maior que a do D201 e da alumina ativada (AA). Os autores atribuem o bom resultado apresentado pelo LALDH-201 ao fato de o adsorvente possuir mais sítios. A capacidade de adsorção do LALDH-201 aumentou rapidamente do pH 2 para 4, diminuiu ligeiramente do pH 4 para o pH 9, e diminuiu acentuadamente do pH 9 para 12. De acordo com os autores, essa dependência do pH pode ser interpretada pelos diferentes mecanismos de adsorção, que foram: (1) troca iônica entre o  $F^-$  e grupos covalentes da matriz do D201, (2) troca iônica entre o  $F^-$  e ânions permutáveis do Li/Al LDHs, e (3) troca de ligante para formar um complexo esfera interno, resultando na liberação do íon hidroxila. As capacidades de ambos, LALDH-201 e D201, diminuíram em pH alcalino ( $> 9,0$ ), possivelmente devido à competição entre  $OH^-$  e  $F^-$  pelos sítios de adsorção. Além disso, a maior concentração de íons hidroxila em solução alcalina restringe ainda mais a capacidade de adsorção de  $F^-$  do LALDH-201. A redução na adsorção observada para o D201 abaixo de pH 4 deve-se ao fato de que o  $F^-$  forma HF fracamente ionizado na solução ácida. Para o LALDH-201, a queda na capacidade de adsorção abaixo de pH 4 foi atribuída como um resultado de mais de um fator: a formação de HF fracamente ionizado, além disso, o LALDH-201 torna-se instável em pH 3,5, o que também é desfavorável para a adsorção de  $F^-$ . A capacidade de D201 foi relativamente estável em pH 4 a 9, onde a concentração de  $H^+$  ou  $OH^-$  foi insuficiente para afetar a troca iônica. Para AA, os resultados da indicaram que sua capacidade de adsorção de  $F^-$  foi reduzida em pH baixo e alto, com o pH ideal em 5-6.

Cai et al. (2018) sintetizaram adsorventes híbridos de Li/Al-LDHs dopados com dopado com lantânio (La). A adsorção de  $F^-$  a diferentes pHs pelos adsorventes LA3 (não dopado com La) e LAL03 (dopado com La) foi muito maior do que a da AA. Os maiores valores de capacidade de adsorção foram observados em pH = 7, sendo de 31,5; 17,5 e 3,5 mg g<sup>-1</sup> para o LAL03, o LA3 e AA, respectivamente. O LAL03 é carregado positivamente em pH = 7, e os autores atribuem isso a provável formação de Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> e La-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, que é favorável para remoção de poluentes aniônicos como o  $F^-$ . Valores de pH < 4 não foram considerados devido à formação do HF fracamente ionizado. Quando o pH foi aumentado para 8 foi observada redução na adsorção de  $F^-$ , que foi atribuída à competição entre  $OH^-$  e  $F^-$  pelos sítios de troca. Para pH > 10, a dissolução do alumínio da estrutura em camadas é atribuída como provável causa da redução da capacidade de adsorção. Os autores argumentam ainda que AA pode ser afetada negativamente por íons hidroxila em pHs elevados, o que resultou em sua faixa de pH ideal bastante estreita, de 5 a 6. Chai et al. (2013) demonstraram que um adsorvente composto à base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com sulfato está carregado positivamente para valores de pH < pHPZC, o que beneficia a adsorção de  $F^-$ . Assim, o adsorvente exibiu uma eficiência de adsorção elevada (de 90 a 70%), num amplo intervalo de pH (4 a 10). Para pH > pHPZC, a superfície das nanopartículas estava carregada negativamente, o que tende a repelir os íons  $F^-$ , reduzindo a adsorção. Como consequência, a pH > 11,2 a eficiência de remoção diminuiu consideravelmente. A baixa eficiência de adsorção observada a pH < 4 foi atribuída à formação de HF, que reduziu a atração eletrostática entre o  $F^-$  e a superfície do adsorvente.

Chen et al. (2016) obtiveram uma boa capacidade de desfluoretação para a hidroxiapatita (HPA) dopada com sulfato (SHAP), em uma ampla faixa de pH (3 a 9). As capacidades de adsorção da SHPA e da HPA foram de 7,5 e 4,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Na faixa de pH de 9 a 11 foi observada uma queda expressiva na capacidade de adsorção para ambos adsorventes. Para um valor de pH = 11, as capacidades de adsorção da SHPA

e da HPA foram de 3,5 e 0,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Cheng et al. (2014) propuseram uma modificação da AA através da mistura do adsorvente com solução de nitrato de lantânio (AA-La). A remoção de F<sup>-</sup> foi fortemente dependente do pH da solução. O pHPZC da AA foi 8,94 e da AA-La foi 9,57. A máxima adsorção pela AA foi a pH 5,84 e pela AA-La a pH 4,99. A faixa de pH ideal para ambos adsorventes foi de 4 a 8.

Craig et al. (2015) testaram a laterita nativa e a bauxita como adsorventes para a remoção de F<sup>-</sup> da água subterrânea em Gana, comparando-os com a AA, num intervalo de pH de 4 a 10. Na faixa de pH de 6,5 a 7,5, a bauxita adsorve de 8,9 a 10 % do F<sup>-</sup>, e a laterita de 5,5 a 10%. A bauxita mostra sua maior capacidade de adsorção, de aproximadamente 40-45%, em pH de 5,5 a pH 4. Enquanto a laterita, não adsorve mais que 40% até que o pH seja de aproximadamente 4,5 ou menor. Em comparação, a AA adsorve 99% do F<sup>-</sup> entre pH 5,5 e 6,5, mantendo uma adsorção de 92-95% em pH 7,5. Não foi observada diferença na capacidade de adsorção com a mudança na força iônica para qualquer um dos adsorventes. Segundo os autores isso indica que a força iônica não influencia na capacidade de adsorção de F<sup>-</sup>, e que existe uma interação química forte, em vez de uma fraca atração eletrostática.

Dayananda et al. (2014) demonstraram que a eficiência de F<sup>-</sup> adsorvido por adsorvente composto por alumina mesoporosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) carregada com CaO (CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), não sofreu variações significativas numa faixa de pH de 4 a 10, sendo sempre ≥ 90 %. Em comparação, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro apresentou uma eficiência média de F<sup>-</sup> adsorvido de 30%, para a faixa de pH de 4 a 10. Os valores de pHPZC encontrados para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e para o CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram de 8,2 e 11,91, respectivamente, o que indica que o CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> melhor do que a do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro. Dehghani et al. (2016) estudaram a remoção de F<sup>-</sup> por adsorção usando nanotubos de carbono de paredes múltiplas e de paredes simples. A máxima remoção de F<sup>-</sup> para ambos os adsorventes foi observada em pH ácido (pH 5). Isto se deve ao fato de não haver competição entre os grupos OH<sup>-</sup> e íons F<sup>-</sup> pelos sítios ativos, porque a superfície está carregada positivamente, o que favorece à atração eletrostática entre a superfície e os íons F<sup>-</sup>.

Dong e Wang (2016) estudaram o efeito do pH (na faixa de 3 a 11), na adsorção de F<sup>-</sup> por um adsorvente à base de hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La). A capacidade de adsorção do MCH-La manteve um valor constante de 140 mg g<sup>-1</sup>, na faixa de pH 2,8 a 5,2. Em seguida, apresentou uma redução para 121,2 mg g<sup>-1</sup>, na faixa de pH 5,2 a 6,9. A capacidade de adsorção manteve-se estável como um aumento do pH até 9,2. Quando o pH foi aumentado ainda mais, a capacidade de adsorção caiu significativamente, atingindo 87 mg g<sup>-1</sup>. O processo de adsorção de F<sup>-</sup> do MCH-La foi altamente dependente do pH e não coincidiu com a variação dos valores do potencial zeta (7). Este resultado demonstrou que a atração eletrostática não foi a única razão para a adsorção de F<sup>-</sup> no MCH-La. A capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> do MCH-La apresentou um valor máximo entre pH 2,8 a 5,2. A atração eletrostática entre o F<sup>-</sup> e os grupos funcionais positivamente carregados na superfície do MCH-La, como o -N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o La-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, teve um efeito importante no processo de adsorção. Além disso, os grupos funcionais La-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> puderam realizar troca com F<sup>-</sup> na solução, o que também contribuiu para a capacidade de adsorção. Como o aumento do pH de 5,2 para 6,9, o MCH-La apresentou uma menor capacidade de adsorção que foi atribuída à transformação entre o La-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> e o La-OH. A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente na faixa de pH de 6,9 a 9,2 por causa da redução nos valores do potencial zeta. Para valores de pH entre 9,2 a 11, a grande quantidade de -OH na solução compete com o F<sup>-</sup> pelos sítios ativos de adsorção nas nanopartículas de MCH-La, o que foi outro fator importante para reduzir a capacidade de adsorção.

Gao et al. (2014) demonstraram que a eficiência de remoção F<sup>-</sup> com o adsorvente (Mg-Al-LDH) aumentou com pH, atingindo um máximo de 80% a pH 5. A eficiência diminuiu para valores maiores de pH. Os autores observaram uma acentuada redução na

eficiência de remoção de  $F^-$ , de aproximadamente 70% para 20%, quando o pH foi aumentado de 7 para 11. Essa redução na remoção de  $F^-$  para valores de pH acima de 7 foi atribuída a um aumento na concentração dos íons  $OH^-$ . Já a baixa eficiência para  $pH < 3$ , deve-se, provavelmente, à protonação dos íons  $F^-$  e também a dissolução de parte das camadas dos materiais em meio ácido. Ghosh et al. (2014) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  sobre o adsorvente HCZMO. A redução na capacidade de adsorção observada na faixa de pH ácido forte ( $pH \leq 3$ ), foi atribuída à presença de HF na solução com o  $F^-$  ( $pK_a = 3,3$ ). Os autores observaram que a capacidade de adsorção melhorou com o aumento do pH de 3 para 5. Isso é consequência do aumento da concentração de  $F^-$ , devido a dissociação do HF na solução aquosa. A capacidade de adsorção foi mais elevada no intervalo de pH entre 5 e 7, variando de aproximadamente 5 a 13 mg g<sup>-1</sup>, para concentrações iniciais de  $F^-$  de 5 a 20 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esta observação pode ser atribuída ao fato de que a superfície do HCZMO torna-se positiva em  $pH < 5,8$  (pHPZC) devido à protonação, e os íons  $F^-$  da solução serão ligados à superfície do material. A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente para valores de  $pH \geq 7,0$ .

Gong et al. (2012) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  por cinco diferentes tipos de alumina. Os autores constataram que a adsorção de  $F^-$  foi fortemente dependente do pH, e que um pH ácido fraco favorece a remoção de  $F^-$ . No tratamento da água subterrânea o alto pH e os ânions coexistentes também afetaram negativamente a remoção de  $F^-$ . A melhor remoção de  $F^-$  ocorreu entre pH 5,5 e 6,7. No pH de 6,5-8,5, as aluminas A3, A4 e A5 foram mais sensíveis ao pH do que a A1 e a A2, apresentando acentuada redução na capacidade de adsorção. Os adsorventes sintetizados em laboratório apresentaram melhor remoção do que o  $Al(OH)_3$  e  $Al_2O_3$  comercial. A remoção do  $F^-$  pelos adsorventes comerciais foi significativamente inibida pelo pH elevado. A remoção de  $F^-$  pelos diferentes adsorventes variou na ordem de  $A1 > A2 > A3 > A4 > A5 > Al_2O_3$  comercial  $> Al(OH)_3$  comercial. Assim, os adsorventes A1 e A2 apresentaram melhor desempenho que outros adsorventes no tratamento da amostra real.

He et al. (2016) prepararam um adsorvente composto por nanofios ultralongos de hidroxiapatita (HPA) para a remoção de  $F^-$ . Quando o pH era inferior a 5, os nanofios de HAP estavam carregados positivamente, resultando numa eficiência de remoção de  $F^- > 90\%$ . Quando o pH estava entre 6 a 9, o valor do potencial zeta estava próximo de zero, ficando a remoção de  $F^-$  estabilizada em aproximadamente 85%. Quando o valor de pH era superior a 10, os nanofios de HAP estavam carregados negativamente, o que resultou na redução da remoção de  $F^-$ . Hu et al. (2018) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  utilizando esferas magnéticas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$ . A adsorção de  $F^-$  foi medida para valores iniciais de pH na faixa de 2 a 11. O pH da solução foi ajustado usando solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl ou NaOH. Para o intervalo de pH de 2 a 4, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 32; 41,5 e 44,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A maior capacidade de desfluoretação foi de 50,39 mg g<sup>-1</sup>, no pH 5. Isto ocorreu porque no meio ácido o grupo  $-NH_2$  pode ser protonado para  $-NH_3^+$  e parte do  $Al(OH)_3$  também pode ser dissolvido em  $Al^{3+}$ . O  $-NH_3^+$  e o  $Al^{3+}$  proporcionaram um aumento da adsorção de  $F^-$  nas esferas de  $Fe_3O_4$ /quitosana/ $Al(OH)_3$  devido à força de atração eletrostática. Enquanto, para o intervalo de pH de 6 a 11, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 39,5; 32,5; 32,5; 23,5; 20 e 17,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Jia et al. (2015) comprovaram que o adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC) foi eficiente sob fracas condições básicas e ácidas. Na faixa de pH de 6 a 8, as taxas de remoção de  $F^-$  foram maiores que 90%, e diminuíram para 67,5% a pH 11. A pHs 5 e 4 as taxas de remoção diminuíram para 88,30% e 77,95%, respectivamente. Para valores de pH inicial abaixo de 8, os valores de pH final aumentaram após a adsorção de  $F^-$ , o que indica que a concentração de íons  $OH^-$  aumentou. Segundo os autores, para a maioria dos adsorventes baseados em óxidos metálicos, a troca iônica entre os grupos  $OH^-$  da superfície e o  $F^-$  da solução desempenha um papel preponderante no processo de adsorção. Assim, o aumento do valor do pH foi atribuído a troca iônica entre os grupos

$\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ . No entanto, todos os valores de pH final diminuíram, quando os valores do pH inicial eram maiores do que 8. Esse resultado indica que os íons  $\text{OH}^-$  em solução também foram adsorvidos pelo adsorvente, ocupando sítios de adsorção, assim as taxas de remoção de  $\text{F}^-$  diminuíram.

Jin et al. (2016) estudaram a adsorção de  $\text{F}^-$  em nanoplaquetas porosas de  $\text{MgO}$ . Os autores demonstraram que na faixa de 2 a 11, o valor do pH tem pouca influência na taxa de remoção de  $\text{F}^-$ . No entanto, quando o valor de pH aumenta para além de 12, a taxa de remoção de  $\text{F}^-$  diminuiu consideravelmente. A rápida redução da quantidade de  $\text{F}^-$  adsorvido na faixa de pH alcalino pode ser atribuída à competição de íons hidroxila com o  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Kang, Yu e Ge (2017) prepararam nanobastões de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) e investigaram a influência do pH da solução no desempenho de remoção de  $\text{F}^-$ , concluindo que a adsorção é fortemente dependente do pH. A concentração inicial de  $\text{F}^-$  analisada foi de 50 mg L<sup>-1</sup>, a massa de adsorvente foi de 0,5 g L<sup>-1</sup>, a temperatura de 25 °C e o tempo de contato de 12 horas. A capacidade de adsorção primeiro aumenta, e depois diminui rapidamente com o aumento do pH. Em pH 2 a capacidade de adsorção foi de aproximadamente 72 mg g<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção máxima foi obtida em pH 3 (aproximadamente 80 mg g<sup>-1</sup>). Para o intervalo de pH de 4 a 11, a capacidade de adsorção diminuiu de aproximadamente 52 para 10 mg g<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, esse resultado pode ser, pelo menos em parte, atribuído às mudanças na carga superficial do adsorvente. A condição ácida é benéfica para formar mais ligações de hidrogênio e uma superfície carregada positivamente. Assim, aumentará a força de atração eletrostática e a reação de troca entre os íons  $\text{F}^-$  negativos e a superfície positivamente carregada do adsorvente, melhorando a capacidade de adsorção em baixos valores de pH. No entanto, valores de pH muito baixos (pH < 3) levam à diminuição da capacidade de adsorção. Enquanto em pH elevado, a desprotonação promove uma carga negativa na superfície do adsorvente, e a força eletrostática repele o  $\text{F}^-$ . Além disso, a quantidade excessiva de íons hidroxila pode competir por sítios ativos no processo de adsorção, resultando em baixa capacidade de adsorção. Segundo os autores, esses resultados confirmam que as interações eletrostáticas e as reações de troca ânion/ligante desempenham papéis importantes no processo de remoção de  $\text{F}^-$ .

Karmakar et al. (2016) obtiveram uma capacidade de adsorção de 100% para o fumarato de alumínio (do AlFu MOF), num intervalo de pH 2 a 7. A capacidade de adsorção caiu para valores de pH maiores do que 8. O pHPZC do AlFu MOF foi a pH 8,1. Para valores de pH baixos, o adsorvente é carregado positivamente, o que facilita a adsorção de  $\text{F}^-$ . Já para valores de pH mais elevados, há abundância de  $\text{OH}^-$ , reduzindo a adsorção. Kumari, Behera e Meikap (2019) estudaram o efeito do pH inicial na remoção de  $\text{F}^-$  por alumina por ativação ácida em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AAA) na faixa de 3 a 9. Foi utilizada uma solução de  $\text{F}^-$  com concentração inicial de 40 mg L<sup>-1</sup>, uma massa de alumina de 14 g L<sup>-1</sup>, um tempo de contato de 3 horas a uma temperatura de 27 °C. Os autores observaram que as faixas extremas de pH mais baixo e mais alto foram desfavoráveis para a adsorção de  $\text{F}^-$  pela AAA. Um pH muito baixo promove a formação de ácido fluorídrico fraco, bem como de complexos  $\text{AlF}_2^+$  e  $\text{AlF}^+$  que levam à diminuição da adsorção de  $\text{F}^-$ . Na região básica o motivo da redução da adsorção de  $\text{F}^-$  é o ambiente competitivo entre os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{OH}^-$  para adsorver-se na AAA. Ambos os efeitos adversos foram pouco significativos na faixa de pH de 6-7, o que contribuiu para a adsorção máxima de  $\text{F}^-$  na AAA, que foi de aproximadamente 97%. Assim, o pH 6,5 foi considerado como sendo o pH ideal.

Liang et al. (2018) estudaram o efeito do pH (na faixa de pH 5 a 9) na adsorção de íons  $\text{F}^-$  em esferas de quitosana magnética carregadas com  $\text{La}^{3+}$  (MCLB) e com terras raras misturadas (MCLRB). A capacidade máxima de adsorção foi registrada em pH 5, sendo de aproximadamente 3,3 e 3,65 mg g<sup>-1</sup> para o MCLB e o MCLRB, respectivamente. Em seguida a capacidade de adsorção mostrou uma redução. A adsorção de  $\text{F}^-$  do MCLRB foi maior que a do MCLB. Os autores consideraram que o MCLRB por ter sido mais efetivo em adsorver o  $\text{F}^-$ , é promissor para ser utilizado no futuro. Com o aumento do pH, a

concentração de  $\text{OH}^-$  na solução aquosa aumenta, e o  $\text{OH}^-$  compete com o  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção na superfície dos adsorventes, o que leva a um declínio da capacidade de adsorção. A adsorção de  $\text{F}^-$  nos adsorventes foi atribuída a troca aniônica entre o  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ . Além disso, a interação ácido-base de Lewis também desempenha um papel importante no processo. Os autores esclarecem que a quitosana e seus derivados são adsorventes poliméricos orgânicos catiônicos. Sob condições ácidas, a carga negativa de íons dos metais pesados diminui, o que leva à diminuição da capacidade de neutralização. Sob condições alcalinas, a carga negativa da solução é aumentada, mas a molécula adsorvente contém um grupo amida, que é parcialmente hidrolisado em carboxílico após a alcalinização, e a adsorção é reduzida.

Lin, Liu e Chen (2016) ao verificarem o efeito do pH sobre a adsorção de  $\text{F}^-$  pelo adsorvente UiO-66-NH<sub>2</sub>, demonstraram que a pH = 7, a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 44,25 mg g<sup>-1</sup>. Quando o pH foi alterado de 7 para 3, a capacidade de adsorção aumentou ligeiramente para 47,65 mg g<sup>-1</sup>. Isso indicou que a capacidade de adsorção do UiO-66-NH<sub>2</sub> foi bastante estável em meio ácido. Em contraste, quando o pH foi alterado de 7 para 11, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente para 26,46 mg g<sup>-1</sup>. Esse resultado revelou que o ambiente básico causa um efeito adverso sobre a capacidade de adsorção do UiO-66-NH<sub>2</sub>. Os autores atribuem esse resultado à concorrência entre o  $\text{F}^-$  e o  $\text{OH}^-$ , que reduz a capacidade de adsorção.

Mahapatra, Mishra e Hota (2013) utilizaram um adsorvente à base de alumina para a remoção de  $\text{F}^-$ , alcançando um pH ideal de 7. Em pH ácido, a protonação cria uma superfície carregada positivamente na alumina, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície do adsorvente e os íons  $\text{F}^-$ . Em pH 9, a eficiência de adsorção diminui porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície da alumina negativamente carregada e os íons  $\text{F}^-$ . Neste caso, os íons  $\text{OH}^-$  também competem com o  $\text{F}^-$ , colaborando para a redução da adsorção. A um pH altamente ácido (pH 3), há a formação de ácido fluorídrico e, conseqüentemente, a adsorção de  $\text{F}^-$  diminui. Markeb et al. (2017) sintetizaram nanopartículas magnéticas (NPs) de Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que foram testadas para remoção de  $\text{F}^-$  na faixa de pH de 5 a 11. A percentagem de remoção e a capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  diminuem, com o aumento do pH. Mesmo assim, em pH 11, a porcentagem de remoção ainda era de 80%. De acordo com os autores, a diminuição da porcentagem de remoção pode ser atribuída às mudanças na superfície dos NPs, que se tornaram mais carregados negativamente. Portanto, uma competição pelos sítios de adsorção dos íons  $\text{OH}^-$  com íons  $\text{F}^-$  ocorre na solução aquosa, bem como modificações do nanomaterial nesta faixa de pH. No pH 5 e 7, as maiores porcentagens de remoção de  $\text{F}^-$  e os maiores valores de capacidade de adsorção foram de 99,85 e 98,33%, e 10,31 e 10,32 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Mobarak et al. (2018) estudaram o efeito do pH (no intervalo de 2 a 10) na adsorção de  $\text{F}^-$  utilizando argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todas as argilas testadas (cruas e modificadas), apresentaram as capacidades máximas de adsorção de  $\text{F}^-$  em pH 2. Nessa condição, as porcentagens de remoção de  $\text{F}^-$  foram de 39,54 e 90,86% para a argila natural rica em matéria orgânica (argila NC) e a para a argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respectivamente. Segundo os autores, é bem reconhecido que a superfície do DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é altamente protonada em meio ácido forte devido ao aumento de H<sup>+</sup> em solução. Portanto, a remoção máxima de  $\text{F}^-$  a pH 2,0 é atribuída às forças de atração eletrostática entre os íons  $\text{F}^-$  carregados negativamente, e a carga positiva da superfície da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A percentagem máxima de adsorção da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuiu para de 86,11% com o aumento do pH da solução para 3. Em pH 5 e 7, a desprotonação da superfície da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levou a uma diminuição na eficiência de remoção de  $\text{F}^-$ , resultando nos valores de 69,76 e 41,79%, respectivamente. Em condições de pH alcalino, as fortes forças repulsivas entre o íon de  $\text{F}^-$  e os sítios de carga negativa na superfície da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levaram a uma redução na adsorção

de  $F^-$ . Além disso, a competição entre o  $OH^-$  e  $F^-$  também contribuiu para a redução, resultando nas percentagens de 13,79 e 12,04% em pH 8 e 10, respectivamente.

Mohan, Kumar e Srivastava (2014) estudaram a remoção de  $F^-$  de águas subterrâneas utilizando biocarbono da palha de milho, com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC). O pHPZC do CSBC foi de 2,01 e o do MCSBC de 1,96. O percentual máximo de remoção de  $F^-$ , alcançado a pH 2, foi de aproximadamente 95 e 90%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A adsorção diminuiu bruscamente do pH 2 para 4, caindo para aproximadamente 0 e 10%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A taxa de adsorção manteve-se aproximadamente constante no intervalo de pH 4 a 10. Mondal, Bhaumik e Datta (2015) utilizaram cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (adsorvente AICFA), para a remoção de  $F^-$ . O pH do meio teve um efeito significativo sobre a adsorção de  $F^-$ . O pHPZC do AICFA foi de 7,2. A adsorção máxima foi obtida em pH 5, apresentando uma eficiência de aproximadamente 97% e uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,97 mg g<sup>-1</sup>. Nesse caso, como o pH < pHPZC, a carga de superfície é positiva, e a atração eletrostática entre a superfície do AICFA e os íons  $F^-$  favorece a adsorção. A remoção de  $F^-$  não foi satisfatória para valores de pH abaixo de 5. Isso pode ser atribuído à distribuição de  $F^-$  e HF, que é controlada pelo pH da solução. Os resultados também revelaram que a remoção de  $F^-$  reduziu significativamente quando o pH  $\geq$  8. Nesse caso, como o pH > pHPZC, a carga de superfície é negativa e, conseqüentemente, ocorre repulsão eletrostática entre o  $F^-$  e a superfície do AICFA.

Mukherjee et al (2017) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  por biomassa de alga *Nostoc sp.* (BTA394) tratadas com  $Ca^{2+}$ . A maior percentagem de remoção de  $F^-$  foi 73,43%, alcançada em pH 5, e esta diminuiu gradualmente com o aumento do pH. A disponibilidade de íons  $H^+$  devido à protonação em pH ácido resulta no aumento da biossorção de  $F^-$  no biossorvente. A medida que o pH aumenta, a basicidade do biossorvente também aumenta, devido à presença de íons  $OH^-$ , o que causa repulsão dos íons  $F^-$  carregados negativamente. Isso, por sua vez, não é favorável ao processo de biossorção. Mullick e Neogi (2019) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de  $F^-$  utilizando adsorvente compósito de magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr), impregnados em carvão ativado em pó (AC), via síntese assistida por ultrassom. Foi verificada a remoção de  $F^-$  no intervalo de pH da solução de 2 a 12. Foram estudados os compósitos metálicos individuais impregnados no carvão ativado em pó. Para os compósitos AC-Zr, AC-Mg e AC-Mn, o pHPZC foi encontrado em pH 5,44; 9,44 e 6,23, respectivamente. Para o compósito tri-metal AC-Mg-Mn-Zr o pHPZC aumentou para 11,9. Com isso a faixa de trabalho do pH favorável para adsorção de  $F^-$  é muito ampla, indicando a potencial aplicabilidade do compósito para águas fluoretadas coletadas de diferentes fontes. A partir da solução extremamente ácida (pH 2) a fortemente alcalina (pH 10), a remoção de  $F^-$  obtida atingiu 96%, caindo consideravelmente para 11% em pH 12. Os autores atribuem essa queda à presença excessiva de íons  $OH^-$  competindo com íons  $F^-$  pelos sítios ativos. Abaixo do pH de 11,9, a superfície é carregada positivamente e a adsorção de  $F^-$  é favorável, ocorrendo pela força de atração eletrostática. Com um pH extremamente alto de 12, o excesso de íons  $OH^-$  neutraliza a carga positiva da superfície e reduz a capacidade de adsorção. Nesta faixa, a adsorção ocorre pelo processo de troca iônica.

Nur et al. (2014) averiguaram que a capacidade de adsorção de  $F^-$ , utilizando óxido férrico hidratado (HFO), reduziu continuamente de aproximadamente 12 para 3 mg g<sup>-1</sup>, com o aumento do pH de 3 para 7. Os autores atribuíram esse efeito a um aumento das cargas negativas na superfície do HFO, que ocorre com o aumento do pH, e causa repulsão dos íons  $F^-$  negativamente carregados. Para valores de pH mais elevados, o aumento da concentração de íons  $OH^-$ , que compete com o  $F^-$ , também favorece a redução da adsorção. Prasad, Amin e Selvaraj (2014), utilizando compósito adsorvente à base de Zr, extrato de Aloe vera e quitosana, e constataram um aumento na adsorção de  $F^-$  no intervalo de pH

de 2 a 7. A eficiência de adsorção máxima de 98,55% foi obtida em pH 7. Entretanto, em condições alcalinas (pH 9), a sorção foi inferior a 78,20%. A adsorção diminuiu com aumento ainda maior do pH. Essa redução foi atribuída à competição entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Além disso, os grupos funcionais do adsorvente estão carregados negativamente em condições alcalinas.

Raghav e Kumar (2019) estudaram o efeito do pH na adsorção de  $\text{F}^-$  dois adsorvente compósitos, um de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN) e outro de pectina carregada com Fe-Al-Ni (PFAN). De acordo com os autores, os resultados mostraram que na faixa de 2 a 10, o pH teve um efeito desprezível na adsorção de  $\text{F}^-$ , o que indicou que tanto o PFAN, quanto o AFAN apresentaram boa propriedade de adsorção em uma ampla faixa de pH. Para os dois adsorventes, a condição de pH ácido foi mais favorável a adsorção de  $\text{F}^-$ . As capacidades de adsorção do PFAN e do AFAN aumentaram até pH 6 (7,85 e 7,05  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente), diminuíram até pH 10 (5,2 e 4,4  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente), e sofreram um decréscimo acentuado até pH 12 (3,2, e 2,4  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente). A maior capacidade de adsorção de  $\text{F}^-$  foi obtida em  $\text{pH} < 7$ . Em  $\text{pH} > 7$ , a diminuição da taxa de adsorção de  $\text{F}^-$  foi atribuída à competição entre  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ . Os valores finais de pH também foram analisados e aumentaram após a adsorção. Isto pode ser atribuído à protonação dos grupos  $-\text{OH}$  na superfície do adsorvente. Além disso, a troca de ligantes entre  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  pode liberar o  $\text{OH}^-$ , o que aumenta o pH de equilíbrio da solução. Tang e Zhang (2016) obtiveram uma taxa de remoção de  $\text{F}^-$  superior a 90%, a baixos valores de pH (2,9-6,1), utilizando adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV). O pH ácido é benéfico para a remoção de  $\text{F}^-$  pelo adsorvente porque ocorre o consumo de íons  $\text{OH}^-$  da água por íons de hidrogênio, o que promove a troca de grupos de  $\text{F}^-$  e  $\text{M}-\text{OH}$ . A remoção diminuiu gradualmente com o aumento do pH da solução, atingindo 82% a pH 10,1. O adsorvente apresentou uma alta capacidade de adsorção ( $> 21 \text{ mg g}^{-1}$ ), no intervalo de pH 2,9 a 10,1.

Thakur et al. (2014) sintetizaram um adsorvente compósito magnético seletivo ao íon  $\text{F}^-$  com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O adsorvente apresentou uma adsorção de  $\text{F}^-$  de aproximadamente 80% na faixa de pH 1 a 8, com um máximo de 93%, a pH 3. Os autores concluem que o compósito é eficiente numa larga faixa de pH. A presença de uma maior concentração de íons  $\text{F}^-$  livres a pH 3 conduziu a uma adsorção mais elevada. Íons  $\text{OH}^-$  competem com os íons de  $\text{F}^-$  pelos sítios de ligação disponíveis no adsorvente em meio alcalino, reduzindo a adsorção para valores mais elevados de pH. Tomar, Prasad e Kumar (2013) averiguaram que a eficiência de remoção de  $\text{F}^-$  de um adsorvente compósito à base de zircônio e manganês aumentou de aproximadamente 30 para 90%, com o aumento do pH de 1 até 7. Esse aumento na remoção foi atribuído a atração entre a superfície carregada positivamente e os íons de  $\text{F}^-$ . No entanto, após o pH 7 a eficiência de adsorção diminuiu, caindo para aproximadamente 50% a pH 10. Isso ocorre porque com o aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  em solução, esses passam a competir com  $\text{F}^-$  pelos sítios de adsorção. Ademais, também ocorre uma mudança na carga de superfície do adsorvente, que passa a ser negativa.

Vences-Alvarez et al. (2015) obtiveram um pHPZC de 8,7 para o carbono ativado granular comercial (GAC) e de 8,9 para o GAC modificado com 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  de La (GAC-La0,05). O GAC-La0,05 apresentou uma carga positiva no pH utilizado nos ensaios de adsorção de  $\text{F}^-$  (pH = 7). Essa condição favorece a adsorção de  $\text{F}^-$  devido à atração eletrostática entre o adsorvente carregado positivamente e o ânion  $\text{F}^-$ . A capacidade de adsorção mais elevada (aproximadamente 6  $\text{mg g}^{-1}$ ), foi obtida entre pH 5 e 6. Com o aumento do pH para 10, a capacidade de adsorção diminuiu para aproximadamente 3  $\text{mg g}^{-1}$ . Isso está fortemente relacionada com a pHPZC. Quando o pH que é inferior a 8,9, o adsorvente está carregado positivamente e, conseqüentemente, atrai os íons  $\text{F}^-$ . Por outro lado, a medida que o pH aumenta ( $> 8,9$ ), a superfície do material adsorvente torna-se

mais negativa, indicando um aumento da repulsão eletrostática entre o  $F^-$  e GAC-La0,05. Isso explica a baixa capacidade de adsorção do material em pH 10.

Wan et al. (2015) estudando o efeito do pH na adsorção de  $F^-$  pelo adsorvente ACMN, observaram que quando o pH da solução variou de 2 para 4, a taxa de adsorção aumentou de 35,18 para 70,10%. Para um amplo intervalo de pH (4 a 10), a taxa de remoção apresentou bom desempenho (aproximadamente 70%), mas caiu para valores de pH > 10.

Wang et al. (2014) estudaram o efeito do pH (na faixa de 1 a 11) na capacidade de adsorção de  $F^-$  de um adsorvente a base de zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr). Os autores observaram um aumento da capacidade de adsorção, com o aumento do pH numa faixa de 1 a 4. A capacidade máxima de adsorção de  $F^-$  no CMC-Zr foi de 47 mg g<sup>-1</sup> em pH 4. A capacidade de adsorção diminuiu para valores de pH maiores que 4, que foi considerado como sendo o pH ideal.

Wu et al. (2016) atestaram que a adsorção de  $F^-$  por adsorvente composto de hidróxido de alumínio e oxalato (HAO), apresentou uma tendência decrescente com o aumento do pH, sendo o pHPZC = 7. A taxa de remoção diminuiu bruscamente na faixa de pH de 2 a 4, caindo de aproximadamente 63% para aproximadamente 37%. A redução foi mais lenta na faixa de pH 4 a 10. Quando o pH estava entre 10 e 11, a taxa de remoção tem nova redução brusca, de aproximadamente 33% para aproximadamente 25%. Para pH  $\geq$  11, a remoção diminuiu lentamente novamente. Essa redução da remoção em pH alcalino foi atribuída à competição entre os íons  $OH^-$  e o  $F^-$  pelos sítios de adsorção na superfície.

Xiang et al. (2014) realizaram estudo do efeito do pH da solução na adsorção de  $F^-$  com adsorvente Ca–Al–La. Quando o valor de pH foi menor do que 3, à formação de ácido fluorídrico fracamente ionizado interferiu na eficiência de adsorção de  $F^-$ , que foi de aproximadamente 85%. Para uma faixa de pH de 3 a 11, os autores obtiveram uma excelente adsorção de  $F^-$ , com uma eficiência de remoção aproximadamente 90%. O pH ideal de remoção foi de 6,8, apresentando uma eficiência de remoção de 96,65%. A quantidade de  $F^-$  adsorvido diminuiu para aproximadamente 80% quando o valor do pH foi maior do que 11, provavelmente devido a competição entre os íons  $F^-$  e  $OH^-$ .

Xu et al. (2016) estudaram o efeito do pH da solução na remoção de  $F^-$  utilizando alumina mesoporosa (MA). Os resultados mostraram que o pH ideal para adsorção de  $F^-$  foi 3, e que nessa condição a taxa de remoção atingiu 97,7%. A taxa de remoção de  $F^-$  diminuiu acentuadamente com o aumento do pH da solução, atingindo 60% em pH 4,0 e 50% em pH de 5. O pH final de equilíbrio da solução manteve-se entre 7,5 e 7,7 após a adsorção, o que é mais neutro do que o pH ideal para a MA. A taxa de remoção de  $F^-$  cai para 34,39% quando o pH da solução aumenta para 11. Com base nos resultados acima, os autores concluem que a MA sintetizada é inadequada para remover  $F^-$  de solução alcalina forte. A eficiência de remoção de  $F^-$  foi fortemente dependente do pH da solução e a capacidade máxima de adsorção de  $F^-$  foi obtida em pH 3. De acordo com os autores, esse fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: quando o pH da solução é menor que 3, os íons  $F^-$  podem formar HF ou complexação de  $AlF_x$ , o que resulta em menos eficiência de remoção de  $F^-$ ; por outro lado, a repulsão eletrostática dos íons  $F^-$  para a superfície carregada negativamente da MA está notavelmente aumentando quando o pH da solução excede 3. A competição por sítios ativos entre os íons de hidróxido, em excesso, também causa uma diminuição progressiva da remoção de  $F^-$  com o aumento do pH da solução. Além disso, os valores de pH de equilíbrio da solução após a adsorção de  $F^-$  estão em torno de 7, exceto para os valores finais da curva (5,9 e 8,2 respectivamente), o que é bastante próximo do pH de uma água neutra. Os autores esclarecem ainda que este resultado indica que é desnecessário ajustar o pH da solução com ácido ou base no processo de tratamento de água potável quando o pH final é de cerca de 7. Isso leva à uma redução de custos e simplifica os procedimentos para remover o  $F^-$  na água.

Yu et al. (2018) analisaram a influência do pH da solução no desempenho da adsorção de  $F^-$  utilizando fibras mesoporosas de  $ZrO_2$ . O valor do pH afeta dramaticamente a capacidade de adsorção, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida em pH 3. À

medida que o valor do pH da solução aumentou de 2 para 9, a capacidade diminuiu de 128,22 para 11,86 mg g<sup>-1</sup>. A mudança na superfície do adsorvente foi intensamente influenciada pelo valor do pH, e desempenhou um papel essencial na interação entre o adsorvente e o F<sup>-</sup>. Como o valor de pH da solução estava abaixo do pHPZC do ZrO<sub>2</sub> (pHPZC = 4), os grupos hidroxilas na superfície das fibras estavam protonados, o que resultou no aumento dos sítios ativos e no reforço da interação entre o adsorvente e o F<sup>-</sup>. Em contraste, a superfície das fibras de ZrO<sub>2</sub> transportou cargas negativas em valores de pH alto, que foram repelidas pelo F<sup>-</sup> pela mesma propriedade eletrônica. Houve um declínio da capacidade de adsorção quando o valor de pH foi reduzido para 2 devido ao fato de ácido fluorídrico foi formado e parte do F<sup>-</sup> tornou-se indisponível para adsorção.

Zhu et al. (2015a) constataram que um adsorvente composto por alunite foi eficiente na faixa de pH 6 a 8, com taxas de remoção de F<sup>-</sup> > 89%. A taxa de remoção reduziu para 81,2% a pH 11 e para 73,8% a pH 4. O pHPZC do adsorvente foi a 8,37. Zhu et al. (2015b) observaram que com o aumento do pH de 2 para 9, a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup> de um adsorvente óxido bimetálico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sofreu uma redução de 46,38 para 19,8 mg g<sup>-1</sup>. Os autores atribuíram esse comportamento a competição que ocorre entre os íons OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> pelos sítios de adsorção a pH elevado. O potencial zeta é positivo na faixa de pH de 2 a 2,6, o que favorece a remoção de F<sup>-</sup>, devido à atração eletrostática entre o F<sup>-</sup> e o adsorvente. O potencial zeta é negativo quando o pH é superior a 2,6, o que é um outro motivo para a capacidade de adsorção ter diminuído, com o aumento do pH.

Após a análise de 52 artigos, conclui-se que o processo de adsorção de F<sup>-</sup> é altamente dependente do pH, e que a capacidade de adsorção dos adsorventes é estável em meio ácido, o que favorece a protonação, criando uma superfície carregada positivamente nos adsorventes, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície e os íons F<sup>-</sup>. Foi constatado ainda que os adsorventes para remoção de F<sup>-</sup> normalmente funcionam bem em uma estreita faixa de pH, e que em apenas 17 trabalhos os materiais adsorventes utilizados foram eficientes na faixa de pH alcalino. Isso é importante porque espera-se que águas subterrâneas apresentem pH levemente alcalino, assim a desfluoretação dessas águas só será possível com um adsorvente que seja eficiente nessa faixa de pH. Observou-se ainda que as faixas de pH mais baixo e mais alto são desfavoráveis para a adsorção de F<sup>-</sup>. Para valores de pH < 3-4 ocorre a formação do HF fracamente ionizado e, conseqüentemente, a adsorção de F<sup>-</sup> diminui. Para pH > 9-10, a eficiência de adsorção diminui porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície dos adsorventes negativamente carregados e os íons F<sup>-</sup>. Neste caso, os íons OH<sup>-</sup> também competem com o F<sup>-</sup>, colaborando para a redução da adsorção.

### O efeito da massa de adsorvente na remoção de F<sup>-</sup>

Como a adsorção é uma operação de transferência de massa, a massa de adsorvente também interfere diretamente na remoção de F<sup>-</sup>. A Tabela 4 apresenta valores de Massa de adsorvente (Massa) em g L<sup>-1</sup>, Capacidade de adsorção (q<sub>e</sub>) em mg g<sup>-1</sup> e Remoção percentual de fluoreto (R%) de alguns trabalhos referenciado na literatura que estudaram o efeito da massa de adsorvente na remoção de F<sup>-</sup>.

**Tabela 4.** Massa (g L<sup>-1</sup>), q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>) e R% de estudos de remoção de F<sup>-</sup> por adsorção.

Referência	Materiais adsorventes	massa (g L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R%
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	Nanopartículas de ferro impregandas via tecnologia verde	2,5	1,44	90
Azari et al. (2015)	Óxido de ferro e prata (3:1)	0,5	20	10

				0
Babaeivelni e Khodadoust (2013)	Pó de dióxido de titânio cristalino (TiO <sub>2</sub> )	25	153,5	75
Barathi; Kumar e Rajesh (2014)	Zircônio impregnado em matriz de celulose	10 - 12	-	-
	Pó de casca de banana sem tratamento (BPD-1)	1	17,4	69,4
Bhaumik e Mondal (2014)	Pó de casca de banana tratado termicamente (BPD-2)	1	26,3	81,3
	Pó de casca de banana revestido com cálcio (BPD-3)	1	39,5	82,6
	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado (chá-Al)	1	-	71,5
Cai et al. (2015a)	Resíduos de chá como suporte para óxido de alumínio hidratado e poliacrilamida aniônica (chá-PAM-Al)	1,2	7,43	89,7
	Resíduos de chá	8	-	30
	Resíduos de chá como suporte para óxido de Fe (chá-Fe)	8	-	60
Cai et al. (2015b)	Resíduos de chá como suporte para óxido de Al (chá-Al)	0,4 - 2	-	90
	Resíduos de chá como suporte para óxidos de Al e Fe (chá-Al-Fe)	0,4 - 2	-	90
Dayananda et al. (2014)	Alumina mesoporosa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) modificada com CaO (CaO <sub>20</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3	1,48	90
	Alumina mesoporosa (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,0	1,38	56
Ghosh et al. (2014)	Óxido misto composto por Ce (IV) hidratado + Zr (IV) (HCZMO)	1	12,4	90
Hu et al. (2018)	Esferas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /quitosana/Al(OH) <sub>3</sub>	0,1	35,5	-
Kumari, Behera e Meikap (2019)	Alumina por ativação ácida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14	-	96,7
Mobarak et al. (2018)	Argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (DTAB/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	8	-	92,6
Mullick e Neogi (2019)	Mg, Mn e Zn impregnados em carvão ativado em pó via síntese assistida por ultrassom (AC-Mg-Mn-Zn)	1	-	96

Rafique et al. (2013)	Alumina ativada modificada imobilizada (AAMI)	10	0,48	95
Raghav e Kumar (2019)	Compósito de pectina carregado com Fe-Al-Ni (PFAN)	0,5	10,91	98,2
	Compósito de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN)	0,5	2,3	92
Tang e Zhang (2016)	Compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV)	0,5	-	94,73
Thakur et al. (2014)	Compósito magnético com nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).	6	-	95
Wang et al. (2014)	Zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio	8,0	-	90

**Fonte:** Autores, (2019)

Ali, Allothman e Sanagi (2015) aplicaram massas de um adsorvente compósito a base de nanopartículas de ferro variando de 0,5-5,0 g L<sup>-1</sup>. Os autores obtiveram a máxima capacidade de adsorção de 1,44 mg g<sup>-1</sup> para a massa de 2,5 g L<sup>-1</sup>, com a qual obteve-se uma remoção percentual de F<sup>-</sup> de 90%. Um aumento adicional na massa (> 2,5 g L<sup>-1</sup>) não resultou em qualquer aumento na capacidade de adsorção. Azari et al. (2015) demonstraram que com o aumento da massa de óxido de ferro e prata (3:1) de 0,1 para 1 g L<sup>-1</sup>, a porcentagem de remoção aumentou de 26,21 para 100%, e a capacidade de adsorção diminuiu de 26,21 para 10 mg g<sup>-1</sup>. De acordo com os autores, isso aconteceu porque um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F<sup>-</sup>. A maior eficiência de adsorção de F<sup>-</sup> foi obtida com a massa de 1 g L<sup>-1</sup>, porém, considerando o custo adsorvente os autores adotaram o uso de 0,5 g L<sup>-1</sup> por ser um valor mais econômico. Babaeiveli e Khodadoust (2013) estudaram o efeito das massas de 10 a 50 g L<sup>-1</sup> do adsorvente dióxido de titânio cristalino em pó (TiO<sub>2</sub>) na adsorção de F<sup>-</sup>. A adsorção aumentou, com o aumento da massa até 25 g L<sup>-1</sup>. Para massas de 37,5 a 50 g L<sup>-1</sup>, não foi observado aumento na adsorção, porque foi obtida a saturação.

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram massas de hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose variando de 6 a 12 g L<sup>-1</sup>, com a remoção do F<sup>-</sup> sendo efetiva na faixa de 10 a 12 g L<sup>-1</sup>. Os autores atribuem o aumento da adsorção à forte atração eletrostática entre o F<sup>-</sup> e o adsorvente biopolímero. Além de 12 g L<sup>-1</sup>, os sítios de adsorção ativos estão saturados e não há alteração significativa na porcentagem de adsorção. Bhaumik e Mondal (2014) utilizaram pó da casca da banana para a adsorção de F<sup>-</sup>, variando a massa de 0,01 a 1,0 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de adsorção de aumentou, com o aumento da massa de adsorvente, sendo que os maiores percentuais de adsorção foram 69,4, 81,3 e 82,6% para BPD-1 (sem tratamento), BPD-2 (tratado termicamente) e BPD-3 (revestido com cálcio), respectivamente. Foi observado que, até um certo nível, massas mais altas resultaram em maiores remoções de F<sup>-</sup>. Isso foi atribuído à maior disponibilidade de área superficial e de volume de poros.

Cai et al. (2015a) estudaram o efeito da massa do biossorvente chá como meio de suporte para alumínio e poliacrilamida aniônica (chá-PAM-Al), variando-a de 0,4 a 3,2 g L<sup>-1</sup>. O aumento da massa de chá-PAM-Al de 0,4 para 1,2 g L<sup>-1</sup>, aumentou a remoção de F<sup>-</sup> de 71,5 para 89,7%. Esse resultado foi atribuído ao aumento da área de superfície e do número de sítios de superfície disponíveis para adsorção. Para dosagens superiores a 1,2

g L<sup>-1</sup>, não houve aumento significativo na porcentagem de remoção de F<sup>-</sup>. Cai et al. (2015b) testaram resíduos de chá carregados com óxidos de Al/Fe com diferentes massas do adsorvente (0,4 - 8 g L<sup>-1</sup>). A remoção (%) de F<sup>-</sup> aumentou, com o aumento da massa, devido ao aumento do número de sítios superficiais ativos. Além disso, os biossorventes chá-Al e Chá-Al-Fe exibiram maiores porcentagens de remoção de F<sup>-</sup> do que o resíduo de chá sem tratamento e chá-Fe. Este resultado demonstra que o carregamento de Al, aumenta a capacidade de adsorção de F<sup>-</sup>. Para chá-Al e chá-Al-Fe, o nível máximo de remoção de F<sup>-</sup> ocorreu na faixa de 0,4 a 2 g L<sup>-1</sup>. Mesmo com um aumento ainda maior da massa de adsorvente, não foi observada mudança na porcentagem de remoção de F<sup>-</sup>. Isso pode ser devido à baixa concentração de F<sup>-</sup> remanescente disponível em concentrações mais altas de biossorvente.

Dayananda et al. (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na adsorção de F<sup>-</sup>. Foi observado que inicialmente a porcentagem de remoção de F<sup>-</sup> aumentou rapidamente com o aumento da massa, e que a remoção máxima ocorreu quando a massa foi de 3 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de remoção de F<sup>-</sup> aumentou de 20 para 90%, com o aumento na massa de CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,25 para 7,5 g L<sup>-1</sup>. Entretanto, quando a massa foi superior a 3 g L<sup>-1</sup>, não foi observado um aumento significativo na remoção de F<sup>-</sup> com o aumento da massa. Assim, os autores consideraram que 3 g L<sup>-1</sup> seria a massa ótima dos adsorventes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nessa condição, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro removeu aproximadamente 56% do F<sup>-</sup> da solução, enquanto o CaO<sub>20</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> removeu aproximadamente 90% do F<sup>-</sup>. Ghosh et al. (2014) variaram a massa do adsorvente HCZMO de 0,2 a 1 g L<sup>-1</sup>, sendo que a massa de adsorvente para a remoção máxima de F<sup>-</sup> foi de 1 g L<sup>-1</sup>. As porcentagens de adsorção aumentaram de 40 para 98,0% com o aumento da massa de 0,2 para 1 g L<sup>-1</sup>. O aumento da adsorção com concentrações crescentes é uma consequência direta da maior quantidade de sítios de ligação disponíveis para o F<sup>-</sup>.

Gong et al. (2012) estudaram o efeito da massa de cinco diferentes tipos de alumina na desfluoretação. Para reduzir a concentração de F<sup>-</sup> de água natural abaixo de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, as massas necessárias de A1, A2, A3, A4 e A5 foram 0,2; 0,3; 0,5; 0,5 e 1 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para os adsorventes comerciais Al(OH)<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a massa foi 5 g L<sup>-1</sup> para ambos, com o F<sup>-</sup> sendo reduzido para 1,86 e 1,28 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Hu et al. (2018) estudaram o efeito da massa de esferas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/quitosana/Al(OH)<sub>3</sub> no intervalo de 0,05 - 0,25 g L<sup>-1</sup>. Para as massas de 0,05 e 0,10, as capacidades de adsorção foram de 23,5 e 35,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores isso ocorreu porque os sítios de adsorção aumentaram à medida que a massa aumentou. Para as massas de 0,15; 0,20 e 0,25 g L<sup>-1</sup> as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 31; 23,5 e 18,5 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da massa. Portanto, um excesso de adsorvente reduz a eficiência da adsorção, com a melhor massa sendo a de 0,10 g L<sup>-1</sup>.

Kumari, Behera e Meikap (2019) constataram que um aumento na massa da alumina por ativação ácida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de 2 a 26 g L<sup>-1</sup>, aumenta a eficiência de remoção de F<sup>-</sup> de 50,2 para 99,2%, mas reduz a capacidade de adsorção de 10,15 para 0,32 mg g<sup>-1</sup>. A massa ideal encontrada foi de 14 g L<sup>-1</sup>. Os autores apontam duas prováveis causas para essa variação: (i) a concentração constante de F<sup>-</sup> que foi utilizada (40 mg L<sup>-1</sup>), e (ii) os sítios ativos no adsorvente constantes por unidade de massa. Com o aumento da massa de adsorvente, o número de sítios disponíveis para adsorção de F<sup>-</sup> aumenta, portanto, mais F<sup>-</sup> é removido. Mas, com o incremento ainda maior da massa de adsorvente, não há a utilização do excesso de adsorvente disponível por unidade de massa, o que atribui à redução da capacidade de adsorção. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente. Mobarak et al. (2018) estudaram o efeito da massa de argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na adsorção de F<sup>-</sup> (argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no intervalo de 2 a 12 g L<sup>-1</sup>. As porcentagens de remoção de F<sup>-</sup> variaram de 25,9 a 92,6% com massas de 2 a 8 g L<sup>-1</sup>. O

aumento da taxa de captação de  $F^-$  com a massa de adsorvente foi atribuído ao aumento da área de superfície, com mais sítios ativos disponíveis para a adsorção de  $F^-$ . Um aumento na massa da argila DTAB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superior a 8 g L<sup>-1</sup> não permitiu nenhuma melhoria clara na porcentagem de remoção de  $F^-$ .

Mullick e Neogi (2019) estudaram a influência da massa na adsorção de  $F^-$  utilizando adsorvente compósito de magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese por ultrassom no intervalo de 0,5 a 2 g L<sup>-1</sup>. O aumento da massa de 0,5 para 1 g L<sup>-1</sup>, ocasionou um aumento na captação de  $F^-$ . Os autores atribuíram a rapidez do processo à grande força motriz da transferência de massa entre os poros livres e os íons  $F^-$  e ao tamanho maior dos sítios de adsorção. Um aumento da massa para valores superiores a 1 g L<sup>-1</sup>, ocasionou pequeno aumento na remoção, com o processo tornando-se gradual devido à saturação dos poros e redução da força motriz de transferência de massa com a menor quantidade de íons  $F^-$  remanescentes na solução. Assim, 1 g L<sup>-1</sup> foi adotada como sendo a massa ótima.

Rafique et al. (2013) observaram que para uma massa de alumina ativada modificada imobilizada de 5 g L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de  $F^-$  foi de 70 % e a capacidade de adsorção de 0,35 mg g<sup>-1</sup>. A adsorção percentual de  $F^-$  aumentou, com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores, esse aumento na eficiência de remoção, com a massa, foi devido ao aumento da área de superfície e mais sítios ativos estavam disponíveis para adsorção de  $F^-$ . Mas para uma massa maior que 10 g L<sup>-1</sup>, a porcentagem de remoção não aumentou. Assim, essa foi considerada como a massa ideal, sendo obtida uma eficiência de remoção de  $F^-$  de 95% e uma capacidade de adsorção de 0,48 mg g<sup>-1</sup>. Raghav e Kumar (2019) analisaram o efeito da massa de dois adsorventes à base dos polímeros pectina e alginato e óxido trimetálico (Fe-Al-Ni) no intervalo de 0,05 a 0,5 g L<sup>-1</sup>, para ambos os adsorventes (PFAN e AFAN). A porcentagem e a capacidade de adsorção de  $F^-$  foram máximas para o PFAN e o AFAN na massa de 0,5 g L<sup>-1</sup>, o que resultou em 98,2 e 92%, e 10,91 e 2,3 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A porcentagem de adsorção aumentou, com o aumento da massa de adsorvente em ambos os casos, devido à disponibilidade de um maior número de sítios ativos para a adsorção de  $F^-$ .

Tang e Zhang (2016) analisaram o efeito da massa de 0,3 a 1,5 g L<sup>-1</sup> de adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV) na remoção de  $F^-$ . A remoção de  $F^-$  aumentou de 85,74 para 94,73%, com o aumento da massa de adsorvente de 0,3 para 0,5 g L<sup>-1</sup>. Nenhum aumento adicional da taxa de remoção de  $F^-$  foi observado com um aumento ainda maior da massa de adsorvente. Assim, 0,5 g L<sup>-1</sup> foi definida como sendo a massa ótima. Thakur et al. (2014) otimizaram a massa de um adsorvente seletivo ao íon  $F^-$  composto por Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na faixa de 4-10 g L<sup>-1</sup>. Inicialmente, a remoção percentual aumentou, com o aumento na massa. De acordo com os autores, o aumento do número de sítios de adsorção ativos com massas crescentes de adsorvente explica o aumento na eficiência de remoção. A partir da massa de 6 g L<sup>-1</sup>, a adsorção tornou-se constante porque a quantidade de sítios disponíveis no compósito é maior do que a necessária para a Co de  $F^-$  (5 mg L<sup>-1</sup>). Wang et al. (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente CMC-Zr na faixa de 4 a 20 g L<sup>-1</sup>. A porcentagem de adsorção aumentou de aproximadamente 85 para 90%, com o aumento da massa de 4 para 8 g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Isso foi atribuído à crescente área de superfície e mais sítios ativos disponíveis para adsorção. No entanto, a porcentagem de adsorção diminuiu para massas superiores a 8 g L<sup>-1</sup>. De acordo com os autores essa redução deve-se aos sítios de adsorção estarem saturados durante o processo.

Após a análise de 19 artigos nos quais foi estudado o efeito da massa de adsorvente na remoção de  $F^-$ , constatou-se que, independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do  $F^-$ . Entretanto, após um determinado valor de massa, atinge-se um limite, e com um incremento da massa não há a utilização do excesso de adsorvente disponível. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de

massa do adsorvente e a capacidade de adsorção tende a diminuir. Isso ocorre como consequência da baixa concentração de  $F^-$  remanescente.

### O efeito dos íons coexistentes na remoção de $F^-$

Naturalmente a água contém ânions como cloreto ( $Cl^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), além de cátions metálicos, que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o  $F^-$ . A Tabela 5 apresenta os íons coexistentes com maior e menor interferência na adsorção de  $F^-$  encontrados na revisão de literatura.

**Tabela 5.** Íons coexistentes com maior e menor interferência na adsorção de  $F^-$ .

Referência	Íons Coexistentes	
	Maior Interferência	Menor Interferência
Ali, Alothman e Sanagi (2015)	$Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$	-
Ansari et al. (2011)	$HCO_3^-$	$Cl^-$
Azari et al. (2015)	$PO_4^{3-}, HCO_3^-$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Cai, J. et al., (2016)	$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$	
Chai et al (2013)	$CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Chen et al. (2016)	$HCO_3^-, PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Dayananda et al. (2014)	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Dong e Wang (2016)	$HCO_3^-, SiO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Gao et al. (2014)	$H_2PO_4^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^-$	
Ghosh et al. (2014)	$HPO_4^{2-} > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > SiO_3^{2-}$	
He et al. (2016)	$CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Hu et al. (20186)	$HCO_3^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$	
Jia et al. (2015)	$HCO_3^-$	$NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$
Jin et al. (2016)	$CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Karmakar et al. (2016)	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$	$HCO_3^-, Cl^-$
Liang et al. (2018)	$HCO_3^-, CO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Mondal, Bhaumik e Datta (2015)	$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$	$NO_3^-, Cl^-$
Nur et al. (2014)	$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$	
Samarghandi et al. (2015)	$HCO_3^-, CO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Wan et al. (2015)	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$
Wu, S. et al. (2016)	$CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}$	$SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$

Xiang et al. (2014)	$PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, HCO_3^-$	$NO_3^-, Cl^-$
Yu et al. (2018)	$HCO_3^-, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}$	$NO_3^-, Cl^-$

Fonte: Autores, (2019)

Após a análise de 23 artigos, conclui-se que os íons  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ , são os que mais apresentam efeito significativo na adsorção de  $F^-$ , reduzindo a capacidade de adsorção. Este decréscimo na adsorção é atribuído a competição pela adsorção entre o íon  $F^-$  e esses íons interferentes. Além disso, Azari et al. (2015) argumentam ainda que o impacto do impacto desses ânions no processo de adsorção também pode ser devido à afinidade desses íons com os adsorventes. Ressalta-se ainda que de acordo com Cai et al. (2016) e Cai et al. (2018), em geral, os ânions de maior valência exercem efeito interferente mais significativo na desfluoretação.

Ansari et al. (2011) destaca que o efeito do bicarbonato pode ser explicado pelo fato de que bases conjugadas de ácidos fracos produzem mais íons hidroxila, que competem com o  $F^-$  pelos sítios de adsorção. Cai et al. (2015b) destacam que a redução da capacidade de adsorção de  $F^-$  com o aumento da concentração de bicarbonato deve-se ao aumento do pH na solução. Ainda segundo Chen et al. (2016), uma alta concentração de  $HCO_3^-$  reduz a adsorção de  $F^-$  porque o raio iônico do  $HCO_3^-$  (1,56 Å) é semelhante ao do  $F^-$  (1,33 Å), de modo que o  $HCO_3^-$  adapta-se na estrutura do adsorvente, competindo com o fluoreto. Para Hu et al. (2018) o efeito adverso do  $CO_3^{2-}$  é devido ao fato do carbonato ter uma forte capacidade de adsorção para  $H^+$  na solução. Outro íon que visivelmente interfere na adsorção de  $F^-$ , reduzindo a percentagem de remoção é o  $PO_4^{3-}$ . Para Nur et al. (2014) os mecanismos de adsorção do fosfato faz com que esse íon seja fortemente adsorvido em óxidos metálicos e hidróxidos de elevada valência sendo, portanto, capaz de competir facilmente com  $F^-$ . Entretanto Chai et al (2013), Ghosh et al. (2014) e Wan et al. (2015) esclarecem que considerando a faixa típica de concentração natural de fosfato nas águas subterrâneas (que varia de 0 a 5 mg L<sup>-1</sup>), é muito baixa, daí o efeito desse íon sobre a adsorção de  $F^-$  dificilmente deve ser um fator limitante para a desfluoretação da água subterrânea. De acordo com He et al. (2016) e Hu et al. (2018),  $CO_3^{2-}, HCO_3^-, PO_4^{3-}$  afetam significativamente a remoção de  $F^-$  porque esses íons são hidrolisados, conduzindo a um aumento do valor do pH. Como resultado, mais íons  $OH^-$  podem competir com o  $F^-$  pelos sítios de adsorção ativos, o que resulta na diminuição da capacidade de adsorção.

Por outro lado, os íons  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  foram os que menos interferiram na remoção de  $F^-$ . Nur et al. (2014) esclarece que o sulfato compete com  $F^-$  melhor do que  $Cl^-$  e o  $NO_3^-$ . Já o nitrato e cloreto são incapazes de competir bem com a  $F^-$ , quando estão em concentrações iguais. Segundo os autores, essa ordem de competição de ânions é semelhante ao relatado em outros estudos. Segundo Karmakar et al. (2016), ânions não especificamente adsorventes, como o nitrato e cloreto, não interferem no processo de adsorção. Para Chen et al. (2016), o  $SO_4^{2-}$  não reduz significativamente a adsorção de  $F^-$ , devido ao seu maior raio iônico (2,30 Å). O cloreto e o nitrato não reduzem significativamente a adsorção de  $F^-$  porque esses dois íons possuem uma menor afinidade de ligação com os sítios ativos. Além disso, esses ânions possuem raio iônico maior do que o  $F^-$ .

### Conclusão

Conclui-se que uma elevação da temperatura, de até 60 °C, durante o processo não traz melhoria significativa para a capacidade de adsorção de  $F^-$ . E essa constatação é muito importante para a utilização da adsorção para a desfluoretação, já que um sistema real deve funcionar a temperatura ambiente, e que nesse sistema a elevação da temperatura para um eventual ganho na capacidade de adsorção não é viável economicamente.

Em relação a influência do pH na adsorção de  $F^-$ , conclui-se que a capacidade de adsorção dos adsorventes é estável em meio ácido, o que favorece a protonação, criando uma superfície carregada positivamente nos adsorventes, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície e os íons  $F^-$ . Foi constatado ainda que em 17 trabalhos os materiais adsorventes utilizados foram eficientes na faixa de pH alcalino. Isso é importante porque espera-se que águas subterrâneas apresentem pH levemente alcalino, assim a desfluoretação dessas águas só será possível com um adsorvente que seja eficiente nessa faixa de pH. Observou-se ainda que as faixas de pH mais baixo e mais alto são desfavoráveis para a adsorção de  $F^-$ .

Em relação ao efeito da massa de adsorvente na remoção de  $F^-$ , conclui-se que independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do  $F^-$ . Entretanto, após um determinado valor de massa, atinge-se um limite, e com um incremento da massa não há a utilização do excesso de adsorvente disponível. Conseqüentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente e a capacidade de adsorção tende a diminuir. Isso ocorre como consequência da baixa concentração de  $F^-$  remanescente.

Em relação ao efeito dos ânions coexistentes na remoção de  $F^-$ , conclui-se que os íons  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ , são os que mais apresentaram efeito significativo na adsorção de  $F^-$ . Por outro lado, os íons  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  foram os que menos interferiram na remoção de  $F^-$ .

**Conflitos de interesse:** Os autores declaram não haver conflito de interesses.

## Referência bibliográfica

- Ahamad, K. U., Singh, R., Baruah, I., Choudhury, H., & Sharma, M. R. (2018). Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. *Groundwater for Sustainable Development*, 7, 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.005>
- Ali, I., Alothman, Z. A., & Sanagi, M. M. (2015). Green Synthesis of Iron Nano-Impregnated Adsorbent for Fast Removal of Fluoride from Water. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.034>
- Ansari, M., Kazempour, M., Dehghani, M., & Kazempour, M. (2011). The defluoridation of drinking water using multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(8), 516–520. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.05.008>
- Azari, A., Kalantary, R. R., Ghanizadeh, G., Kakavandi, B., Farzadkia, M., & Ahmadi, E. (2015). Iron–silver oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation process for fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. *RSC Advances*, 5(106), 87377–87391. <https://doi.org/10.1039/c5ra17595j>
- Babaeiveli, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 419–427. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.063>
- Barathi, M., Kumar, A. S. K., & Rajesh, N. (2014). A novel ultrasonication method in the preparation of zirconium impregnated cellulose for effective fluoride adsorption. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1090–1099. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.023>
- Basu, H., Singhal, R. K., Pimple, M. V., & Reddy, A. V. R. (2013). Synthesis and Characterization of Alumina Impregnated Alginate Beads for Fluoride Removal from Potable Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(6). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1572-7>
- Bhaumik, R., & Mondal, N. K. (2014). Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach. *Applied Water Science*, 6(2), 115–135. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0211-9>
- Cai, H., Chen, G., Peng, C., Xu, L., Zhu, X., Zhang, Z., Dong, Y., Shang, G., Ke, F., Gao, H., & Wan, X. (2015a). Enhanced removal of fluoride by tea waste supported hydrous aluminium oxide nanoparticles: anionic

- polyacrylamide mediated aluminium assembly and adsorption mechanism. *RSC Advances*, 5(37), 29266–29275. <https://doi.org/10.1039/c5ra01560j>
- Cai, H.-m., Chen, G.-j., Peng, C.-y., Zhang, Z.-z., Dong, Y.-y., Shang, G.-z., Zhu, X.-h., Gao, H.-j., & Wan, X.-c. (2015b). Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent. *Applied Surface Science*, 328, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.164>
- Cai, J., Zhang, Y., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2016). Efficient defluoridation of water using reusable nanocrystalline layered double hydroxides impregnated polystyrene anion exchanger. *Water Research*, 102, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.030>
- Cai, J., Zhao, X., Zhang, Y., Zhang, Q., & Pan, B. (2018). Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.038>
- Chai, L., Wang, Y., Zhao, N., Yang, W., & You, X. (2013). Sulfate-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Water Research*, 47(12), 4040–4049. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.057>
- Chen, L., Zhang, K.-S., He, J.-Y., Xu, W.-H., Huang, X.-J., & Liu, J.-H. (2016). Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres. *Chemical Engineering Journal*, 285, 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.036>
- Cheng, J., Meng, X., Jing, C., & Hao, J. (2014). La<sup>3+</sup>-modified activated alumina for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.008>
- Craig, L., Stillings, L. L., Decker, D. L., & Thomas, J. M. (2015). Comparing activated alumina with indigenous laterite and bauxite as potential sorbents for removing fluoride from drinking water in Ghana. *Applied Geochemistry*, 56, 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.004>
- Craig, L., Stillings, L. L., & Decker, D. L. (2017). Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions. *Applied Geochemistry*, 76, 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.11.011>
- Dayananda, D., Sarva, V. R., Prasad, S. V., Arunachalam, J., & Ghosh, N. N. (2014). Preparation of CaO loaded mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 248, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.064>
- Dehghani, M. H., Haghghat, G. A., Yetilmezsoy, K., McKay, G., Heibati, B., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 401–410. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.057>
- Dong, S., & Wang, Y. (2016). Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal. *Water Research*, 88, 852–860. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.013>
- Gao, C., Yu, X.-Y., Luo, T., Jia, Y., Sun, B., Liu, J.-H., & Huang, X.-J. (2014). Millimeter-sized Mg–Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): a novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(7), 2119–2128. <https://doi.org/10.1039/c3ta13526h>
- Ghosh, A., Chakrabarti, S., Biswas, K., & Ghosh, U. C. (2014). Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV)+Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption. *Applied Surface Science*, 307, 665–676. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.095>
- Gong, W.-X., Qu, J.-H., Liu, R.-P., & Lan, H.-C. (2012). Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.041>
- He, J., Zhang, K., Wu, S., Cai, X., Chen, K., Li, Y., Sun, B., Jia, Y., Meng, F., Jin, Z., Kong, L., & Liu, J. (2016). Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.028>
- Hu, H., Yang, L., Lin, Z., Xiang, X., Jiang, X., & Hou, L. (2018). Preparation and characterization of novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan/Al(OH)<sub>3</sub> beads and its adsorption for fluoride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.094>
- Jia, Y., Zhu, B.-S., Zhang, K.-S., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Yu, X.-Y., Kong, L.-T., & Liu, J.-H. (2015). Porous 2-line ferrihydrite/bayerite composites (LFBC): Fluoride removal performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 268, 325–336. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.080>

- Jin, Z., Jia, Y., Zhang, K.-S., Kong, L.-T., Sun, B., Shen, W., Meng, F.-L., & Liu, J.-H. (2016). Effective removal of fluoride by porous MgO nanoplates and its adsorption mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.118>
- Kang, D., Yu, X., & Ge, M. (2017). Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO<sub>2</sub> for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 330, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.140>
- Karmakar, S., Dechnik, J., Janiak, C., & De, S. (2016). Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.030>
- Kumari, U., Behera, S. K., & Meikap, B. C. (2019). A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 868–882. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.064>
- Liang, P., An, R., Li, R., & Wang, D. (2018). Comparison of La<sup>3+</sup> and mixed rare earths-loaded magnetic chitosan beads for fluoride adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 111, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.151>
- Lin, K.-Y. A., Liu, Y.-T., & Chen, S.-Y. (2016). Adsorption of fluoride to UiO-66-NH<sub>2</sub> in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.061>
- Mahapatra, A., Mishra, B. G., & Hota, G. (2013). Studies on Electrospun Alumina Nanofibers for the Removal of Chromium(VI) and Fluoride Toxic Ions from an Aqueous System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(4), 1554–1561. <https://doi.org/10.1021/ie301586j>
- Markeb, A. A., Alonso, A., Sánchez, A., & Font, X. (2017). Adsorption process of fluoride from drinking water with magnetic core-shell Ce-Ti@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Ce-Ti oxide nanoparticles. *Science of The Total Environment*, 598, 949–958. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.191>
- Mobarak, M., Selim, A. Q., Mohamed, E. A., & Seliem, M. K. (2018). Modification of organic matter-rich clay by a solution of cationic surfactant/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: A new product for fluoride adsorption from solutions. *Journal of Cleaner Production*, 192, 712–721. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.044>
- Mohan, D., Kumar, S., & Srivastava, A. (2014). Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars. *Ecological Engineering*, 73, 798–808. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.08.017>
- Mondal, N. K., Bhaumik, R., & Datta, J. K. (2015). Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1273–1284. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.006>
- Mukherjee, S., Mondal, M., Banerjee, S., & Halder, G. (2017). Elucidation of the sorptive uptake of fluoride by Ca<sup>2+</sup>-treated and untreated algal biomass of Nostoc sp. (BTA394): Isotherm, kinetics, thermodynamics and safe disposal. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 334–345. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.006>
- Mullick, A., & Neogi, S. (2019). Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 50, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.010>
- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q. & Raulino, G. S. C. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária, Fortaleza, 256 p.
- Nur, T., Loganathan, P., Nguyen, T. C., Vigneswaran, S., Singh, G., & Kandasamy, J. (2014). Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 247, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.009>
- Prasad, K. S., Amin, Y., & Selvaraj, K. (2014). Defluoridation using biomimetically synthesized nano zirconium chitosan composite: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.038>
- Rafique, A., Awan, M. A., Wasti, A., Qazi, I. A., & Arshad, M. (2013). Removal of Fluoride from Drinking Water Using Modified Immobilized Activated Alumina. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/386476>
- Raghav, S., & Kumar, D. (2019). Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 203, 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.054>

- Samarghandi, M. R., Khiadani, M., Foroughi, M., & Zolghadr Nasab, H. (2015). Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 887–897. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5293-x>
- Suriyaraj, S. P., & Selvakumar, R. (2016). Advances in nanomaterial based approaches for enhanced fluoride and nitrate removal from contaminated water. *RSC Advances*, 6(13), 10565–10583. <https://doi.org/10.1039/c5ra24789f>
- Tang, D., & Zhang, G. (2016). Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce–Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 283, 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.019>
- Tomar, V., & Kumar, D. (2013). A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/1752-153x-7-51>
- Tomar, V., Prasad, S., & Kumar, D. (2013). Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr–Mn composite material. *Microchemical Journal*, 111, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.007>
- Vences-Alvarez, E., Velazquez-Jimenez, L. H., Chazaro-Ruiz, L. F., Diaz-Flores, P. E., & Rangel-Mendez, J. R. (2015). Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum–carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 455, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.048>
- Wan, Z., Chen, W., Liu, C., Liu, Y., & Dong, C. (2015). Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH @CS magnetic nanoparticle as a novel adsorbent for removing fluoride from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 443, 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.012>
- Wang, J., Lin, X., Luo, X., & Long, Y. (2014). A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 252, 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.008>
- World Health Organization (WHO). (2011). *Guidelines for drinking-water quality* (4<sup>th</sup> ed.). World Health Organization.
- Wu, S., Zhang, K., He, J., Cai, X., Chen, K., Li, Y., Sun, B., Kong, L., & Liu, J. (2016). High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.045>
- Xiang, W., Zhang, G., Zhang, Y., Tang, D., & Wang, J. (2014). Synthesis and characterization of cotton-like Ca–Al–La composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 250, 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.118>
- Xu, N., Liu, Z., Dong, Y., Hong, T., Dang, L., & Li, W. (2016). Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal. *Ceramics International*, 42(14), 15253–15260. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.164>
- Yu, Z., Xu, C., Yuan, K., Gan, X., Feng, C., Wang, X., Zhu, L., Zhang, G., & Xu, D. (2018). Characterization and adsorption mechanism of ZrO<sub>2</sub> mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*, 346, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.024>
- Zhu, B.-S., Jia, Y., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Yu, X.-Y., Kong, L.-T., Huang, X.-J., & Liu, J.-H. (2015). Controlled synthesis of natroalunite microtubes and spheres with excellent fluoride removal performance. *Chemical Engineering Journal*, 271, 240–251. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.011>
- Zhu, J., Lin, X., Wu, P., Zhou, Q., & Luo, X. (2015). Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)–Zr(IV) binary oxide adsorbent. *Applied Surface Science*, 357, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.012>