

484 – REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS UTILIZANDO BOLHAS COAGULATIVAS FUNCIONALIZADAS

Amanda Hilgert Fernandes⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista (UFSM) e mestranda em Saneamento Ambiental na linha de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Manoel Maraschin⁽²⁾

Engenheiro Civil (UFSM), mestre e doutor em Engenharia Civil pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFSM).

Elvis Carissimi⁽³⁾

Engenheiro Civil (UPF), mestre e doutor em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com doutorado sanduíche na University of Utah (EUA). Foi pesquisador visitante na University of Rhode Island (EUA) pela Fulbright. Professor Associado na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e Professor Permanente no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM) da UFSM.

Endereço⁽¹⁾: Av. Roraima nº 1000, prédio 10, sala 442 – Camobi – Santa Maria – Rio Grande do Sul - CEP: 97105-900 – Brasil – Tel: (55) 99950-6128 / (55) 3220-8077 – e-mail: amanda.hilgert@acad.ufsm.br e elvis.carissimi@ufsm.br

RESUMO

A crescente demanda por recursos hídricos de qualidade tem se tornado um desafio global, impulsionado pelos hábitos de consumo e pelo aumento populacional. Em muitas regiões, comunidades ainda dependem exclusivamente de águas subterrâneas, frequentemente desprovidas de qualquer tratamento prévio, para seu abastecimento. O fluoreto é um dos contaminantes mais preocupantes, pois, embora benéfico em baixas concentrações, sua presença excessiva pode causar problemas graves de saúde, como fluorose dentária e óssea. Neste estudo, inicialmente, investigou-se a eficiência do método de Bolhas Coagulativas (BC) na remoção de fluoreto em águas subterrâneas, visando uma alternativa eficaz e de baixo impacto ambiental. Foram testados os coagulantes Cloreto de Cálcio, Cloreto Férrico, Policloreto de Alumínio e Sulfato de Alumínio, além de determinar a Concentração Micelar Crítica (CMC) do surfactante Cocoamidopropil Betaína que será utilizado posteriormente na formação das bolhas coagulativas. Os ensaios de remoção foram conduzidos utilizando o equipamento Jar-Test e a Unidade Helicoidal de Precipitação por Flotação. Os resultados iniciais indicam que a eficiência de remoção foi maior na Unidade Helicoidal, com destaque para os coagulantes Sulfato de Alumínio e Policloreto de Alumínio como mais promissores. Estes primeiros achados reforçam o potencial das Bolhas Coagulativas como uma estratégia inovadora para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com fluoreto.

PALAVRAS-CHAVE: Desfluoretação, íons fluoreto, águas subterrâneas, bolhas coagulativas

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e os padrões de consumo intensificam a preocupação global com a disponibilidade e a qualidade dos recursos hídricos. A escassez, a captação insustentável e a poluição impactam diretamente esses recursos, comprometendo ecossistemas e a saúde humana (CHAUDHRY e MALIK, 2017; LI *et al.*, 2023; SINGH *et al.*, 2020).

Dentre os contaminantes de preocupação global, o flúoreto destaca-se por sua dualidade: enquanto em baixas concentrações contribui para a saúde bucal, em excesso pode causar fluorose dentária e, em casos mais graves, fluorose óssea (BHOWMIK; DAS; CHATTOPADHYAY, 2023; KUMAR *et al.*, 2024). A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022) recomenda um limite máximo de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de flúoreto para águas potáveis. Contudo, sua presença nas águas subterrâneas pode estar associada às características geológicas locais, a processos vulcânicos e ao uso de pesticidas na agricultura (JHA e TRIPATHI, 2021; ONIPE; EDOKPAYI; ODIYO, 2020).

Diante desse desafio, diversos estudos têm sido conduzidos para o desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo para remoção do excesso de flúoreto da água. Uma abordagem interessante é a utilização de bolhas coagulativas, que são bolhas de ar funcionalizadas capazes de interagir com os contaminantes, favorecendo a sua remoção (MARASCHIN; DE PAULA; CARISSIMI, 2023; ZHANG *et al.*, 2019). Esse método se baseia na formação de bolhas e microbolhas estabilizadas por coagulantes e/ou surfactantes, promovendo a adesão dos poluentes às bolhas e sua separação por flotação (PRAKASH; MAJUMDER; SINGH, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

Com o objetivo de compreender melhor a técnica para a aplicação do método no tratamento de águas de abastecimento e, abordando os problemas de contaminação por excesso de íons flúoreto (F^-) em fontes subterrâneas, bem como os prejuízos potenciais associados, o presente estudo busca investigar a remoção de flúoreto (F^-) utilizando bolhas coagulativas, com enfoque na seleção do coagulante mais eficiente e na determinação da Concentração Micelar Crítica do surfactante Cocoamidopropil Betaína (CAPB) para posterior aplicação no método.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do método de bolhas coagulativas na remoção de íons flúoreto em águas subterrâneas, iniciando pela seleção do coagulante e a determinação da Concentração Micelar Crítica do surfactante. Para tanto, os objetivos específicos incluem: i) Selecionar o melhor coagulante para o processo de desfluoretação: Realizar testes iniciais em agitação mecânica, variando as concentrações dos coagulantes pré-selecionados, sendo eles Cloreto de Cálcio, Cloreto Férrico, Policloreto de Alumínio e Sulfato de Alumínio, para identificar aquele com maior eficiência de remoção do flúoreto em concentração inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ii) Determinar a Concentração Micelar Crítica (CMC) do surfactante: Realizar ensaios com diferentes concentrações para determinar a CMC do Cocoamidopropil Betaína (CAPB) e assim, estabelecer a dosagem adequada na formação das bolhas coagulativas; iii) Analisar a eficiência dos processos na remoção de flúoreto, considerando a influência do coagulante e do método utilizado.

METODOLOGIA

A remoção de poluentes por bolhas coagulativas (BC) se baseia nos princípios da flotação por ar dissolvido (FAD), mas a superfície das bolhas é funcionalizada para maior estabilidade e incorporação de efeitos da coagulação (MARASCHIN; DE PAULA; CARISSIMI, 2023; ZHANG *et al.*, 2018). Na FAD, microbolhas ($10\text{--}100 \mu\text{m}$) são geradas ao pressurizar ar em um saturador e então capturam os poluentes (EDZWALD, 2010). No sistema de BC, bolhas de ar são combinadas a surfactantes e coagulantes, possibilitando manter a estabilidade por um período de tempo maior, favorecendo essa captura e, consequentemente, a remoção dos poluentes (ZHANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

A estabilidade e o tamanho das bolhas dependem de alguns fatores, como os insumos aplicados, que no caso dos surfactantes, reduzem a tensão superficial, o seu tamanho e prolongam a sua duração (KANOKKARN *et al.*, 2017; MOLAEI e WATERS, 2015; SPIGNO *et al.*, 2015). Bolhas menores aumentam a eficiência da remoção ao ampliar a área superficial específica (LIU *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2019). Coagulantes, além de neutralizar as cargas, o que ocasiona agregados coloidais, favorecem a adesão de poluentes às bolhas e

também podem influenciar o seu tamanho (DOS SANTOS *et al.*, 2018; DUAN e GREGORY, 2003; ZHANG *et al.*, 2018).

A interação bolha-poluentes também é influenciada pela carga superficial, que pode variar conforme o surfactante utilizado (LIU *et al.*, 2013; MOLAEI e WATERS, 2015). A adesão às bolhas pode ocorrer devido às forças eletrostáticas e outras interações intermoleculares (PAL *et al.*, 2021; PRIYANKA e SARAVANAKUMAR, 2023; THEODORO *et al.*, 2013). O potencial zeta (PZ) auxilia na análise da estabilidade coloidal em processos de coagulação e pode ser usado para estimar a carga de superfície das partículas (BHATTACHARJEE, 2016; HUNTER, 2013).

A estabilidade das espumas e o diâmetro das bolhas são afetados pela tensão superficial, que pode ser regulada pela concentração micelar crítica (CMC) do surfactante (KANOKKARN *et al.*, 2017; LARMIGNAT *et al.*, 2008; PAL *et al.*, 2022; YAN *et al.*, 2005). Pode-se determinar a CMC por métodos físico-químicos, espectroscópicos e eletroquímicos, com ênfase nas medições de tensão superficial, condutividade e viscosidade (MABROUK; HAMED; MANSOUR, 2022; ZDZIENICKA *et al.*, 2012).

Conforme estudo realizado anteriormente, os principais fatores que influenciam diretamente na eficiência do método de BC são: dosagem do coagulante, pH, taxa de fluxo e pressão de saturação (MARASCHIN; DE PAULA; CARISSIMI, 2023). A dosagem adequada de coagulante auxilia na estabilidade das bolhas e evita a reestabilização dos colóides (GREGORY e DUAN, 2001; PRIYANKA e SARAVANAKUMAR, 2022). O pH influencia a estabilidade das bolhas e deve ser determinado conforme os reagentes aplicados (DAI e DENG, 2003; TAO; MEI; HAMZAH, 2020). A taxa de fluxo e a pressão de saturação também foram relacionadas ao tamanho das bolhas geradas (POH *et al.*, 2014).

Para a aplicação do método, este estudo utilizou um floculador tubular helicoidal (FTH), que promove agitação hidráulica sem necessidade de mistura mecânica (MARASCHIN; FERRARI; CARISSIMI, 2020). A metodologia geral foi baseada nos trabalhos de Zhang *et al.* (2018; 2019) e Maraschin, de Paula e Carissimi (2023), que desenvolveram técnicas de bolhas coagulativas (BC) altamente relevantes neste contexto. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente (LEMA), localizado na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – RS.

A seleção do surfactante CAPB foi definida por sua potencial capacidade de interagir com o poluente alvo, devido a sua característica anfotérica (DERMIKI; GARRARD; JAUREGI, 2021; RÓŻAŃSKA, 2015). A CMC foi determinada por condutimetria, utilizando o surfactante comercial CAPB com 30% de matéria ativa, adquirido da empresa Alpha Química.

Enquanto testes iniciais no equipamento Jar-Test foram conduzidos para avaliar a eficiência de desfluoretação de quatro coagulantes pré-selecionados: Cloreto de Cálcio e Cloreto Férrico adquiridos da Êxodo Científica, Policloreto de Alumínio comercial (30%) adquirido da O.F.A. Ambiental e Sulfato de Alumínio adquirido da ACS Científica. Esses testes iniciais visaram a seleção do coagulante mais promissor. As concentrações foram definidas com base na literatura e podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Coagulantes pré-selecionados e suas respectivas concentrações que serão aplicadas nos testes iniciais para avaliar a eficiência de remoção do poluente

Coagulante	Fórmula química	Grau	Concentração (mg·L ⁻¹)
Cloreto de Cálcio	CaCl_2	P.A.	40; 80; 120
Cloreto de Ferro III	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A.	10; 30; 60
Policloreto de Alumínio	$[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$	Comercial	10; 50; 100
Sulfato de Alumínio	$(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3$	P.A.	10; 40; 80

Fonte: Adaptado de Dubey, Agarwal e Gupta (2018); He *et al.* (2016); Ozairi *et al.* (2020); Waghmare e Arfin (2015)

Os testes iniciais para a seleção do coagulante contaram com o equipamento Jar-Test, da marca MILAN®, com a seguinte programação: i) Fase de mistura rápida (coagulação): 1 minuto à 120 rpm; ii) Fase de mistura lenta (floculação): 20 minutos à 30 rpm; e iii) Fase de sedimentação: 30 minutos, sem agitação (GWALA *et al.*, 2014; LIM *et al.*, 2018; SAXENA e BRIGHU, 2020; DENG *et al.*, 2024). Para a realização desses ensaios, foi preparada uma “água sintética” a partir de água destilada, com concentração inicial de 5 mg·F·L⁻¹ e pH neutro (6-7). A Figura 1 apresenta um fluxograma dos ensaios iniciais realizados no equipamento Jar-Test.

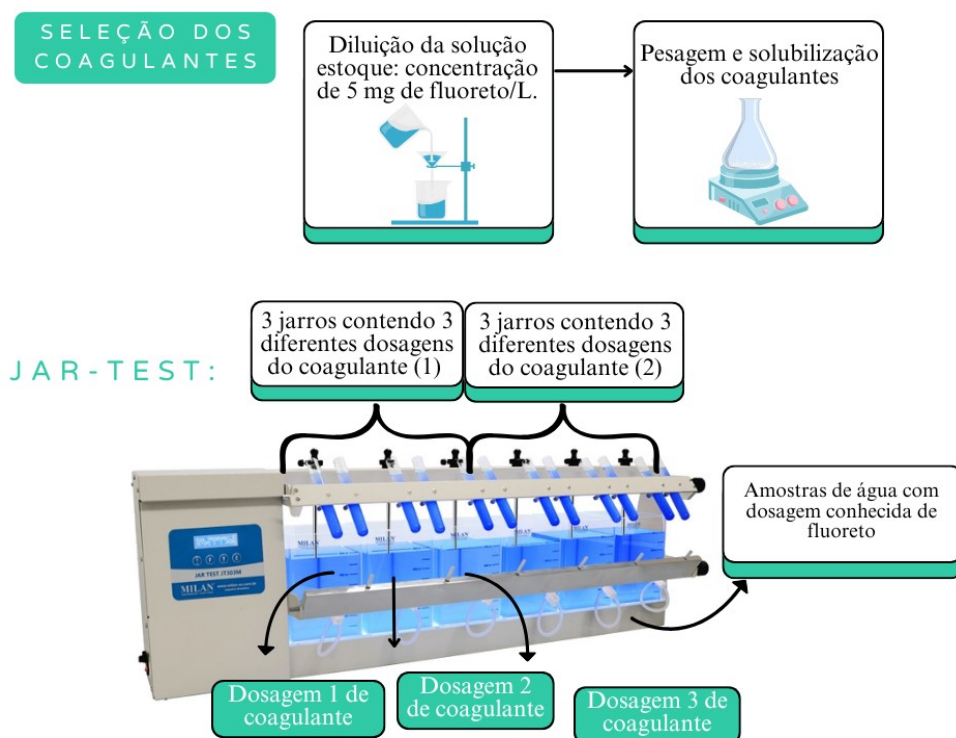


Figura 1: Fluxograma da elaboração dos ensaios iniciais no Jar-Test objetivando a seleção do coagulante.

Fonte: Autores (2024)

As análises da concentração de F^- foram determinadas por cromatografia iônica em cromatógrafo da marca Metrohm®, enquanto a eficiência da desfluoretação para cada coagulante testado foi calculada pela Equação 1:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Equação (1)

Onde: E = eficiência de remoção do poluente (%); C_i = concentração inicial do poluente na solução ($mg \cdot L^{-1}$); C_f = concentração final do poluente na solução ($mg \cdot L^{-1}$).

A eficiência do processo de tratamento utilizando as BCs, precisou de uma adaptação, considerando que o equipamento acaba diluindo a solução, a partir da vazão do flotador, que gera as bolhas. Para essa determinação, a concentração inicial de F^- foi recalculada a partir da Equação de Diluição (2).

$$c1 * v1 = c2 * v2$$

Equação (2)

Onde: $c1$ = concentração inicial de F^- ($mg \cdot L^{-1}$); $v1$ = volume inicial (L); $c2$ = concentração inicial de F^- após diluição ($mg \cdot L^{-1}$); $v2$ = volume total, considerando o fluxo de alimentação e do flotador (L).

O processo experimental seguiu as diretrizes estabelecidas na literatura. O equipamento utilizado foi proposto por Maraschin, de Paula e Carissimi (2023), é denominado Unidade Helicoidal de Precipitação por Flotação (UHP-F) e pode ser visualizado na Figura 2.

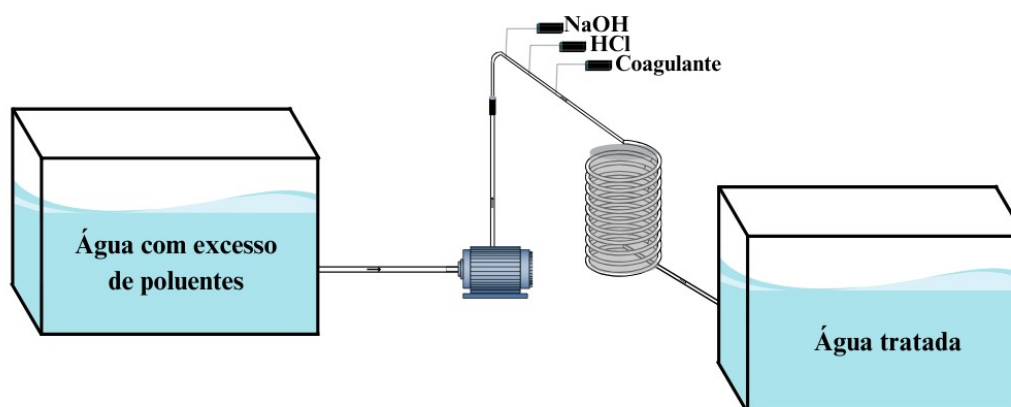


Figura 2: Unidade Helicoidal de Precipitação por Flotação (UHP-F) proposta por Maraschin, de Paula e Carissimi (2023) para a geração e aplicação do método de BC.
Fonte: Adaptado de Maraschin, de Paula e Carissimi (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A CMC do surfactante CABP foi determinada utilizando condutivímetro da marca MS TECNOPON®. Para o ensaio, foi preparada uma solução estoque de 100 mL, com concentração de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CABP. A partir desta concentração, foram adicionados 0,10 mL em solução sintética de água, contendo $5 \text{ mg}\cdot\text{F}\cdot\text{L}^{-1}$. Cada medição foi feita em triplicata e a média foi empregada na análise dos dados. A partir dos valores de concentração e condutividade obtidos, foi gerado um gráfico no software Excel®, onde foi possível observar o ponto de mudança do parâmetro na concentração de $0,343 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, determinando esta como a CMC do CABP, conforme metodologia descrita por El-Dossoki *et al.* (2020).

A seleção dos coagulantes seguiu o método descrito anteriormente, no equipamento Jar-Test, e as amostras foram submetidas à análise cromatográfica. Os resultados estão apresentados na Figura 3. Observou-se que, nas condições iniciais testadas, os coagulantes não apresentaram eficiência satisfatória na remoção de íons F^{-} em uma concentração inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, alcançando, no máximo 6,5% de desfluoretação.

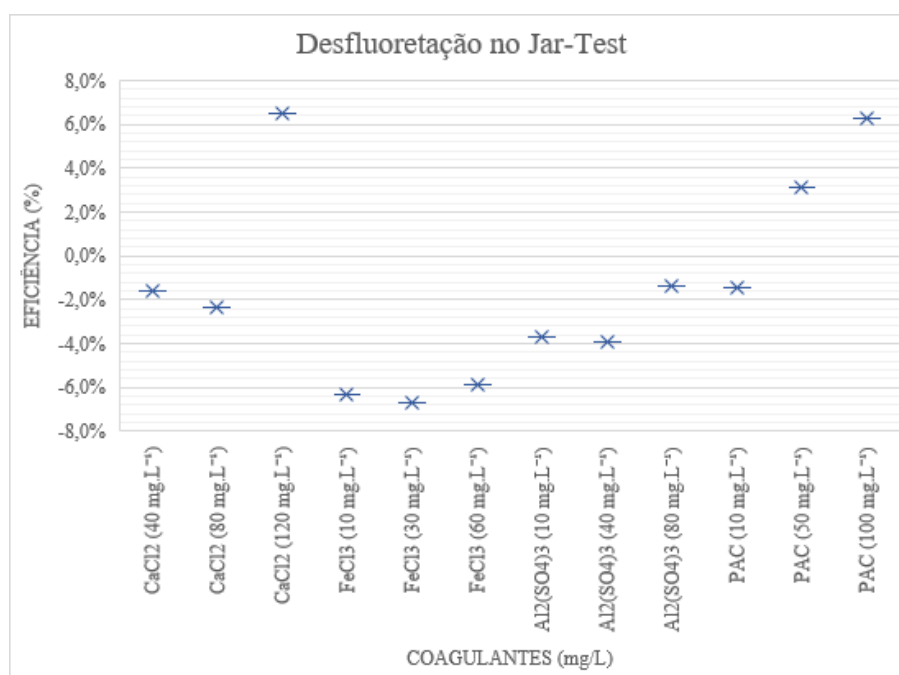


Figura 3: Eficiência da desfluoretação obtida a partir dos testes iniciais utilizando o equipamento Jar-Test com diferentes coagulantes e concentrações.

Fonte: Autores (2024)

Diante de tais resultados obtidos no Jar-test, fez-se necessária a realização de testes diretamente na unidade UHP-F – com os parâmetros previamente definidos – para possibilitar uma seleção mais adequada. Para prosseguir com a seleção do coagulante, a UHP-F foi montada conforme a configuração proposta, com adaptações para otimizar o sistema e facilitar sua utilização. A estrutura incluiu: Floculador tubular helicoidal; Bomba peristáltica; Flotador acoplado a um compressor de ar; e, Rotâmetro. Nesse sistema, a bomba peristáltica encaminha a solução de água sintética à tubulação helicoidal, enquanto o flotador – contendo coagulante – encaminha a solução pressurizada para o rotâmetro e ambas as vazões se unem na tubulação helicoidal, conforme esquematizado na Figura 4.

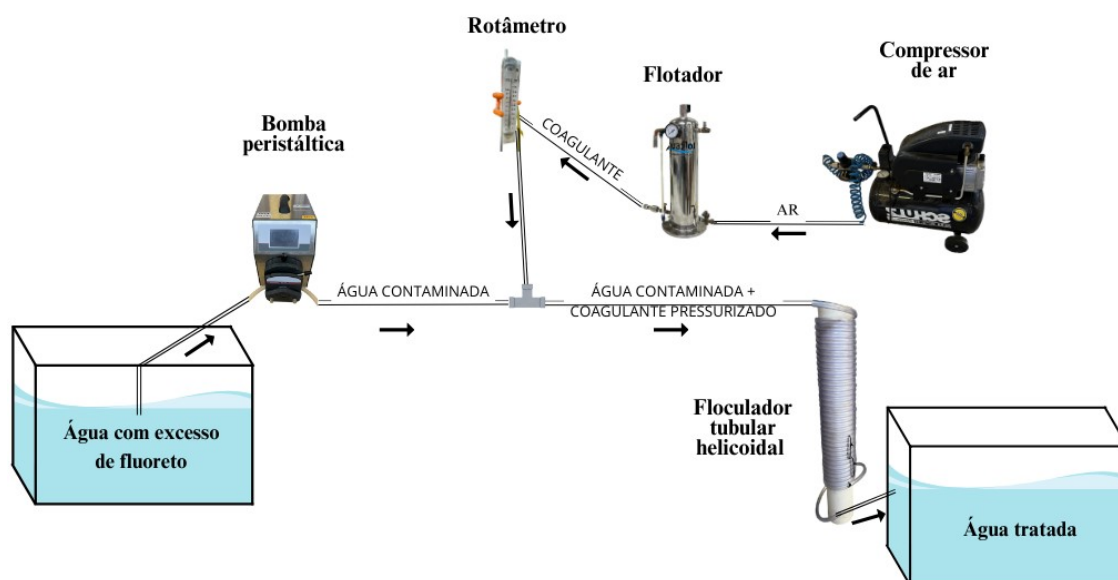


Figura 4: Esquema de funcionamento da UHP-F utilizada para a seleção do coagulante ideal.

Fonte: Autores (2024)

Nesses ensaios, foram utilizados os parâmetros estabelecidos previamente, operando em pH neutro, concentração inicial de F^- ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e as mesmas dosagens de coagulantes aplicadas anteriormente. Na UHP-F, a operação é em fluxo contínuo e a vazão bombeada foi de $1,00 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto a vazão da solução de coagulantes foi de $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A pressão do flotador foi mantida em $0,5 \text{ MPa}$, a água sintética foi produzida a partir de água subterrânea e as coletas foram realizadas após 10 minutos de repouso. Para calcular a eficiência deste processo, foi considerada a diluição da água sintética contendo F^- , pela adição da solução de bolhas pelo flotador. Na Figura 5 é possível observar os resultados da eficiência de desfluoretação gerada por cada coagulante.

Dessa forma, foi possível visualizar que dois coagulantes apresentaram uma maior eficiência de desfluoretação: o Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), que alcançou uma taxa de remoção de F^- de 23,6%, e o Policloreto de Alumínio (PACl), que obteve 21,8% de remoção, ambos aplicados em concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{Al}\cdot\text{L}^{-1}$. Na UHP-F também é possível observar que menores doses de coagulantes resultaram em maiores remoções de F^- , o que não ocorreu, necessariamente, no Jar-Test. De qualquer forma, valores mais elevados de alguns coagulantes resultaram em valores mais elevados que o valor inicial de F^- também na UHP-F. Outra observação importante, é que na UHP-F, foi possível visualizar a geração de bolhas, mesmo sem a aplicação inicial de surfactante, e, alguns ensaios contaram, inclusive, com a presença de espuma na superfície, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

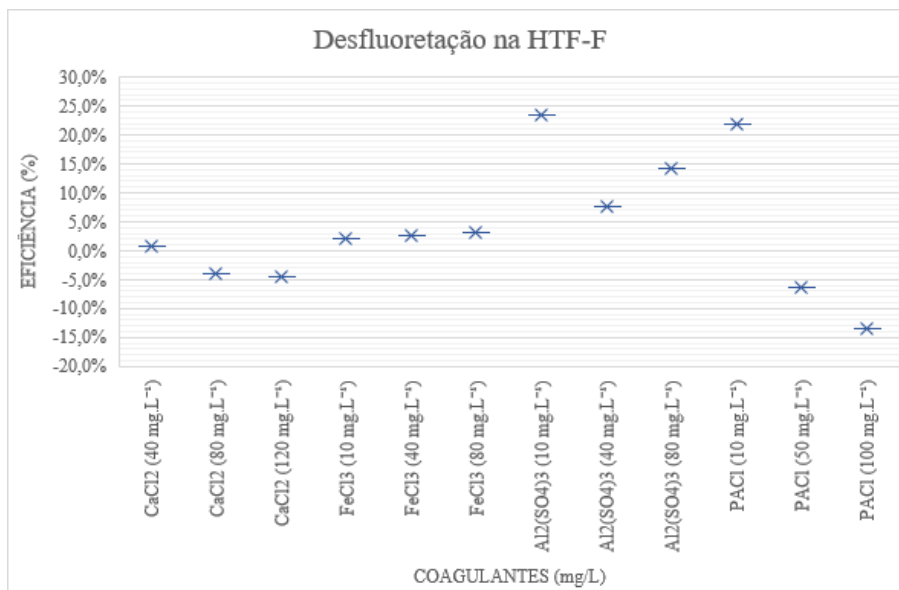


Figura 5: Eficiência da desfluoretação obtida a partir dos testes iniciais utilizando a UHP-F com diferentes coagulantes e suas respectivas concentrações (mg.L⁻¹).

Fonte: Autores (2024)



Figura 6: Formação de bolhas visíveis após ensaio inicial realizado na UHP-F.

Fonte: Autores (2024)

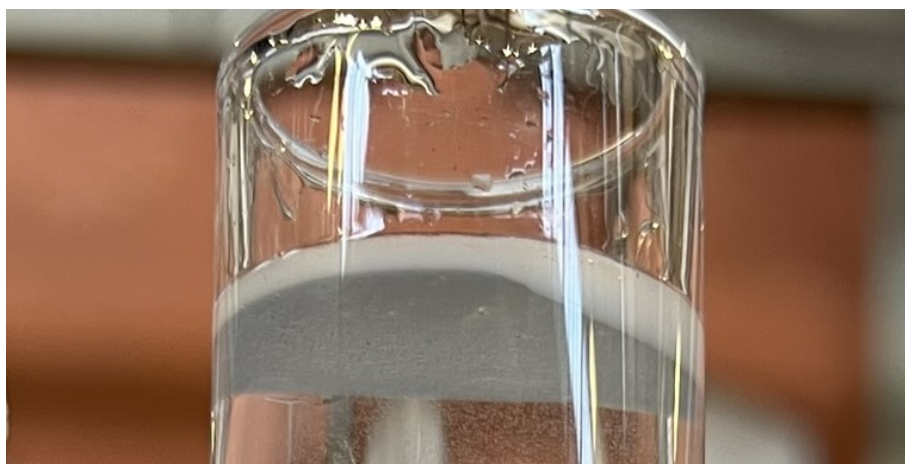


Figura 7: Produção de espuma na superfície da amostra após ensaio inicial na UHP-F.

Fonte: Autores (2024)

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos nos testes iniciais utilizando o equipamento Jar-Test não apresentaram boa eficiência na remoção de F^- . Em alguns ensaios, observou-se um aumento da concentração de F^- em relação aos valores iniciais, resultando em eficiências negativas. Esse comportamento inesperado pode sugerir a ocorrência de reações secundárias ou interferências no sistema, motivando uma investigação mais aprofundada sobre as possíveis causas desse aumento.

Por outro lado, os ensaios iniciais realizados na Unidade Helicoidal de Precipitação por Flotação (UHP-F) demonstraram um melhor desempenho, utilizando os mesmos parâmetros aplicados no Jar-Test. Esses resultados podem indicar que a dinâmica de mistura hidráulica presente na UHP-F, associada à geração de bolhas é mais favorável à remoção de F^- do que a agitação mecânica convencional. Essa observação está alinhada com estudos que relatam a eficácia da aplicação de micro-nano-bolhas no processo de coagulação, promovendo uma maior eficiência (LU *et al.*, 2022).

Além disso, foi possível identificar uma maior interação entre o F^- e os coagulantes Sulfato de Alumínio e Policloreto de Alumínio nos ensaios com a UHP-F. A CMC do surfactante CAPB foi determinada em $0,343 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo este valor uma referência importante para os próximos testes, visando o aprimoramento do sistema de BC. A partir dessas observações, recomenda-se a realização de um planejamento experimental, utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com o objetivo de otimizar as condições do processo. Os parâmetros a serem investigados incluem a dosagem de coagulante, o pH, a pressão de saturação e a taxa de fluxo. Além disso, a caracterização do sistema por meio de análises de potencial zeta e gradiente de velocidade contribuirá para uma melhor compreensão dos mecanismos físico-químicos envolvidos na formação e atuação das BC.

As eficiências negativas observadas nos ensaios iniciais também reforçam a necessidade de estudos complementares sobre a distribuição das espécies de F^- em diferentes condições, bem como a possibilidade de formação de complexos com os coagulantes utilizados. Análises hidrodinâmicas detalhadas também poderão fornecer subsídios importantes para entender as diferenças entre os sistemas avaliados.

De modo geral, os resultados obtidos neste estudo inicial apontam que a aplicação de bolhas coagulativas representa uma alternativa promissora para a desfluoretação de águas subterrâneas, especialmente quando associados ao uso de Sulfato de Alumínio ou Policloreto de Alumínio. Apesar da eficiência superior observada na UHP-F em relação ao Jar-Test, os valores de F^- remanescente ainda não atenderam aos limites estabelecidos para consumo humano, de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme os padrões de qualidade da água (WHO, 2022). Por esse motivo, reforça-se a importância da investigação das condições ideais de operação, visando maximizar a eficiência do sistema e garantir a conformidade com os requisitos normativos, tornando sua aplicação viável em escala real.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES pelo incentivo à pesquisa, bem como aos programas de iniciação científica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), do CNPq e da FAPERGS pelo apoio financeiro e institucional, que foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo. Também agradecemos à Rede Latino-americana de Pesquisa sobre o Flúor e a Fluorose Dentária (RELIFYF) pelas trocas de conhecimentos e contribuições nos estudos dos íons F^- .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, v. 235, p. 337–351, 2016.
- BHOWMIK, A.D.; DAS, T.; CHATTOPADHYAY, A. Chronic exposure to environmentally relevant concentration of fluoride impairs osteoblast's collagen synthesis and matrix mineralization: Involvement of epigenetic regulation in skeletal fluorosis. *Environmental Research*, v. 236, n. 116845, 2023.
- CHAUDHRY, F.N; MALIK, M.F. Factors Affecting Water Pollution: A Review. *Journal of Ecosystem & Ecography*, v. 7, n. 1, p. 225–231, 2017.
- DAI, Y.; DENG, T. Stabilization and characterization of colloidal gas aphron dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 261, p. 360–365, 2003.

- DENG, Z.; XU, A.; WEI, X.; ZHANG, X.; PAN, B. Formation of Aluminum–Fluoride Complexes Compromises Defluoridation Efficiency of Aluminum-Based Coagulation. *Environmental Science & Technology*, v. 58, p. 14918–14928, 2024.
- DERMIKI, M.; GARRARD, I.J.; JAUREGI, P. Selective separation of dyes by colloidal gas aphrons: Conventional flotation vs countercurrent chromatography. *Separation and Purification Technology*, v. 279, n. 119770, 2021.
- DOS SANTOS, J.D.; VEIT, M.T.; JUCHEN, P.T.; GONÇALVES, G.C.; PALÁCIO, S.M.; FAGUNDES-KLEN, M. Use of different coagulants for cassava processing wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 1821–1827, 2018.
- DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100–102, p. 475–502, 2003.
- DUBEY, S.; AGARWAL, M.; GUPTA, A.B. Experimental investigation of Al-F species formation and transformation during coagulation for fluoride removal using alum and PACl. *Journal of Molecular Liquids*, v. 266, p. 349–360, 2018.
- EDZWALD, J.K. Dissolved air flotation and me. *Water Research*, v. 44, ed. 7, p. 2077–2106, 2010.
- EL-DOSSOKI, F.I.; ABDALLA, N.S.Y.; GOMAA, E.A.; HAMZA, O.K. An insight into thermodynamic and association behaviours of cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactant in water and water–alcohol mixed media. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 4, p. 690, 2020.
- GREGORY, J.; DUAN, J. Hydrolyzing metal salts as coagulants*. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 12, p. 2017–2026, 2001.
- GWALA, P.; ANDEY, S.; NAGARNAIK, P.; GHOSH, S.P.; PAL, P.; DESHMUKH, P.; LABHASETWAR, P. Design and development of sustainable remediation process for mitigation of fluoride contamination in ground water and field application for domestic use. *Science of the Total Environment*, v. 488–489, p. 588–594, 2014.
- HE, Z.; LAN, H.; GONG, W.; LIU, R.; GAO, Y. LIU, H.; QU, J. Coagulation behaviors of aluminum salts towards fluoride: Significance of aluminum speciation and transformation. *Separation and Purification Technology*, v. 165, p. 137–144, 2016.
- HUNTER, R.J. Zeta Potential in Colloid Science: principles and applications. *Academic Press*, 2013.
- JHA, P.K.; TRIPATHI, P. Arsenic and fluoride contamination in groundwater: A review of global scenarios with special reference to India. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 13, n. 100576, 2021.
- KANOKKARN, P.; SHIINA, T.; SANTIKUNAPORN, M.; CHAVADEJ, S. Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties: Effects of surfactant type and structure. *Colloids and Surfaces A*, v. 524, p. 135–142, 2017.
- KUMAR, P.; KUMAR, M.; BARNAWI, A.B.; MAURYA, P.; SINGH, S.; SHAH, D.; YADAV, V.K.; KUMAR, A.; KUMAR, R.; YADAV, K.K.; GACEM, A.; AHMAD, A.; PATEL, A.; ALRESHIDI, M.A.; SINGH, V.; YASEEN, Z.M.; CABRAL-PINTO, M.M.S.; VINAYAK, V.; WANALE, S.G. A review on fluoride contamination in groundwater and human health implications and its remediation: A sustainable approaches. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 106, n. 104356, 2024.
- LARMIGNAT, S.; VANDERPOOL, D.; LAI, H.K.; PILON, L. Rheology of colloidal gas aphrons (microfoams). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 322, p. 199–210, 2008.
- LI, W.; JIANG, S.; ZHAO, Y.; LI, H.; ZHU, Y.; LING, M.; QI, T.; HE, G.; YAO, Y.; WANG, H. Comprehensive evaluation and scenario simulation of water resources carrying capacity: A case study in Xiong'an New Area, China. *Ecological Indicators*, v. 150, n. 110253, 2023.
- LIM, W.L.K.; CHUNG, E.C.Y.; CHONG, C.H.; ONG, N.T.K.; HEW, W.S.; KAHAR, N.B.; GOH, Z.J. Removal of fluoride and aluminium using plant-based coagulants wrapped with fibrous thin film. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 704–710, 2018.
- LIU, S.; WANG, Q.; MA, H.; HUANG, P.; LI, J.; KIKUCHI, T. Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 71, p. 337–346, 2010.
- LIU, R.; ZHU, L.; GONG, W.; LAN, H.; LIU, H.; QU, J. Effects of fluoride on coagulation performance of aluminum chloride towards Kaolin suspension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 421, p. 84–90, 2013.
- LU, J.; HUANG, X.; ZHANG, Z.; PANG, H.; CHEN, K.; XIA, H.; SUI, Y.; CHEN, R.; ZHAO, Z. Co-coagulation of micro-nano bubbles (MNBs) for enhanced drinking water treatment: A study on the efficiency and mechanism of a novel cleaning process. *Water Research*, v. 226, n. 119245, 2022.
- MABROUK, M.M.; HAMED, N.A.; MANSOUR, F.R. Physicochemical and electrochemical methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants: a comprehensive review. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, v. 153, n. 2, p. 125–138, 2022.

- MARASCHIN, M.; DE PAULA, N.; CARISSIMI, E. An efficient separation for fluoride-ions from water supplies by ion precipitate flotation: Pilot scale study with generation of coagulative bubbles. *Journal of Water Process Engineering*, v. 56, n. 104446, 2023.
- MARASCHIN, M.; FERRARI, K.F.H.; CARISSIMI, E. Acidification and flocculation of sludge from a water treatment plant: New action mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 252, n. 117417, 2020.
- MOLAEI, A.; WATERS, K.E. Aphron applications — A review of recent and current research. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 216, p. 36–54, 2015.
- ONIFE, T.; EDOKPAYI, J.N.; ODIYO, J.O. A review on the potential sources and health implications of fluoride in groundwater of Sub-Saharan Africa. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 55, p. 1078–1093, 2020.
- OZAIRI, N.; MOUSAVI, S.A.; SAMADI, M.T.; SEIDMOHAMMADI, A.; NAYERI, D. Removal of fluoride from water using coagulation-flocculation process: a comparative study. *Desalination and Water Treatment*, v. 180, p. 265–270, 2020.
- PAL, P.; CORPUZ, A.G.; HASAN, S.W.; SILLANPÄÄ, M.; BANAT, F. Simultaneous removal of single and mixed cationic/anionic dyes from aqueous solutions using flotation by colloidal gas aphrons. *Separation and Purification Technology*, v. 255, n. 117684, 2021.
- PAL, P.; CORPUZ, A.G.; HASAN, S.W.; SILLANPÄÄ, M.; BANAT, F. Treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solutions by flotation using colloidal gas aphrons. *Separation and Purification Technology*, v. 285, n. 120367, 2022.
- POH, P.E.; ONG, W.Y.J.; LAU, E.V.; CHONG, M.N. Investigation on micro-bubble flotation and coagulation for the treatment of anaerobically treated palm oil mill effluent (POME). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 1174–1181, 2014.
- PRAKASH, P.; MAJUMDER, S.K.; SINGH, A. Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v. 127, p. 249–270, 2018.
- PRIYANKA, M.; SARAVANAKUMAR, M.P. A sustainable approach for removal of microplastics from water matrix using Colloidal Gas Aphrons: New insights on flotation potential and interfacial mechanism. *Journal of Cleaner Production*, v. 334, n. 130198, 2022.
- PRIYANKA, M.; SARAVANAKUMAR, M.P. Removal of microplastics and refractory humic/fulvic – like components from landfill leachate using Coagulative Colloidal Gas Aphrons: Insights on dissolved organic matter fingerprints. *Journal of Cleaner Production*, v. 430, n. 139696, 2023.
- RÓŻAŃSKA, S. Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, p. 394–402, 2015.
- SAXENA, K.; BRIGHU, U. Comparison of floc properties of coagulation systems: Effect of particle concentration, scale and mode of flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 104311, 2020.
- SINGH, J.; YADAV, P.; PAL, A.K.; MISHRA, V. (2020). Water Pollutants: Origin and Status. In: POOJA, D.; KUMAR, P.; SINGH, P.; PATIL, S. (Eds.) *Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material*. Advanced Functional Materials and Sensors. Springer, Singapore, 2020, p. 5–20.
- SPIGNO, G.; AMENDOLA, D.; DAHMOUNE, F.; JAUREGI, P. Colloidal gas aphrons based separation process for the purification and fractionation of natural phenolic extracts. *Food and Bioproducts Processing*, v. 94, p. 434–442, 2015.
- TAO, W.; MEI, C.; HAMZAH, N. The application of surfactant colloidal gas aphrons to remediate contaminated soil: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 231, n. 103620, 2020.
- THEODORO, J.D.P.; LENZ, G.F.; ZARA, R.F.; BERGAMASCO, R. Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water. *Plastic and Polymer Technology (PAPT)*, v. 2, n. 3, p. 55–62, 2013.
- WAGHMARE, S.S.; ARFIN, T. Fluoride Removal from Water By Calcium Materials: A State-Of-The-Art Review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 4, n. 9, p. 8090–8102, 2015.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization, 2022.
- YAN, Y.; QU, C.; ZHANG, N.; YANG, Z.; LIU, L. A study on the kinetics of liquid drainage from colloidal gas aphrons (CGAs). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 259, p. 167–172, 2005.
- ZDZIENNICKA, A.; SZYMCHYK, K.; KRAWCZYK, J.; JAŃCZUK, B. Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 322–323, p. 126–134, 2012.
- ZHANG, M.; CAI, Z.; XIE, L.; ZHANG, Y.; TANG, L.; ZHOU, Q.; QIANG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, D.; PAN, X. Comparison of coagulative colloidal microbubbles with monomeric and polymeric inorganic

coagulants for tertiary treatment of distillery wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 694, n. 133649, 2019.

ZHANG, M.; XIE, L.; WANG, Z.; LU, X.; ZHOU, Q. Using Fe(III)-coagulant-modified colloidal gas aphrons to remove biorecalcitrant dissolved organic matter and colorants from cassava distillery wastewater.

Bioresource Technology, v. 268, p. 346–354, 2018.