



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Priscila Joaquim Vitorette

**Resíduo sólido de estação de tratamento de água como componente circular
para adsorção de flúor de águas subterrâneas**

Florianópolis

2019

Priscila Joaquim Vitorette

**Resíduo sólido de estação de tratamento de água como componente circular para
adsorção de flúor de águas subterrâneas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vitorette, Priscila Joaquim
Resíduo sólido de estação de tratamento de água como
componente circular para adsorção de flúor de águas
subterrâneas / Priscila Joaquim Vitorette ; orientador,
Fabiano Raupp Pereira, coorientador, Michael Peterson,
2019.
58 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Resíduo. 3.
Flúor. 4. Adsorção. 5. Tratamento de água. I. Pereira,
Fabiano Raupp. II. Peterson, Michael. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Priscila Joaquim Vitorette

Resíduo sólido de estação de tratamento de água como componente circular para adsorção de flúor de águas subterrâneas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.

Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Coordenador do PGMAT (UFSC)

Prof. Fabiano Raupp Pereira, Dr.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Michael Peterson, Dr.

Coorientador

Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

Florianópolis, 07 de outubro de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais Dolírio Inácio Vitorette e Maria Joaquim Vitorette, meu esposo Rodrigo Roberto Rodrigues e ao meu filho Davi Vitorette Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e orientador, Fabiano Raupp Pereira, por todo o auxílio, por sua paciência, seu tempo e contribuição no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Michael Peterson, pela coorientação e pelo apoio durante todo o trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT, professores e demais funcionários, em especial ao secretário Rogério Antônio Campos por todo seu auxílio e contribuição no período de mestrado.

A toda a equipe do Laboratório de Reatores e Processos Industriais – LabRePI/UNESC, em especial às colegas Camila Machado de Oliveira e Thuani Gesser Müller, pela importante contribuição nos procedimentos experimentais realizados.

Ao time de colaboradores do Instituto SENAI de Tecnologia em Cerâmica pela caracterização físico química do material estudado.

Aos membros da banca, pela disposição e considerações de melhoria para o trabalho.

À minha família, meus pais Dolírio e Maria, meu esposo Rodrigo e meu filho Davi, pela compreensão dos momentos de minha ausência, pelo carinho e apoio para que essa conquista se tornasse possível.

A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

“A diferença entre o remédio e o veneno é a dose.”
(Paracelso - Médico e físico do século XVI)

RESUMO

O flúor é um elemento comum amplamente distribuído na crosta terrestre e pode ser encontrado em pequenas quantidades nas águas subterrâneas e superficiais. Sua ocorrência em rochas e minerais está comumente relacionada com processos ígneos ou magmáticos. A crescente poluição de águas superficiais leva à necessidade da utilização de águas subterrâneas para consumo humano. O excesso do elemento flúor pode ocasionar problemas como a fluorose dentária (em águas com teores de flúor superiores a 1,5 mg/L). Nesse trabalho, um resíduo sólido proveniente de uma estação de tratamento de água de captação de superfície (Resíduo ETA) foi utilizado como material adsorvente de flúor para o tratamento de águas de poços subterrâneos da região do extremo sul de Santa Catarina. O Resíduo ETA foi caracterizado física e quimicamente, pelas análises de BET, DRX, FTIR, ATD/TG e tamanho de partículas. Os resultados indicaram que a área superficial do Resíduo ETA com tratamento térmico prévio foi de 124,0 m²/g, com um volume de poros de 0.1 cc/g. O tamanho de partículas médio foi de 22 µm. A caracterização mineralógica revelou as fases dominantes quartzo, caulinita e illita, e a análise química trouxe basicamente os elementos alumínio, ferro e silício, convergindo os resultados para uma análise de resíduo argiloso. A análise térmica mostra uma perda de massa na amostra de aproximadamente 30%. A capacidade de remoção de íons fluoreto pelo Resíduo ETA foi avaliada em ensaios de adsorção, mostrando uma capacidade de remoção em torno de 28% do total de flúor presente na amostra tratada. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ambos adequados para representar a remoção, com destaque para o modelo de Langmuir. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou bem os resultados, com um R²=0,9986 e apontando ainda, uma capacidade de adsorção (q_e) experimental de 0,206 mg/g. O planejamento experimental com três fatores (pH, concentração inicial de flúor e concentração inicial de íons) foi aplicado, e teve como resposta (95% de confiança - α=0,05) que a interação entre os três fatores foi significativa na variável resposta, porém, os parâmetros isoladamente não foram significativos. Este estudo demonstra a potencialidade do Resíduo ETA como adsorvente de flúor de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Resíduo, flúor, adsorção, tratamento de água

ABSTRACT

Fluorine is a common element widely distributed in the earth's crust and can be found in small quantities in groundwater and surface water. Its occurrence in rocks and minerals is commonly related to igneous or magmatic processes. The increasing pollution of surface water leads to the need to use groundwater for human consumption. Excess fluorine may cause problems such as dental fluorosis (in water with fluorine content higher than 1.5 mg/L). In this work, a solid waste from a surface water treatment plant (ETA residue) was used as fluoride adsorbent material for the treatment of groundwater from the southernmost region of Santa Catarina. The ETA residue was physically and chemically characterized by BET, XRD, FTIR, DTA/TG and particle size analyzes. The results indicated that the surface area of the pre-heat treated ETA Residue was 124.016 m²/g, with a pore volume of 0.141 cc/g. The average particle size was 21.95 μm. Mineralogical characterization revealed the dominant phases quartz, kaolinite and illite, and the chemical analysis basically showed the elements aluminum, iron and silicon, converging the results to a clay residue analysis. Thermal analysis shows a mass loss in the sample of approximately 30%. The ability to remove fluoride ions by the ETA residue was evaluated in adsorption assays, showing a fluoride removal around 28%. The Langmuir and Freundlich models were both adequate to represent the removal, especially the Langmuir model. The pseudo-second order kinetic model represented the results well, with an R² = 0.9986 and an experimental adsorption capacity (q_e) of 0.206 mg/g. The experimental design with three factors (pH, initial fluorine concentration and initial ion concentration) was applied, and showed (95% confidence - α = 0.05) that the interaction between the three factors was significant in the response variable. However, the parameters alone were not significant. This study shows the potentiality of ETA residue as groundwater fluoride adsorbent.

Keywords: Industrial wastes, fluoride, adsorption, water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Quadro ilustrativo de possíveis níveis de manifestação da fluorose dentária.....	18
Figura 2 - Representação esquemática da sistemática para a valorização de resíduos industriais como materiais alternativos de engenharia.....	27
Figura 3- Representação esquemática para processos caracterizados pelos critérios sistemáticos CPQvA para a valorização de RSI.	28
Figura 4 - Mapa da bacia hidrográfica do Rio Urussanga, detalhe para o Rio Vargedo.	29
Figura 5 - Fluxograma do processo de tratamento de água potável da ETA em estudo.	30
Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.	31
Figura 7 - Difratograma de raios X do resíduo de ETA	41
Figura 8 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do resíduo da ETA. ..	42
Figura 9 - Isoterma de adsorção para remoção de flúor com resíduo da ETA.	43
Figura 10 – Ajuste do modelo de Freundlich para remoção de flúor com o resíduo da ETA. .	44
Figura 11 - Ajuste do modelo de Isoterma de Langmuir para remoção de com o resíduo da ETA.	45
Figura 12 – Percentual de remoção de fluoreto em função do tempo com adsorvente resíduo da ETA.	46
Figura 13 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para remoção de flúor com o resíduo ETA.....	47
Figura 14 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para remoção de flúor com o resíduo ETA.....	48
Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental fatorial.....	50
Figura 16 - Superfície de resposta para a concentração inicial de flúor e íons, com o pH fixo em (a) 5, (b) 7 e (c) 9.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Percentual de remoção de flúor em águas subterrâneas.	25
Tabela 2 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial 2^k para análise dos parâmetros de adsorção de flúor.....	36
Tabela 3 - Análise do resíduo da ETA segundo parâmetros da ABNT NBR 10004:2004 – características físicas.	38
Tabela 4 - Análise do resíduo segundo parâmetros da ABNT NBR 10004:2004. Extrato solubilizado.....	39
Tabela 5 - Área superficial específica e a porosidade do resíduo da ETA e do material de referência (carvão de osso).	39
Tabela 6 – Análise química por fluorescência de raios X do resíduo da ETA e do material utilizado como referência (carvão de osso).	40
Tabela 7 - Constantes obtidas para a isoterma de Freundlich.	44
Tabela 8- Constantes obtidas para a isoterma de Langmuir.	45
Tabela 9 – Constantes cinéticas obtidas a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção de fluoreto pelo resíduo da ETA.	48
Tabela 10 - Resultados dos experimentos do planejamento experimental fatorial 2^3 com três pontos centrais	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATD/TG Análise térmica diferencial - termogravimetria

BET Brunauer-Emmett-Teller

CPQvA Classificação, Potencialidade, Quantidade, Aplicação

DRX Difração de raios X

ETA Estação de tratamento de água

FRX Fluorescência de raios X

FTIR Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

PAC Policloreto de alumínio

PZC Ponto de carga zero

RSI Resíduos sólidos industriais

TT Tratamento térmico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Objetivo geral	16
1.1.2	Objetivos específicos.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	O FLÚOR NAS ÁGUAS	17
2.2	TOXICOLOGIA DO FLÚOR.....	17
2.3	PROCESSO DE REMOÇÃO DO FLÚOR NAS ÁGUAS.....	18
2.3.1	Troca iônica.....	19
2.3.2	Coagulação-precipitação.....	19
2.3.3	Separação por membranas	20
2.3.4	Adsorção.....	20
2.3.5	Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	22
2.3.6	Equilíbrio e cinética de adsorção	23
2.4	VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	25
2.4.1	Resíduos sólidos industriais como adsorvente de flúor.....	25
2.4.2	Método para valorização de resíduos - CPQvA	26
2.4.3	Valorização do resíduo sólido gerado na estação de tratamento de água potável no extremo sul de Santa Catarina	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
3.1	CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO.....	32
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO.....	32
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE DESEMPENHO (ENSAIOS DE ADSORÇÃO).....	33
3.3.1	Equilíbrio de adsorção	33
3.3.2	Cinética da reação	34
3.3.3	Influência das variáveis.....	36

4	RESULTADOS E DISCUSÃO	38
4.1	CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO.....	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO.....	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO DE DESEMPENHO (ENSAIOS DE ADSORÇÃO)	42
4.3.1	Equilíbrio de adsorção	43
4.3.2	Cinética da reação	46
4.3.3	Influência das variáveis.....	48
5	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Da totalidade de água presente no mundo, apenas 2,5% corresponde a água doce, sendo que, desses, 68,9 % correspondem a geleiras e neves eternas, e ainda, 29,9% se diz respeito da água contida em águas subterrâneas. O restante, 1,2% é a água doce encontrada em rios, lagos, no solo, pântanos e geadas. Sendo assim, observa-se que a parte disponível para o consumo humano é muito pequena, quando comparada com a totalidade de água no mundo.

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência dos seres humanos e animais, mas também pode ser um veículo para a transmissão de doenças e elementos químicos nocivos à saúde. Para que a água seja considerada potável para o consumo humano no Brasil, esta deve atender à Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2011). O flúor é um elemento comum que está amplamente distribuído na crosta terrestre e existe na forma de fluoretos em vários minerais como fluorita, criolita e fluorapatita. Os fluoretos estão presentes em muitas águas e com concentrações mais altas em águas subterrâneas, 10 mg ou mais de fluoreto por litro (FRAZÃO et al, 2011). Na cidade de Cocal do Sul, entre 1985 e 1988, crianças com idades entre 3 a 10 anos, apresentaram fluorose dentária por consumir água tratada com alta concentração de flúor, com valores de 1,2 até 5,6 mg/L (CAPELLA, 1991). Os poços subterrâneos que estavam contaminados com flúor foram desativados e a captação passou a ser superficial. A alta concentração de íons fluoreto está associada às reservas de fluorita que se encontram na região do sul catarinense, principalmente nas cidades de Rio Fortuna, Siderópolis, Morro da Fumaça e Cocal do Sul. Estas regiões concentram aproximadamente 40% da reserva de fluorita do Brasil (DNPM, 2017). Nestes municípios, o abastecimento de água é realizado através da captação de água de superfície em estação de tratamento de água do tipo convencional que compreende as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração e cloração. A consequência deste processo é a geração de um subproduto, um resíduo sólido conhecido como lama e que é um problema ambiental caso não seja destinado corretamente (OLIVEIRA, 2010). A geração deste resíduo se deve à presença de material sólidos particulados na água bruta e aplicação de produtos químicos (ACHON et al, 2013). A proposta deste trabalho é reutilizar esta lama da estação de tratamento de água potável captada em superfície, proveniente do processo, através

de suas propriedades físicas e químicas, como componente funcional para a adsorção de flúor no tratamento de água subterrânea e com isso estabelecer uma relação circular de valorização para este resíduo e ao mesmo tempo proporcionar uma diversificação da fonte de captação de água potável.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estabelecer uma proposta sistêmica de valorização do resíduo sólido proveniente de uma estação de tratamento de água potável de captação de superfície do extremo sul do Estado de Santa Catarina como material funcional adsorvente de flúor para o tratamento de águas captadas de poços subterrâneos desta região.

1.1.2 Objetivos específicos

- Analisar a potencialidade do resíduo proveniente do tanque de equalização como adsorvente de flúor em águas subterrâneas;
- Avaliar a disponibilidade, quantidade e homogeneidade do resíduo para a adequação da proposta de valorização a partir da seleção do material (resíduo/sólido funcional);
- Demonstrar a viabilidade de aplicação do resíduo como um material potencial para o processo de tratamento de água potável.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O FLÚOR NAS ÁGUAS

O flúor é um elemento comum que está amplamente distribuído na crosta terrestre e existe sob a forma de fluoretos em vários minerais, dos quais os mais comuns são fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) e fluorapatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) (BUZALAF E CARDOSO, 2008). Quimicamente muito reativo, o flúor quando em reação com a água forma o ácido fluorídrico (SALLUN E DINIZ, 2016). Traços de fluoretos estão presentes em muitas águas, com concentrações mais altas frequentemente associadas com águas subterrâneas. Em algumas áreas ricas em minerais contendo flúor, a água dos poços pode conter até cerca de 10 mg/L de fluoreto, embora possam ser encontradas concentrações muito mais elevadas (BRASIL, 2012).

A ocorrência de flúor nas rochas e minerais está relacionada comumente a processos ígneos ou magmáticos, sendo que nesses últimos, o flúor ocorre na fase volátil (SANTIAGO E SILVÉRIO, 2017). O flúor pode ser dissolvido na forma do íon fluoreto livre (F^-) quando liberado das rochas para as águas por meio de um conjunto de processos (mecânicos, químicos e biológicos), chamado de intemperismo, que faz com que haja desintegração e a decomposição desse mineral. A concentração de fluoreto nas águas subterrâneas e superficiais é baixa, mas potencialmente elevada quando ocorre o intemperismo (MARINON, 2006).

2.2 TOXICOLOGIA DO FLÚOR

A literatura atual traz bem fundamentada que o fluoreto é altamente benéfico no combate à cárie da mesma forma que é extremamente prejudicial à saúde humana quando ingerido além da quantidade recomendada. A problemática está justamente em se estabelecer critérios de controle do limite desse elemento que pode ser administrado de forma sistêmica (ingestão de água fluoretada, alimentos preparados com água fluoretada) e de forma tópica (produtos para escovação dos dentes, bocejos, géis) (CARVALHO et al, 2011; RIBEIRO, 2011; SANTOS, 2015). Na Figura 1, demonstra-se a evolução de manifestação da fluorose.

Figura 1 – Quadro ilustrativo de possíveis níveis de manifestação da fluorose dentária.



Fonte: CARNEIRO (2017).

A fluorose dentária tem sido identificada em vários países. No Brasil, ocorrências pontuais têm sido associadas ao consumo de águas subterrâneas no Aquífero Guarani registradas em São Paulo e Paraná (FRAGA, 1992), Santa Catarina (CAPELLA, 1989), e no Rio Grande do Sul (BACCAR, 1998), (SILVÉRIO et al., 2004), em zonas coloniais dos municípios de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires. Também ocorrem registros em outros Aquíferos do país, como naqueles que afloram nos Estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais e Tocantins (SANTIAGO et al., 2009).

A Lei Nº 6.050, de 24 de maio de 1974, dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento, tornando obrigatória a suplementação de fluoreto no abastecimento público de água em estações de tratamento. Foi nessa mesma época que se intensificaram os estudos sobre a fluorose dentária que é sem dúvida um dos principais sintomas adversos do uso excessivo do flúor em água com concentrações de íons fluoreto acima de 1,5mg/L (RIGO et al, 2015).

2.3 PROCESSO DE REMOÇÃO DO FLÚOR NAS ÁGUAS

A demanda crescente de águas subterrâneas em regiões onde a água superficial não está disponível é uma realidade em diversos países, inclusive no Brasil. Viabilizar esta fonte de água depende da adequação dos níveis de fluoretos presentes acima do admissível (VELASQUEZ et al., 2005).

São vários os métodos conhecidos e utilizados para a desfluoretação de água. Esses processos são baseados em troca iônica, precipitação-coagulação, separação por membranas, adsorção e serão brevemente discutidos a seguir neste capítulo (RIBEIRO, 2011).

2.3.1 Troca iônica

O fluoreto pode ser removido da água por meio de uma resina trocadora de ânions, onde os íons fluoreto substituem os íons cloreto da resina até que todos os sítios da resina estejam ocupados. Após esta etapa, a resina é lavada com solução supersaturada de NaCl revertendo a reação. Os novos íons cloreto (Cl^-) substituem os íons fluoreto (F^-) permitindo assim a reutilização da resina. A força motriz dessa substituição é a forte eletronegatividade dos íons fluoreto.

Esta técnica pode ser considerada cara em função do custo da resina e pela necessidade de requerer um pré-tratamento para que o pH seja mantido na faixa adequada. Pois, ao final, a água tratada possui pH muito baixo e altos níveis de cloreto (Mohapatra et al., 2009).

2.3.2 Coagulação-precipitação

A coagulação-precipitação também é um método utilizado para desfluoretação da água. Este método consiste em adicionar à água coagulantes químicos como por exemplo sais de alumínio e ferro, sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, sulfato férrico, policloreto de alumínio, entre outros ou coagulantes naturais como moringa oleifera Lam, Quitosana, tanfloc SG, entre outros (CONCEIÇÃO et al, 2013).

Como principais limitações do processo, podem ser citadas: (a) o uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfato de alumínio, que aumenta consideravelmente a concentração de íon sulfato na água e em alguns casos pode causar danos à saúde humana, (b) o alumínio residual em excesso na água tratada pode causar demência bem como outras doenças patofisiológicas, neurocomportamentais, alterações estruturais e bioquímicas, podendo afetar também os sistemas muscular, respiratório, cardiovascular, endócrino e reprodutivo, (c) o paladar da água após esse processo de tratamento é desagradável, (d) é necessária análise da água antes e depois do tratamento para cálculo da dosagem correta de produtos químicos a serem adicionados, (e) o custo de manutenção dessa planta é bastante elevado, (f) o processo requer um

acompanhamento contínuo da adição dos produtos químicos e controle da água pós-tratamento, (g) a secagem do lodo demanda uma área grande e (h) a temperatura também pode afetar a eficiência do processo. (Meenakshi e Maheshwri, 2006)

2.3.3 Separação por membranas

Os meios de realização desta técnica, ocorrem por osmose reversa, nanofiltração, diálise e eletro-diálise (OLIVEIRA, 2010; CONCEIÇÃO et al, 2013). As membranas utilizadas podem ser de origem natural ou artificial; com texturas densas ou porosas; com composição orgânica ou inorgânica; de estrutura homogênea ou assimétrica e na forma plana, tubular e espiral (FERRARO, 2008).

Osmose Reversa: Também conhecido como osmose inversa, é o processo no qual um solvente é separado de um soluto quando passado por uma membrana semipermeável de textura não porosa, capaz de reter partículas de dimensão inferior a 0,01 μm , entre essas, a remoção de íons fluoretos de águas, sendo a mais seletiva dos processos de separação por membranas (FERRARO, 2008; ROVANI, 2012).

Nanofiltração: É um processo de separação por membrana com fluxo cruzado capaz de remover partículas com tamanho de partículas entre de 0,001 a 0,1 μm . A membrana de nanofiltração demanda uma pressão de trabalho menor que a de osmose reversa (OLIVEIRA, 2010).

Diálise e eletro-diálise: no processo de diálise o soluto é transferido através da membrana em vez de permanecer retido na membrana como na osmose reversa e nanofiltração. Já a eletrodiálise é a remoção dos componentes iônicos de soluções aquosas por meio de membranas de troca iônica sob a influência da força de um campo elétrico (RIBEIRO, 2011).

Como limitações do processo, pode-se citar a remoção de quase todos os íons presentes na água, incluindo alguns minerais, demandando a remineralização e também correção de pH.

2.3.4 Adsorção

Numa definição geral, a adsorção pode ser descrita como um fenômeno de enriquecimento de espécies químicas de uma fase fluida na superfície de um líquido ou de um sólido. Esse fenômeno acontece quando uma superfície é colocada em contato com uma solução (MOREIRA, 2010).

As moléculas ou íons são removidos da solução aquosa por adsorção sobre superfícies sólidas. As superfícies sólidas são caracterizadas por sítios ativos e com alta energia que são capazes de interagir com solutos na fase aquosa adjacente devido a suas propriedades eletrônicas e espaciais específicas. Tipicamente, os sítios ativos têm energias diferentes, ou seja, a superfície é energeticamente heterogênea. Segundo estudos publicados, o processo físico de sorção e adsorção é o mais adequado para a desfluoretação de água para o consumo humano (WORCH, 2012; LIMA JUNIOR, 2012).

O material sólido que proporciona a superfície para adsorção é definido como adsorvente; as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. Alterando as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura e pH), as espécies adsorvidas podem ser libertadas da superfície e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é denominado de dessorção. Uma vez que a adsorção é um processo de superfície, a área de superfície é um parâmetro chave de qualidade dos adsorventes. Os adsorventes de engenharia são tipicamente materiais altamente porosos com áreas de superfície da ordem de 100 m²/g (WORCH, 2012). Entre os principais adsorventes estão:

- Alumina Ativada (AA): é um óxido de alumínio que apresenta em sua estrutura cristalina basicamente a fase gama- -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esse material possui elevada capacidade de adsorção de fluoreto, podendo variar de 1 a 12 mg/L (ONYANGO & MATSUDA 2006). Essa eficiência, no entanto, pode ser afetada pela dureza e composição da água subterrânea, bem como pela carga superficial da alumina (MEENAKSHI & MAHESHWARI 2006)
- Adsorventes à base de cálcio: vários sais de cálcio podem ser utilizados na remoção de fluoreto em águas, devido à afinidade do cálcio com o fluoreto. Segundo TURNER et al (2005), o principal mecanismo de adsorção do fluoreto por compostos à base de cálcio é a precipitação.
- Adsorventes à base de metais: diversos adsorventes à base de óxidos/hidróxidos metálicos (Al, Fe, Mn, Mg e Si) também podem ser utilizados para a remoção de fluoreto. MOHAPATRA et al (2009) descreve que o grupo hidroxila do adsorvente desempenha papel importante na remoção, e segundo o autor na superfície do metal o

número de oxigênios superficiais não são iguais ao número de coordenação dos íons metálicos, facilitando a adsorção de cátions e ânions.

- Carvão de Osso: é um adsorvente à base de carbono e fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita produzido pela carbonização de ossos. Este já é um adsorvente bem estabelecido para a desfluorização de águas. O processo de remoção de flúor por carvão de osso, segundo KASEVA (2006) é pelo processo de troca iônica, formando Fluorapatita insolúvel.

O uso de carvão de osso como meio adsorvente vem sendo estudado por vários autores (Albertus et al., 2000; Abe et al., 2004; Medellín-Castillo et al., 2007; Gao et al., 2009; Reyes e Rios, 2010; Leyva-Ramos et al., 2010) apresentando resultados satisfatórios de remoção de íons fluoreto além de apresentar vantagens principalmente econômicas em relação aos demais meios adsorventes (Abe et al., 2004).

2.3.5 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Os fatores que afetam o processo de adsorção são: (i) área superficial, (ii) natureza e concentração inicial de adsorvato, (iii) pH da solução, (iv) temperatura, (v) interferência de substâncias, e (vi) natureza e dose de adsorvente.

Segundo NASCIMENTO (2014), por se tratar de um fenômeno de superfície, a área específica interfere diretamente sobre a intensidade da adsorção. A superfície específica é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e diretamente à porosidade aberta do material adsorvente. Além da superfície específica, a capacidade e a taxa de adsorção dependem de outras características físico-químicas do adsorvente como: estrutura dos poros (número total e distribuição de tamanho) e dos tipos e números de sítios ativos presentes na superfície (POULOPOULOS, 2006).

A natureza físico-química do adsorvente afeta drasticamente tanto a taxa como a capacidade de adsorção. A solubilidade do soluto influencia no equilíbrio, em geral a relação entre a grau de adsorção e a solubilidade no solvente onde ocorre a adsorção é inversamente proporcional. O tamanho da espécie é sempre importante pois neste caso a adsorção acontece mais rapidamente para partículas de adsorvato de dimensões menores (NASCIMENTO, 2014).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez

que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (PZC, do inglês point of zero charge). Para valores de pH inferiores ao PZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao PZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL et al, 2003).

Entre os fatores que interferem significativamente no processo de adsorção, destaca-se a temperatura, pois a sua elevação provoca um aumento na energia cinética, na mobilidade do adsorvato, na solubilidade e no potencial químico, todos fatores que influenciam positivamente a velocidade de adsorção (JIMENEZ et al, 2004).

2.3.6 Equilíbrio e cinética de adsorção

De acordo com a Adsorption Research Incorporation (EUA), os estágios de desenvolvimento de uma unidade de adsorção seguem um protocolo, tendo como primeiro passo a investigação do material através do estudo da cinética e o equilíbrio da adsorção (ONYANGO et al, 2006).

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção, onde através das isotermas de adsorção se determina a capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al, 2014). O processo de obtenção de isoterma de adsorção consiste em adicionar uma massa de adsorvente em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO; et al., 2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais. Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA, et al., 2011; SOUSA NETO, 2011). Os modelos de isotermas de

Langmuir e o de Freundlich são os mais utilizados nos estudos de adsorção em sistemas líquido-sólido e foram aplicados neste trabalho.

A isoterma de Langmuir é considerada a mais simples e se baseia nas seguintes hipóteses: (a) a adsorção ocorre em monocamada, (b) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; (c) superfície uniforme e (d) a capacidade de uma molécula ser adsorvida numa certa posição é independente da ocupação das posições vizinhas (RIBEIRO, 2011).

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (ARAÚJO, W.S., 2000). Este modelo não considera a equivalência energética dos sítios de adsorção admitindo que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida.

A cinética de adsorção é um processo dependente do tempo, por isto é necessário conhecer a taxa de adsorção para concepção e avaliação do adsorvente (ASHBY, 2015). Os modelos cinéticos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorvato que está sendo adsorvida pelo adsorvente em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de que está desorvendo. O tempo de adsorção possui relação com o tempo de agitação. A concentração do adsorvato que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do adsorvato da solução. Neste ponto, a quantidade requerida para atingir este estado é chamada de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares. O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Para a maioria dos sistemas, as cinéticas de adsorção são normalmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conforme descrito por Lagergren (1898) e Ho *et al.* (1998), respectivamente.

2.4 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A mudança do atual processo linear de utilização de recursos naturais para um fluxo de processamento e descarte centrado na lógica circular é uma solução para um modelo eficiente de gestão de resíduos sólidos industriais (RSI). Pelo princípio da economia circular, os processos produtivos e os produtos devem ser mais eficientes e duradouros. Esse entendimento abre grandes perspectivas para o uso de novos materiais, processos produtivos e, conseqüentemente, novos negócios a partir da valorização de resíduos (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2017).

2.4.1 Resíduos sólidos industriais como adsorvente de flúor

Nouria Nabbou (2019) estudou a aplicação da caulinita de Tabelbala, localizada na província de Bechar (Argélia) para a remoção de flúor em águas subterrâneas do Saara, na região do Tindouf, Argélia. O autor verificou que a caulinita em estudo apresentou uma remoção de 90% de flúor presente na água com concentração de flúor inicial de 5mg/L, pH de 5,8, temperatura de 28°C e com tempo de contato de 3 horas. A concentração de argila utilizada foi de 10 g/L. A comparação com outros adsorventes utilizados nas mesmas condições, estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentual de remoção de flúor em águas subterrâneas.

Tipos de Adsorventes	Remoção de flúor (%)
20% de La-quitosana	90
pó descolorante (CaOCl ₂)	28
10% de bentonita	65
Alumina ativada imobilizada modificada	95
Carvão ativado	84
Folhas de chá	85
Caulinita de Tabelbala	90

Fonte: Nabbou, 2019.

Houssine Sehaqui (2015), por sua vez, utilizou um resíduo da indústria de papel e celulose para preparar um material de nanofibra de celulose catiônico (CNF catiônico). O autor testou este material quanto à capacidade de adsorção dos íons fluoreto e nitrato. A capacidade máxima de adsorção de íons fluoreto foi de 10,6 mg/g para pH neutro apresentando capacidade superior de adsorção quando comparado à biomassa fúngica que é de 4,5 mg/g.

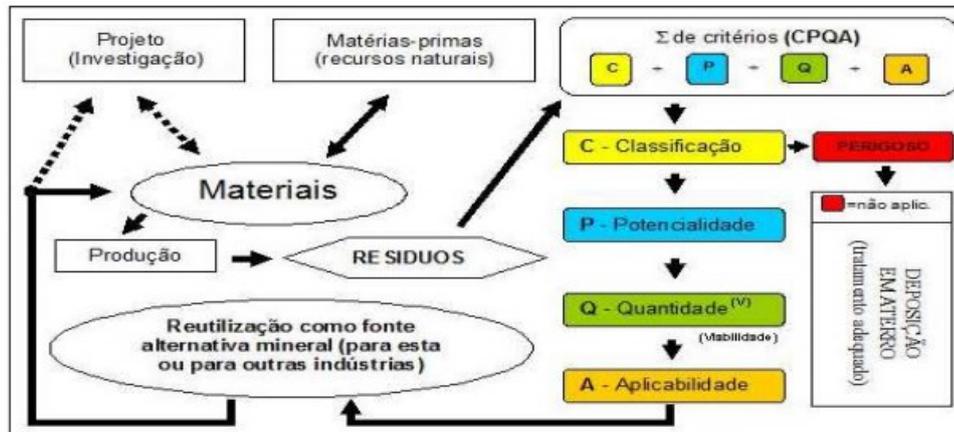
Asheesh Kumar Yadav (2006) verificou a aplicação de pó de tijolo como adsorvente de flúor de águas subterrâneas em Haryana, Índia. No estudo foi utilizado carvão ativado como material adsorvente de comparação. A concentração de flúor foi de 5 mg/L. O estudo mostrou que para um pH entre 6 e 8, utilizando 20 mg/L de adsorvente de pó de tijolo com tempo de agitação de 60 minutos, o percentual máximo de remoção de flúor foi de 56%, enquanto que para o carvão ativado o pH de trabalho foi de 4,0 obtendo-se um percentual máximo de 84% de adsorção de flúor.

2.4.2 Método para valorização de resíduos - CPQvA

RAUPP-PEREIRA (2006), estabeleceu que a valorização de resíduos, deve apresentar uma configuração holística de estrutura sistêmica que correlacione fatores fundamentais para a potencialização destes materiais, de modo a qualificá-los como fonte alternativa mineral.

A sistemática é composta por quatro etapas, a saber: Classificação quanto à periculosidade dos resíduos; Potencialidade mineral; Quantidade/disponibilidade e homogeneidade da fonte geradora e pôr fim; Aplicação, alternativas de reutilização de modo a viabilizar a valorização, nomeando assim a sistemática como CPQvA, conforme Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da sistemática para a valorização de resíduos industriais como materiais alternativos de engenharia.



Fonte: RAUPP-PEREIRA (2006).

Para avaliar o potencial de valorização de um resíduo é necessário estabelecer a correlação entre os fatores: classificação e características físicas, químicas e mineralógicas do resíduo, produção, disponibilidade contínua, grau de pureza, custos de destinação de resíduos, reutilização aplicada, custo inerente ao processo de reutilização, condições de mercado e prejuízos ambientais que advém da sua não reutilização.

A classificação (critério C) consiste em analisar meios de caracterizar o resíduo quanto à regulamentação ambiental atribuída ao mesmo. A regulamentação desses parâmetros é feita pela norma ABNT NBR 10.004/2004 que classifica os resíduos de acordo com sua periculosidade.

A potencialidade (critério P) é analisada a partir da determinação da composição química e mineralógica do resíduo estudado. O decisor deve então decidir a respeito da potencialidade com base nas informações obtidas a respeito da composição do resíduo.

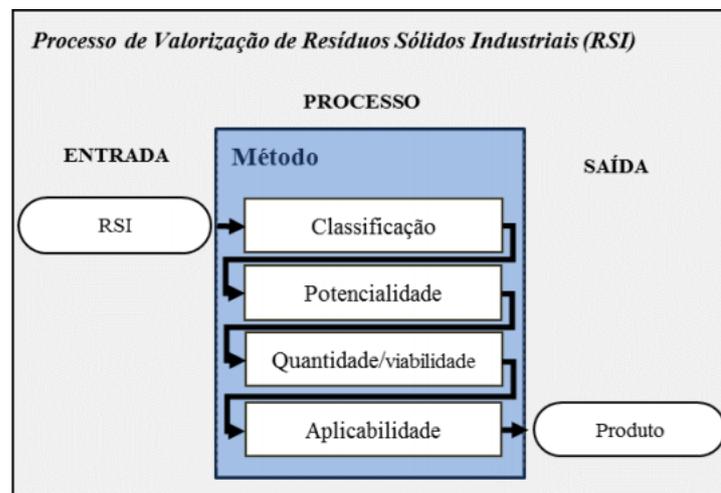
A quantidade (critério Qv) avalia a quantidade/disponibilidade e homogeneidade da fonte geradora. Consiste em avaliar os seguintes fatores: disponibilidade contínua, quantidade produzida, variação composicional, interesse da fonte geradora em transformar o resíduo em subproduto e os custos de deposição do resíduo associado ao processo.

A aplicabilidade (critério A) é o último critério da sistemática, consistindo na avaliação do desempenho do produto, desempenho esse que deve ser avaliado fazendo uma comparação

com produtos comerciais, buscando verificar se o produto atende às necessidades do consumidor.

Sendo assim, conforme mostra a Figura 3, uma vez elucidados e estruturados conforme previsto na literatura, o método CPQvA pode ser utilizado como um processo de tomada de decisão multicritério (OLIVEIRA, 2017):

Figura 3- Representação esquemática para processos caracterizados pelos critérios sistemáticos CPQvA para a valorização de RSI.



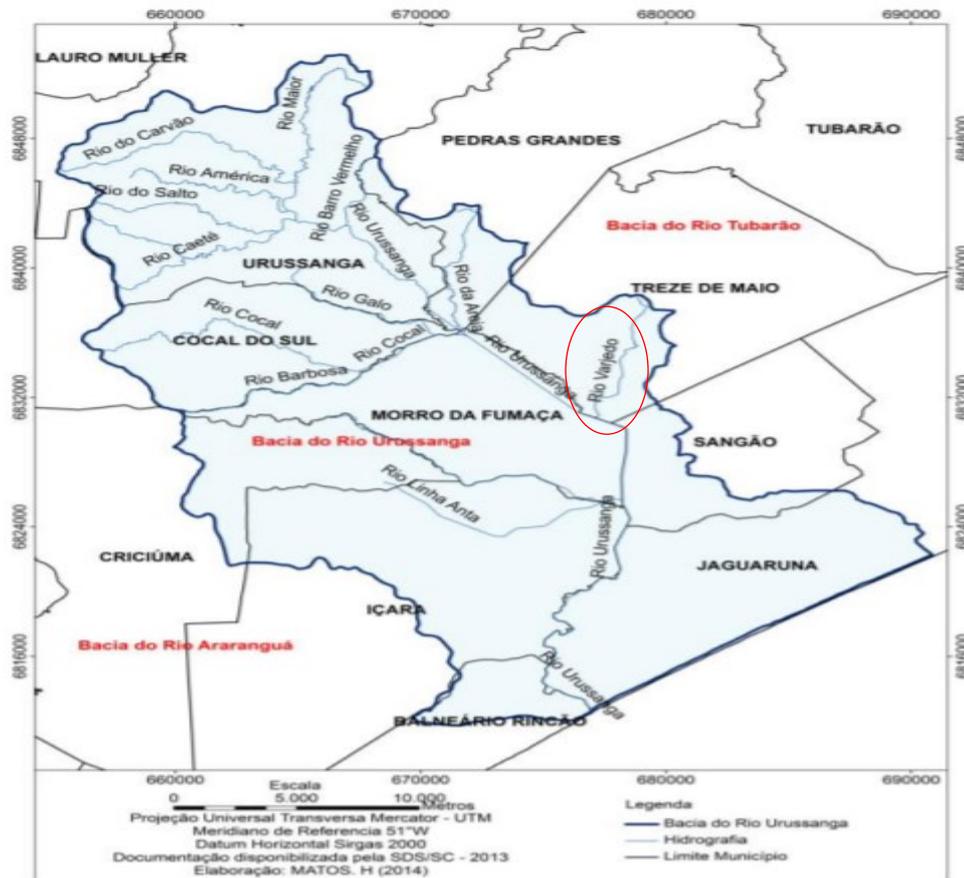
Fonte: Oliveira, 2017.

O resíduo de entrada será classificado de acordo com os aspectos legais (critério “C”), seguido pela avaliação das características de potencialidade do resíduo como material de interesse tecnológico, com a saída de produto com potencial (critério “P”). Na sequência, o produto com potencial é avaliado quanto à viabilidade técnica, econômica e ambiental (critério “Qv”), a fim de estabelecer um produto que seja candidato à aplicação. Pela avaliação do desempenho técnico do produto tem-se como resultado a aplicação (critério “A”), com um produto de interesse tecnológico (saída do processo sistemático) (OLIVEIRA, 2017).

2.4.3 Valorização do resíduo sólido gerado na estação de tratamento de água potável no extremo sul de Santa Catarina

A captação de água para tratamento e distribuição de água potável em um município do sul de Santa Catarina ocorre através da captação de água superficial do Rio Vargedo localizado na bacia hidrográfica do Rio Urussanga, conforme Figura 4.

Figura 4 - Mapa da bacia hidrográfica do Rio Urussanga, detalhe para o Rio Vargedo.



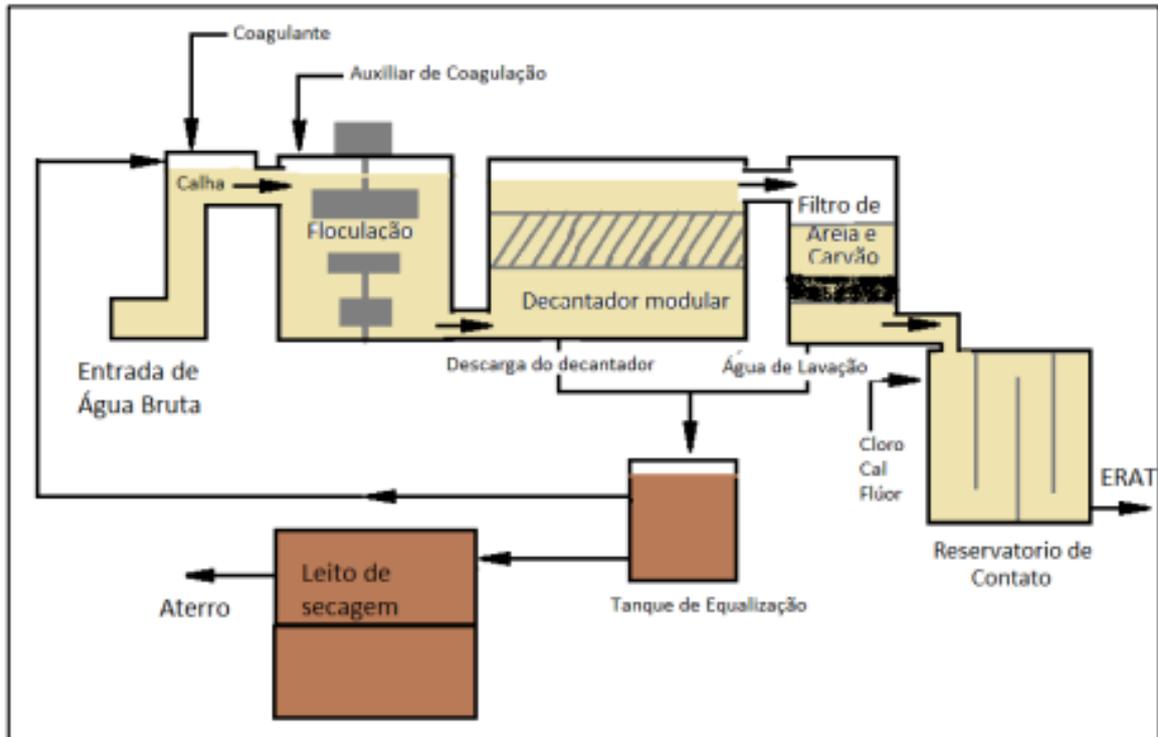
Fonte: (CITADIN, 2014).

O processo convencional de tratamento de água é compreendido pelas seguintes operações unitárias: coagulação, floculação, decantação, filtração, seguida da correção do pH, desinfecção e fluoretação (BOTERO, 2009). Os coagulantes mais usados são sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC).

No processo de tratamento de água potável, há geração de resíduos devido à presença de material particulado sólido na água bruta e aplicação de produtos químicos (ACHON, 2013). O principal resíduo gerado na estação de tratamento de água é a lama do tanque de equalização. A lama é gerada durante as etapas de decantação e filtragem. Esta lama contém matéria orgânica, sólidos inertes, microrganismos, coagulantes, auxiliares de coagulação, e uma série de impurezas que foram retiradas da água durante o processo (BARROS, 2015). Após a lama ficar retida no tanque de equalização, é bombeada até o leito de secagem para evaporação total da água e posterior envio a aterro. O fluxograma exposto na Figura 5 apresenta as etapas de

operações unitárias da estação de tratamento de água potável com a geração do resíduo objeto de estudo.

Figura 5 - Fluxograma do processo de tratamento de água potável da ETA em estudo.

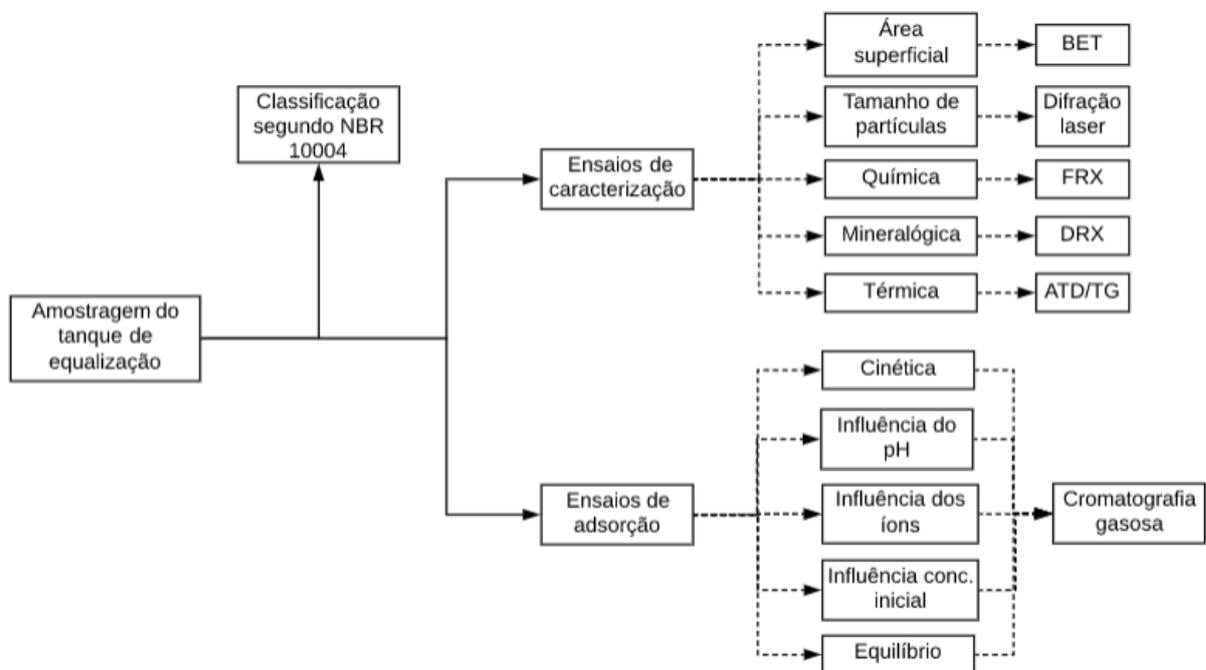


Fonte: CASAN, 2015.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 6 apresenta o procedimento experimental desenvolvido neste trabalho. Para além da amostragem e classificação do resíduo, pode-se separar o procedimento realizado em duas macros etapas: (i) ensaios de caracterização do resíduo/material e (ii) ensaios de caracterização de desempenho/adsorção.

Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.



Fonte: Autora, 2019.

O resíduo da estação de tratamento de água utilizado neste estudo, chamado de Resíduo ETA, foi amostrado no tanque de equalização. Esse resíduo é constituído pela fração sólida (4% em massa) e fração líquida (96% em massa), sendo a sua composição definida pelas características dos sólidos presentes na água bruta e também dos aditivos adicionados nas etapas do processo bem como água de lavagem dos filtros.

A amostragem de 10 kg desse resíduo foi realizada sob agitação manual do tanque de equalização.

3.1 CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO

Para avaliar a periculosidade do resíduo ETA, foi utilizada a norma ABNT NBR 10.004/2004. Na determinação dos parâmetros, empregaram-se a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente ICP/OES 720 Agilent Technologie, Espectrofotômetro UV/Visível Hach DR/5000 e cromatografia iônica Dionex ICS 5000EG. Os resultados para o extrato solubilizado foram realizados em duplicata, sendo o resultado final a média dos valores. A avaliação da periculosidade do resíduo ETA como componente funcional para adsorção de flúor em águas subterrâneas é determinante para a continuidade do estudo visto que este resíduo entrará em contato direto com a água utilizada para abastecimento público.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO

O processo de adsorção ocorre na superfície do material. Por isso a área superficial específica e a porosidade são parâmetros determinantes para utilizar o resíduo ETA como componente funcional para adsorção de flúor. Os parâmetros de área superficial e porosidade do resíduo ETA foram estimados por BET em equipamento Quantachrome, modelo Nova 1200e, utilizando a faixa de pressão de N_2 entre 0,05 e 0,30 p/p₀. O resíduo ETA foi submetido a duas formas distintas de preparação para este ensaio, a saber: a) com tratamento térmico prévio, denominado Resíduo ETA com TT, onde a umidade residual e demais voláteis presente na amostra são retirados através de um processo de desgaseificação e a amostra permanece por três horas sob vácuo de 0,1 mmHg e temperatura de 300°C e; b) sem tratamento térmico prévio, denominado Resíduo ETA sem TT. Após a preparação, as amostras foram acondicionadas em uma estação de análise onde permaneceram mergulhadas em nitrogênio líquido até a finalização do ensaio.

A caracterização química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raio-X por dispersão de comprimento de onda (FRX, Axios Max Panalytical) com o método de preparação das amostras por fusão com tetraborato de lítio.

Para determinar as fases cristalinas presentes no resíduo utilizou-se o difratômetro de raios-X, DRX -D8 Advance Bruker, com tubo de cintilação e radiação incidente $CuK\alpha$ nas condições de 40 kV e 40 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram 1

segundo para $0,02^\circ$ do goniômetro e 2° a 72° 2θ , respectivamente. As quantificações das fases cristalinas foram realizadas pelo método de Rietveld.

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (Netzsch modelo DIL 402C) foi realizada em atmosfera de ar sintético, com temperaturas de 20 até 1200°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. A umidade da amostra em base úmida foi determinada pelo método de gravimetria em balança analítica da marca Pizzolo e a distribuição de tamanhos de partículas da amostra foi determinada por difração à laser (CILAS 1064).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE DESEMPENHO (ENSAIOS DE ADSORÇÃO)

3.3.1 Equilíbrio de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção por meio da construção de isotermas, os ensaios foram realizados em bancada com o auxílio de uma mesa agitadora Novatécnica NT 145, com rotação controlada de 500 rpm. Foram preparadas cinco soluções variando a concentração de flúor em 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L , sendo que a concentração do adsorvente se manteve constante em 6 g/L para todas as amostras. As concentrações de flúor utilizadas foram escolhidas de modo a ficarem de acordo com as concentrações encontradas na região, e ainda, foram feitos pontos para que a concentração inicial ficasse maior do que as já encontradas, respeitando um limite máximo (o dobro). As soluções foram mantidas em agitação por um período de 3 horas sob temperatura ambiente de 25°C . Na sequência, alíquotas de 50 mL foram coletadas, filtradas e encaminhadas para análise da concentração de fluoreto (F^-).

As isotermas de adsorção podem ser definidas por alguns modelos, como a isoterma de Langmuir e a de Freundlich.

A isoterma de Langmuir pode ser definida pela Equação 1, e a partir dela, a linearização é dada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m * K * C_e}{1 + K * C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K * q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato concentrada na superfície (mg/g);

q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A isoterma de Freundlich, por sua vez, é modelo empírico cujo princípio fundamental é a distribuição heterogênea dos sítios de adsorção e pode ser representada pela Equação 3 e sua forma linearizada, indicada na Equação 4:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Onde:

K_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g);

$1/n$ é a intensidade de adsorção

3.3.2 Cinética da reação

O estudo da cinética de adsorção visa estabelecer o tempo de equilíbrio e a taxa de adsorção, além de fornecer informações úteis para o entendimento dos mecanismos de adsorção (HO, 2004). Os ensaios referentes à cinética foram realizados em bancada e com o auxílio de um agitador mecânico Fisatom 710 em 400 rpm. Para 600 mL de solução de flúor a 5 mg/L, que é a máxima concentração de flúor encontrada na região. A concentração de adsorvente utilizada foi de 6 g/L. Com o sistema em agitação, foram coletadas alíquotas de 50 mL em períodos de tempo pré-determinados (10, 20, 30, 40, 60, 120, 180 e 240 minutos). Após foram filtradas em papel filtro de passagem lenta (de gramatura 85 g) e determinado a concentração de fluoreto utilizando o método de cromatografia iônica (*Fluoretos: EPA 300.1 / SMEWW - Method 4110 B*).

A eficiência da adsorção pode ser calculada a partir da Equação 5:

$$R = 100 * \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (5)$$

onde:

R é a eficiência de adsorção (%);

C_0 é a concentração inicial de flúor (mg/L);

C_f é a concentração de flúor no tempo t (mg/L).

A capacidade de adsorção do flúor em relação ao adsorvente foi calculada de acordo com a Equação 6:

$$q = \frac{V * (C_0 - C_f)}{m} \quad (6)$$

Onde:

V é o volume da solução (L);

C_0 é a concentração inicial de flúor (mg/L);

C_f é a concentração de flúor no tempo t (mg/L);

m é a massa de adsorvente (g).

Para a maioria dos sistemas, as cinéticas de adsorção são normalmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conforme descrito por Lagergren (1898) e Ho *et al.* (1996), respectivamente. Estas equações representam a variação da quantidade adsorvida pelo tempo.

A equação da taxa de adsorção e a forma linearizada da equação da cinética de pseudo-primeira ordem são dadas, respectivamente pelas Equações 7 e 8.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (7)$$

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 * t \quad (8)$$

Onde:

q_e e q são as quantidades de soluto adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg/g);

k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

O modelo da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem, por sua vez, tem suas equações da taxa de adsorção e sua forma linearizada representadas pelas Equações 9 e 10, respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (10)$$

Onde:

q_e e q são as quantidades de soluto adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g);

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

Essas equações têm sido frequentemente empregadas em diversos estudos e serão utilizadas na avaliação dos resultados obtidos no presente trabalho.

3.3.3 Influência das variáveis

Com o intuito de determinar as interferências na adsorção de flúor do resíduo ETA em estudo, aplicou-se um planejamento estatístico fatorial com três fatores: pH, concentração de íons na solução e concentração inicial de flúor (F^-). Este planejamento estatístico fatorial 2^3 com o ponto central executado em triplicata, resultou na adoção de diferentes níveis de análise para as variáveis independentes. A matriz de dados do planejamento experimental está descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz de dados do planejamento experimental fatorial 2^k para análise dos parâmetros de adsorção de flúor

Experimento	Níveis			Fatores		
				pH	Concentração de flúor (mg/L)	Concentração de íons (mg/L)
1	-1	-1	-1	5	1,5	0
2	+1	-1	-1	9	1,5	0
3	-1	+1	-1	5	4,5	0
4	+1	+1	-1	9	4,5	0
5	-1	-1	+1	5	1,5	60
6	+1	-1	+1	9	1,5	60
7	-1	+1	+1	5	4,5	60
8	+1	+1	+1	9	4,5	60
9	0	0	0	7	3	30
10	0	0	0	7	3	30
11	0	0	0	7	3	30

Fonte: Autora, 2019.

A escolha dos níveis para o pH de 5, 7 e 9, se deu pelo fato de serem os valores mínimo, médio e máximo encontrados em águas subterrâneas. Os íons adicionados nas soluções foram: cloreto, sulfeto, bicarbonato e nitrato, nas concentrações de 30 e 60 mg/L comumente encontrados em águas da região do extremo sul de Santa Catarina. Já as concentrações iniciais de fluoreto de 1,5; 3 e 4,5 mg/L, também estão de acordo com as concentrações de fluoretos encontradas nas águas subterrâneas de Santa Catarina

Os dados do planejamento experimental foram tratados com o software STATISTICA 12, sendo a variável resposta o percentual de adsorção de flúor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A geração de resíduo na estação de tratamento de água potável do material de estudo é de cerca de 500 kg/mês (em base seca). Esta quantificação foi obtida por medidas de material retido no leito de secagem durante um período de 6 meses. Considerando-se que a quantidade de adsorvente de flúor, normalmente utilizada, como no caso de carvão de osso, é de 6g/L, a quantidade de resíduo gerada e funcionalizada como adsorvente de flúor poderá tratar aproximadamente 83.333 L/mês de água potável.

4.1 CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO

O resíduo sólido industrial candidato à valorização foi avaliado conforme prevê a legislação brasileira para a sua classificação legal. A normativa utilizada foi a ABNT NBR 10004 que prevê no anexo A a classificação de alguns resíduos sólidos. O resíduo de estação de tratamento de água não consta no anexo A da norma sendo necessário realizar a classificação conforme descrição na ABNT NBR 10004:2004, de acordo com as Tabela 3 e 4.

Tabela 3 - Análise do resíduo da ETA segundo parâmetros da ABNT NBR 10004:2004 – características físicas.

Parâmetro	Unidade	Resultado	Valor de referência NBR 10.004
Densidade	g/cm ³	1,0312 g/cm ³	Não específica
Odor	-	Característico	Não específica
Líquidos livres	-	Sim	Não específica
pH	-	8,12	2,00 - 12,50

Fonte: Autora, 2019.

Analisando os resultados obtidos no extrato solubilizado, verificou-se que a concentração de ferro, manganês e surfactantes se encontram acima dos limites estabelecido pelo Anexo G - Padrões para o ensaio de solubilização, caracterizando o resíduo como Classe IIA - Não Inerte.

Os elementos ferro e manganês são provenientes da água bruta. Já os surfactantes são provenientes do polímero utilizado no processo de floculação.

Tabela 4 - Análise do resíduo segundo parâmetros da ABNT NBR 10004:2004. Extrato solubilizado.

Parâmetro	Resultado (mg/L)	Valor de referência NBR 10.004 (mg/L)
Alumínio	0,07	0,2
Bário	0,12	0,7
Cádmio	<0,001	0,05
Chumbo	<0,001	0,01
Cianetos Totais	0,002	0,07
Cloretos	7	250
Cobre	<0,05	2
Cromo	<0,01	0,05
Ferro	1,04	0,3
Fluoreto	0,11	1,5
Manganês	6,3	0,1
Prata	<0,01	0,05
Sódio	2,61	200
Zinco	0,02	5
Surfactantes	2,56	0,5

Fonte: Autora, 2019.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO

A área superficial e o volume dos poros do resíduo em estudo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Área superficial específica e a porosidade do resíduo da ETA e do material de referência (carvão de osso).

Material	Área superficial m ² /g	Volume de poros (cc/g)
Carvão de osso (Ref.)	120,381	0,273
R. ETA sem T.T.	100,317	0,117
R. ETA com T.T	124,016	0,141

Fonte: Autora, 2019.

Os resultados de área superficial e do volume dos poros obtidos por BET, utilizando-se tratamento térmico de 300 °C, foram de 124,016 m²/g e 0,141cc/g, respectivamente. Já sem o tratamento térmico os valores obtidos foram de 100,317 m²/g e 0,117 cc/g.

A distribuição de tamanho de partícula da amostra estudada indica um D₁₀ de 1,42 µm, D₅₀ de 16,62 µm, D₉₀ de 52,61 µm e um D_{méd} de 21,95 µm. O carvão de osso, por sua vez, apresentou um diâmetro médio de 450 µm, máximo de 800 µm e mínimo de 400 µm (Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda – Maringá/PR). Torna-se importante ressaltar que a amostra em estudo apresentou um diâmetro médio menor quando comparada ao carvão de osso, dispensando assim, qualquer processo de cominuição.

As análises químicas por fluorescência de raios X do resíduo e do carvão de osso encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise química por fluorescência de raios X do resíduo da ETA e do material utilizado como referência (carvão de osso).

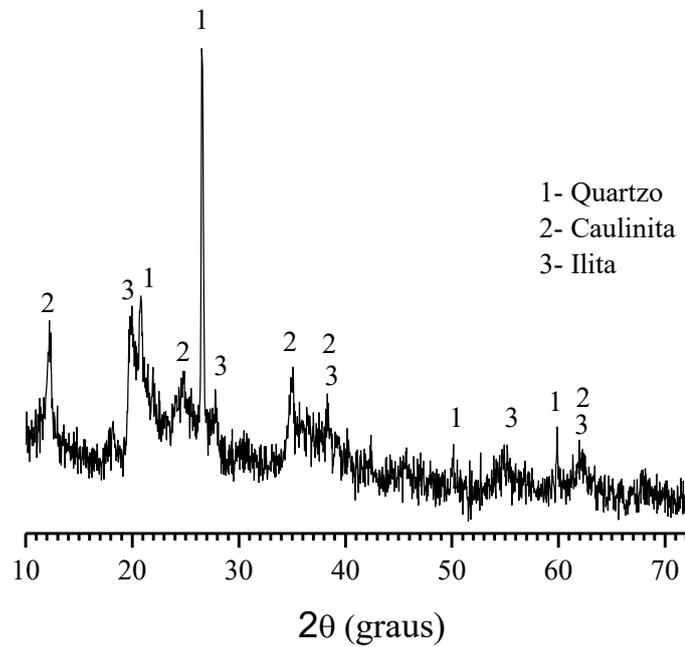
Elementos	Teor (%)	
	Resíduo	Carvão de Osso
Al ₂ O ₃	28,03	0,11
CaO	0,21	37,4
Fe ₂ O ₃	9,12	0,14
K ₂ O	1,33	0,14
MgO	0,52	0,51
MnO	0,15	<0,05
Na ₂ O	0,46	0,6
P ₂ O ₅	0,24	35,9
SiO ₂	30,85	1,11
TiO ₂	0,51	<0,05
Perda ao Fogo	28,41	19,1

Fonte: Autora, 2019.

O resíduo em estudo é constituído basicamente por alumínio, ferro e silício. O uso de compostos de alumínio como agentes coagulantes (policloreto de alumínio) justificam a existência de uma quantidade razoável de alumínio e também da presença de cloro em pequeno percentual. O ferro e o silício são provenientes da água bruta de águas de superfície. A perda ao fogo de 28,41% é resultado da decomposição de matéria orgânica presente na água de superfície.

A análise mineralógica do resíduo é apresentada no difratograma da Figura 7.

Figura 7 - Difratoograma de raios X do resíduo de ETA

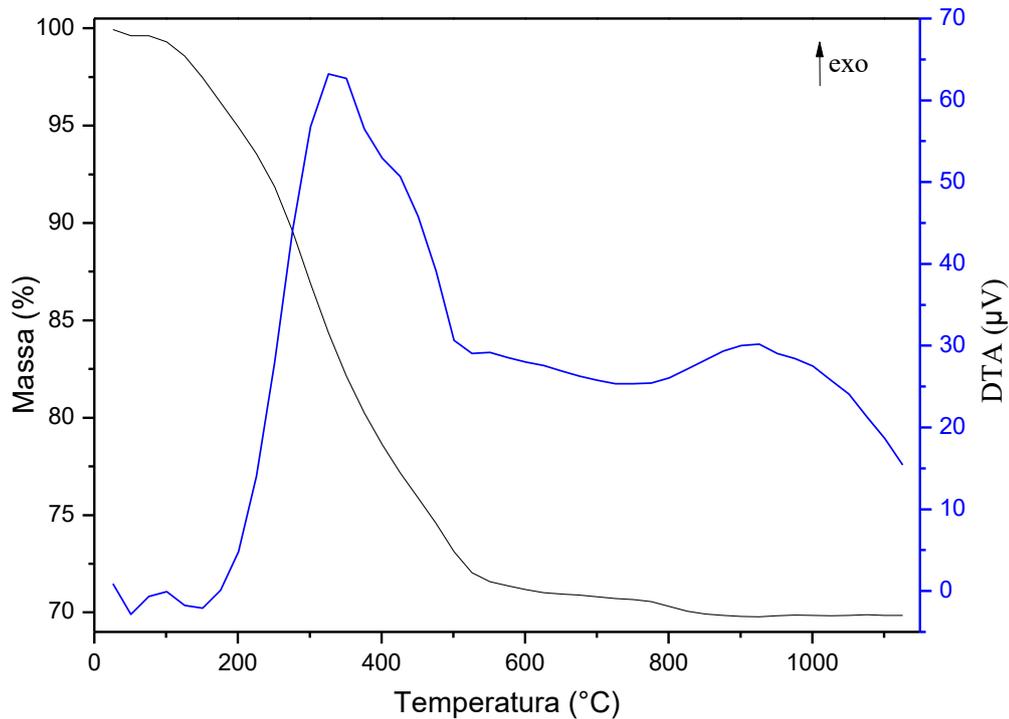


Fonte: Autora, 2019.

A caracterização mineralógica revela as fases dominantes quartzo (01-070-7344), caulinita (00-006-0221) e ilita (00-002-0042). Estes resultados convergem para uma análise de resíduo argiloso, também caracterizada pelos teores de Al_2O_3 e SiO_2 da análise química. O carvão de osso, por sua vez, é composto por hidroxiapatita e pequenas quantidades de calcita (Ribeiro, 2011).

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do resíduo está apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do resíduo da ETA.



Fonte: Autora, 2019.

Através dos resultados de ATD/TG observa-se uma perda de massa de aproximadamente 30% entre 150 e 800 °C que pode ser atribuída às diferentes reações provenientes da liberação de água e da decomposição de cloretos, surfactantes e de matéria orgânica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE DESEMPENHO (ENSAIOS DE ADSORÇÃO)

Para descrever o fenômeno de adsorção são utilizadas isotermas, que descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente quando o equilíbrio de adsorção é atingido (GUERRA et al., 2007). A forma que a isoterma adquire é uma ferramenta experimental frequentemente utilizada para conhecer o tipo de interação em relação à espontaneidade que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. Dentre os modelos matemáticos das isotermas utilizadas em sistemas líquidos que envolvem o tratamento de água e de efluentes industriais, os principais modelos para descrever o equilíbrio da adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (SILVA, 2010)

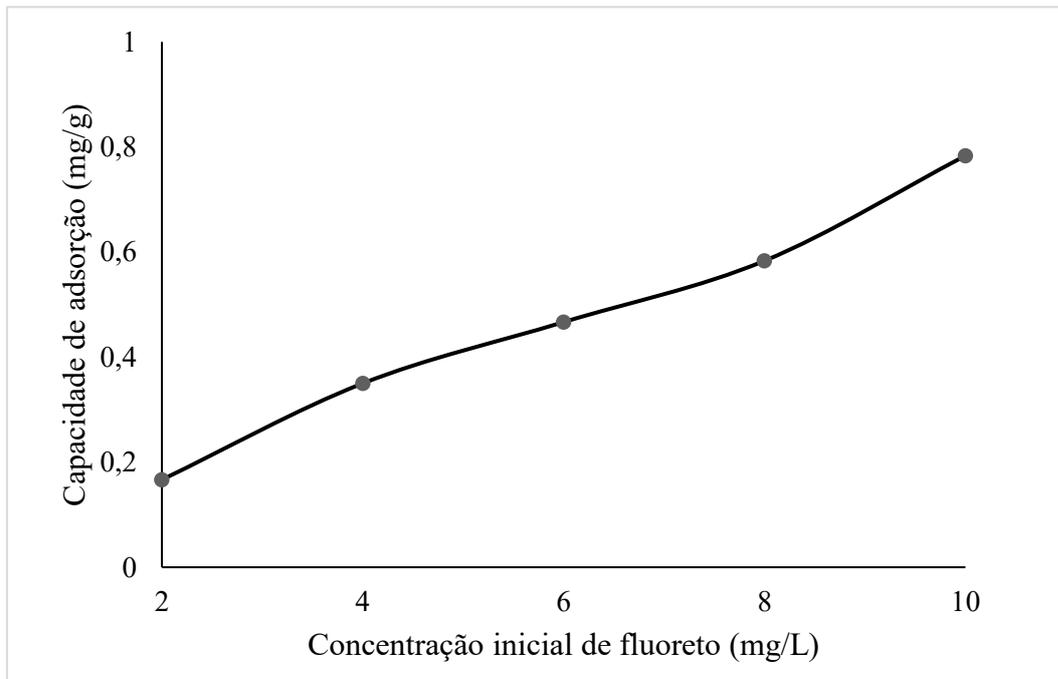
A cinética da adsorção deve ser determinada pois controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar a dados do

processo de adsorção com relação ao tempo. Entre eles, os principais e mais usados são o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

4.3.1 Equilíbrio de adsorção

Com a análise da isoterma de adsorção obtida pela relação da capacidade de adsorção (mg/g) com a concentração inicial de fluoreto (mg/L) para a remoção do flúor com o resíduo ETA como adsorvente (Figura 9), torna-se possível observar que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial de flúor com uma certa linearidade.

Figura 9 - Isotherma de adsorção para remoção de flúor com resíduo da ETA.

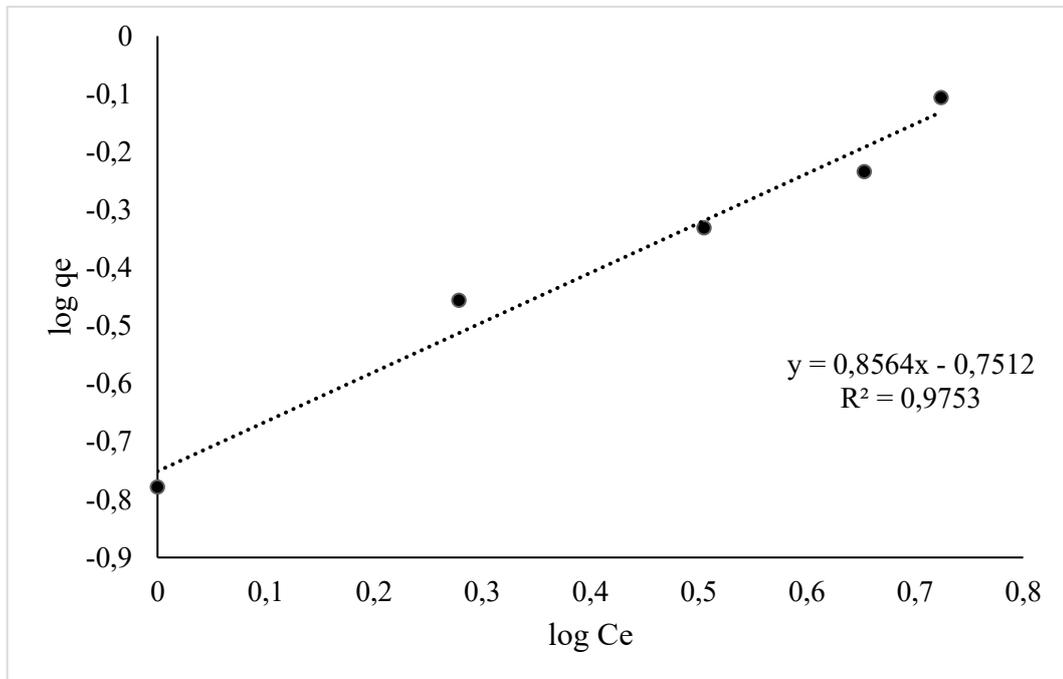


Fonte: Autora, 2019.

As isotermas do resíduo ETA calculadas pelos modelos de Freundlich e de Langmuir para remoção de flúor estão apresentados nas Figura 10 e 11, descrevendo o equilíbrio de adsorção e determinam a capacidade máxima de adsorção e a constante de interação adsorvato/adsorvente. Os modelos foram calculados a partir de uma série de Equações (Eq. 1-

4). Suas maiores utilizações são devido ao fato de prever em capacidade máxima de adsorção do material e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

Figura 10 – Ajuste do modelo de Freundlich para remoção de flúor com o resíduo da ETA.



Fonte: Autora, 2019.

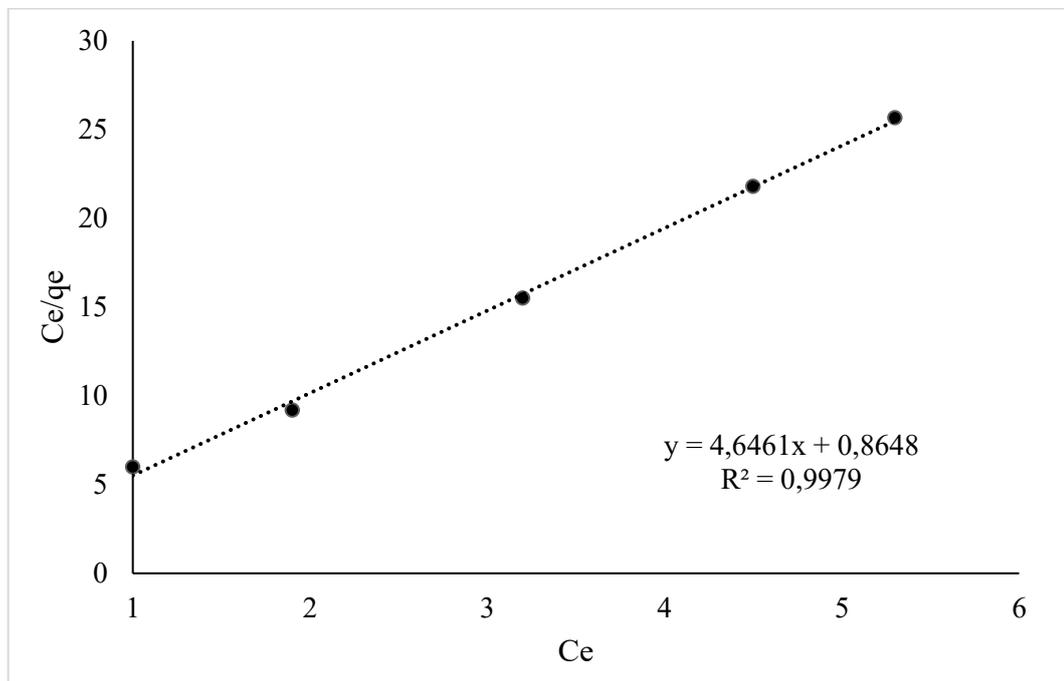
A partir da equação da reta obtida graficamente pela isoterma de Freundlich e pelas Equações 3 e 4, a obtenção das constantes n e K_f (mg/g) foi possível. O valor de n está entre 1 e 10, o que indica uma condição favorável à adsorção.

Tabela 7 - Constantes obtidas para a isoterma de Freundlich.

Amostra	n	K_f (mg/g)	R^2
Resíduo ETA	1,16	0,18	0,9753

Fonte: Autora, 2019.

Figura 11 - Ajuste do modelo de Isoterma de Langmuir para remoção de com o resíduo da ETA.



Fonte: Autora, 2019.

Observando os ajustes (Figuras 10 e 11), embora os valores das correlações quadráticas (R^2) dos dois modelos sejam maiores que 0,97, o modelo de Langmuir (Figura 11) tem uma melhor resposta para adsorção de flúor pelo resíduo ETA, apresentando uma correlação de 0,9979.

Desta forma, a partir da equação da reta obtida pela isoterma de Langmuir, foi possível determinar as constantes q_m e K , que representam, respectivamente, a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg). As constantes calculadas a partir da Equação 2 estão dispostas na Tabela 8.

Tabela 8 - Constantes obtidas para a isoterma de Langmuir.

Amostra	q_m (mg/g)	K (L/mg)	R^2
Resíduo ETA	0,21	5,37	0,9979

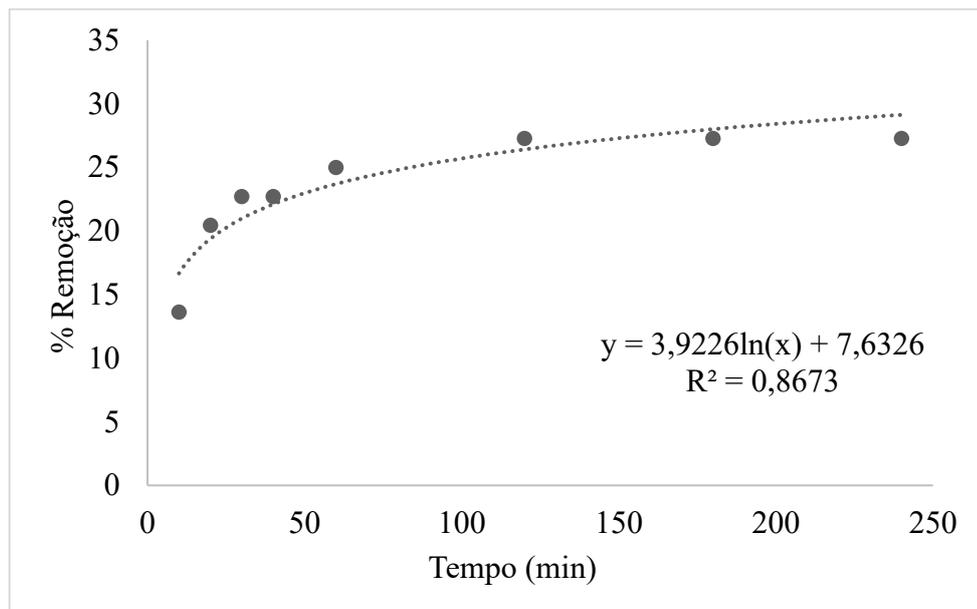
Fonte: Autora, 2019.

A correlação quadrática (R^2) superior a 0,99 indica a prevalência da formação de camadas heterogêneas na superfície.

4.3.2 Cinética da reação

O estudo da cinética de adsorção visa estabelecer o tempo de equilíbrio e a taxa de adsorção, além de fornecer informações úteis para o entendimento dos mecanismos de adsorção. O efeito do tempo de contato do adsorvente sobre a quantidade removida de fluoreto presente na solução está representado na Figura 12, que avalia a capacidade de remoção de fluoreto em função do tempo.

Figura 12 – Percentual de remoção de fluoreto em função do tempo com adsorvente resíduo da ETA.



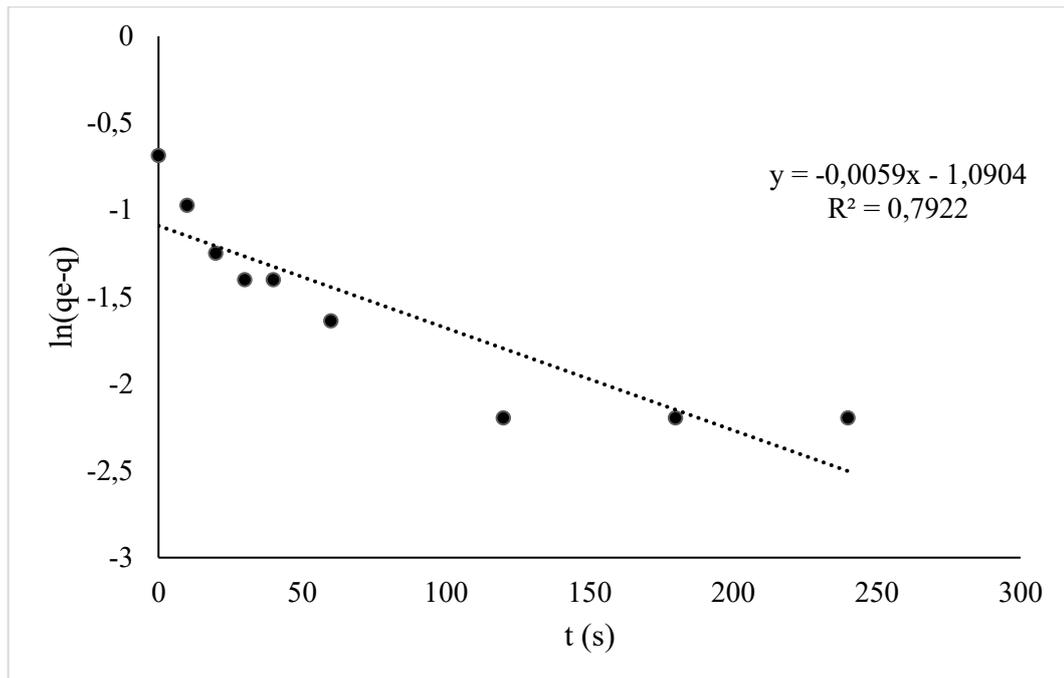
Fonte: Autora, 2019.

A remoção de flúor na solução com 6 g/L de adsorvente foi crescente até o tempo de 120 minutos, alcançando então uma constância em torno de 28% de remoção de flúor da solução, indicando o equilíbrio da reação. Ribeiro (2011) apresentou os resultados para remoção de flúor utilizando como adsorvente o carvão de osso “in natura e lavado” de 88 e 94%, respectivamente.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram avaliados com o intuito de representar a taxa da reação. Sendo assim, estão apresentados nas Figura 13 e

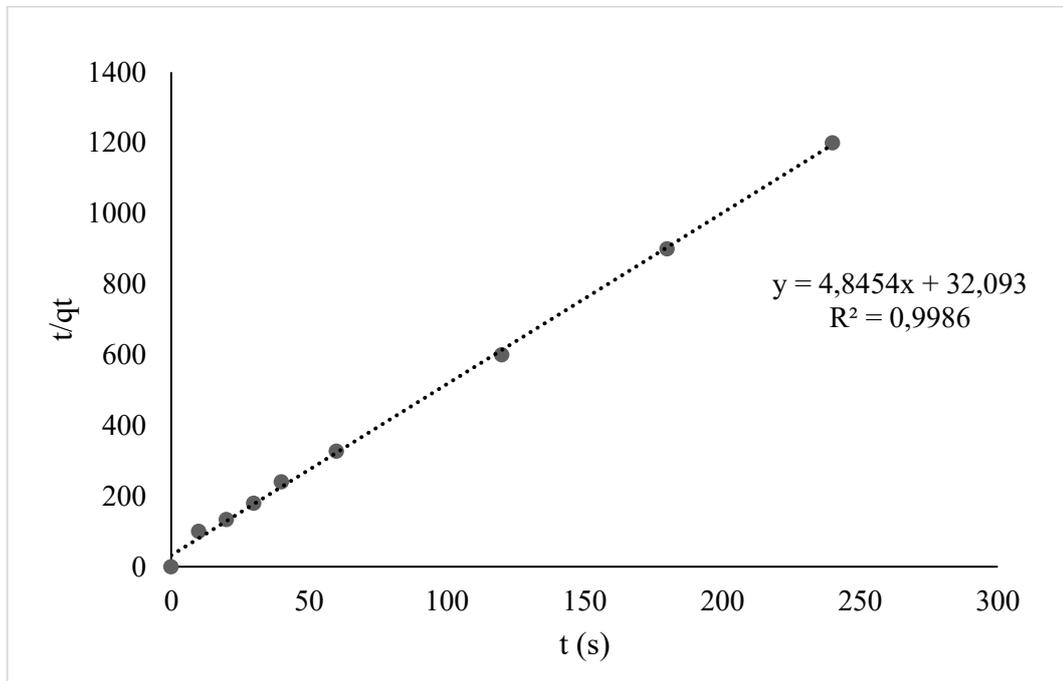
14. Verificou-se que o modelo que melhor representa o fenômeno de adsorção para o resíduo ETA é o modelo de pseudo-segunda ordem com $R^2=0,9986$, enquanto para o modelo de pseudo-primeira ordem o $R^2=0,7922$.

Figura 13 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para remoção de flúor com o resíduo ETA.



Fonte: Autora, 2019.

Figura 14 - Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para remoção de flúor com o resíduo ETA.



Fonte: Autora, 2019.

Utilizando a equação da reta, combinada com a linearização da equação do modelo para pseudo-segunda ordem, foi possível a obtenção dos valores das constantes de taxa de adsorção (q_e) e capacidade de adsorção (k_2). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Constantes cinéticas obtidas a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção de fluoreto pelo resíduo da ETA.

Amostra	q_e (mg/g)	k_2 (L/mg)	R^2
Resíduo ETA	0,206	0,731	0,9986

Fonte: Autora, 2019.

A partir das Equações 9 e 10, conclui-se que a capacidade de adsorção calculada e a capacidade de adsorção obtida experimentalmente (q_e), ficaram com valores muito próximos, sendo 0,206 e 0,200 mg/g, respectivamente. Estes valores demonstram que o desenvolvimento experimental se aproxima do modelo de pseudo-segunda ordem calculado.

4.3.3 Influência das variáveis

Com o intuito de determinar as interferências na adsorção de flúor pelo resíduo ETA, aplicou-se um planejamento estatístico fatorial com três fatores: pH, concentração de íons na solução e concentração inicial de flúor (F^-). Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente da capacidade de adsorção em função do pH da solução, concentração inicial de fluoreto e concentração de íons. A Tabela 11 mostra a análise de variância ANOVA com efeitos estimados.

Tabela 100 - Resultados dos experimentos do planejamento experimental fatorial

Experimento	Remoção de Flúor (%)
1	46,60
2	53,33
3	40,00
4	28,89
5	40,00
6	33,33
7	28,89
8	51,10
9	33,33
10	36,60
11	40,00

Fonte: Autora, 2019.

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) com efeitos estimados

Fator	SS	df	MS	F	p	Efeitos estimados
Curvatura	28,657	1	28,657	2,5762	0,24969	-7,248
(1)	15,568	1	15,568	1,3996	0,35837	2,790
(2)	74,298	1	74,298	6,6793	0,12275	-6,095
(3)	30,031	1	30,031	2,6998	0,24208	-3,875
1 por 2	15,235	1	15,235	1,3696	0,36246	2,760
1 por 3	49,601	1	49,601	4,4590	0,16912	4,980
2 por 3	177,661	1	177,661	15,9715	0,05728	9,425
1*2*3	272,845	1	272,845	24,5284	0,03843	11,680
Erro	22,247	2	11,124			
Total SS	686,144	10				

(1) pH

(2) Concentração inicial de flúor

(3) Concentração inicial de íons

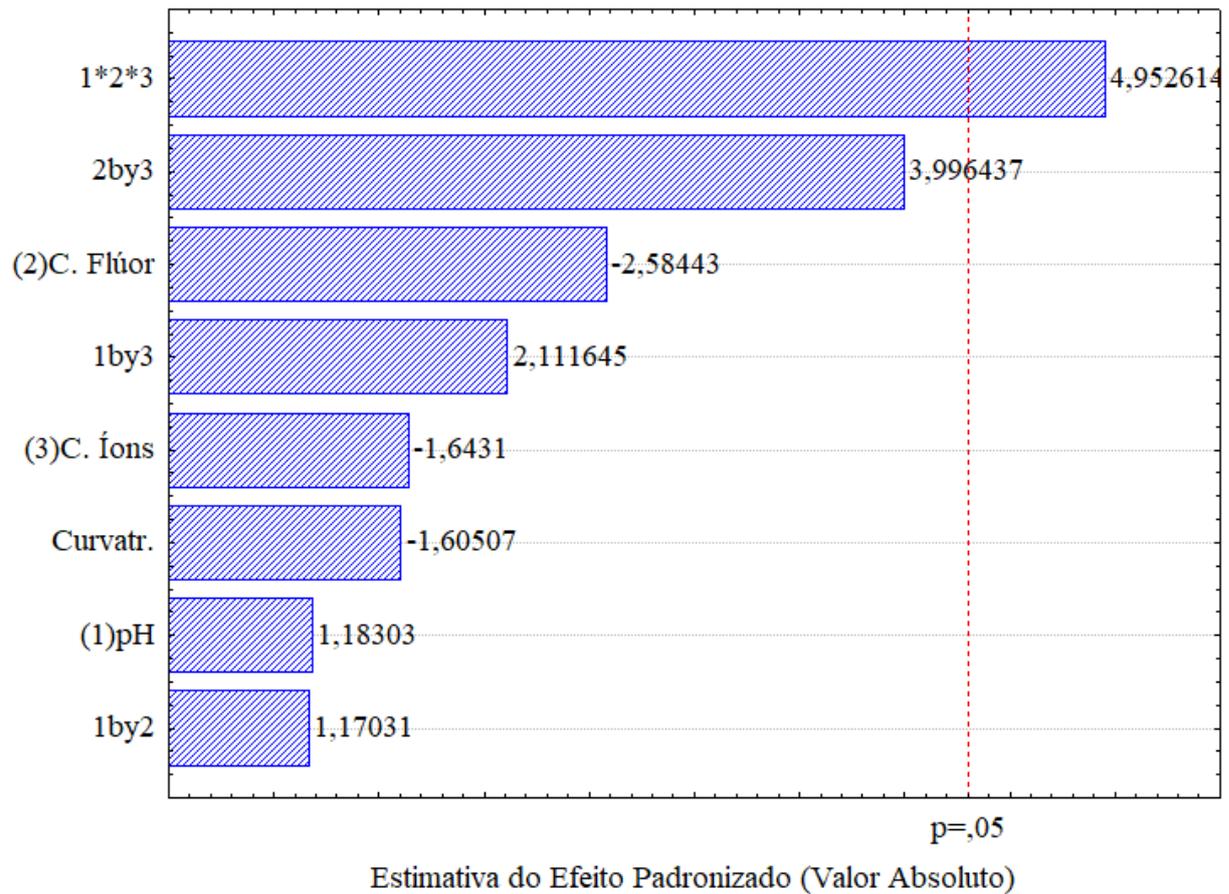
 $R^2 = 0,96758$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autora, 2019.

Conforme indicado pela Tabela 11 (ANOVA) e com 95% de confiança ($\alpha=0,05$), a interação entre os três fatores foi significativa na variável resposta (% de remoção de flúor),

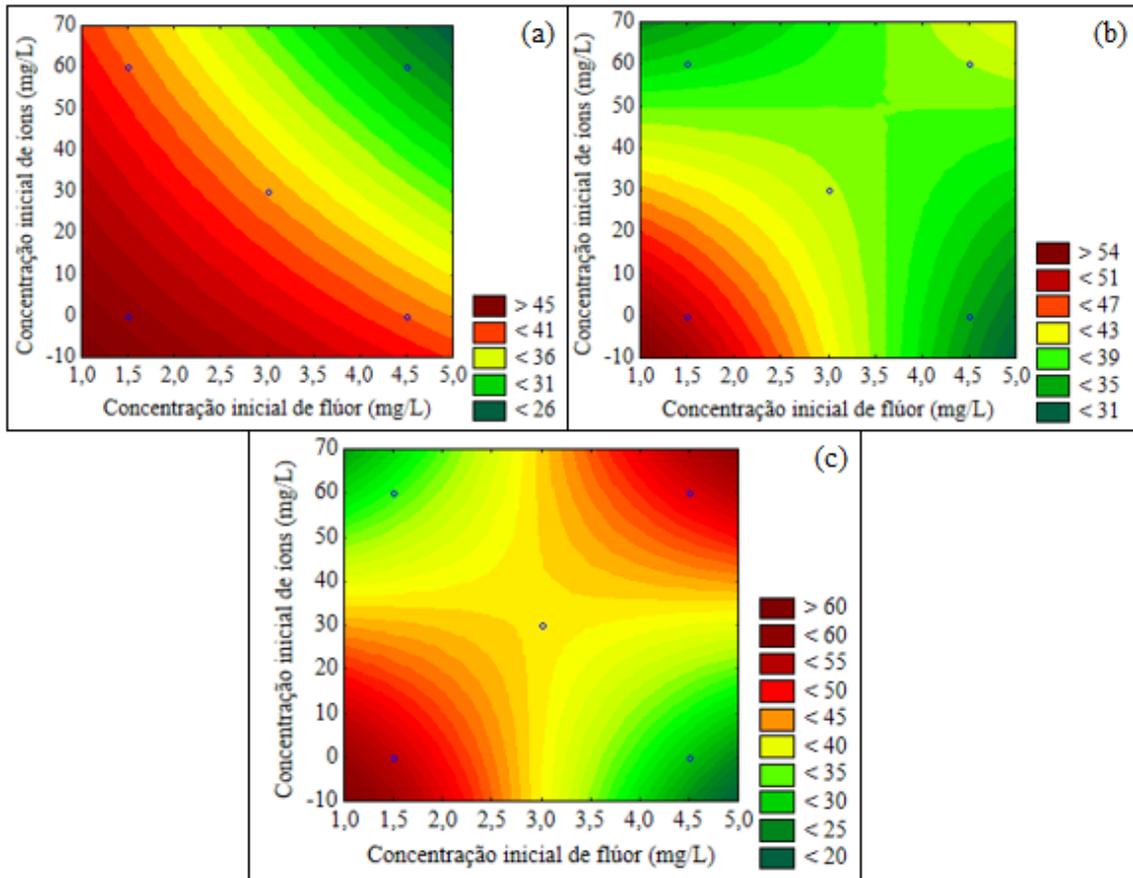
porém, os parâmetros isoladamente não foram significativos, sendo também pela Figura 15, que apresenta o diagrama de Pareto obtido pelo planejamento experimental. A Figura 16, por sua vez, mostra as superfícies de resposta para a concentração inicial de flúor e íons, com o pH fixo em 5, 7 e 9.

Figura 15 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental fatorial



Fonte: Autora, 2019.

Figura 16 - Superfície de resposta para a concentração inicial de flúor e íons, com o pH fixo em (a) 5, (b) 7 e (c) 9



Fonte: Autora, 2019.

Por meio da análise de efeitos isolados, o pH tem interferência positiva na remoção de flúor, pois quanto maior o pH, maior a remoção de flúor observada. Já as concentrações iniciais de flúor e de íons tem efeito negativo, quanto menores as concentrações iniciais, maior a remoção de flúor.

Observa-se nas superfícies de resposta (Figura 16) que com a variação da concentração inicial de flúor e de íons, com pH constante em 5 (Figura 16-a), 7 (Figura 16-b) e 9 (Figura 16-c), que para o pH mais baixo (5), em uma situação em que ambas as concentrações iniciais sejam altas, a remoção de flúor é menor. Já para o pH mais alto (9), na condição com concentrações iniciais elevadas, a remoção de flúor da solução foi maior, possivelmente pelo fato de que a interação entre os 3 fatores é positiva.

Ressalta-se que a partir das medidas de concentrações de flúor e de íons da água a ser tratada é possível ajustar o pH da água para que a remoção de flúor com o adsorvente proposto seja a maior possível. Caso a concentração inicial de flúor esteja alta e simultaneamente a concentração inicial de íons seja nula, um pH próximo a 5 será o mais indicado para esse tratamento. Por outro lado, se as duas concentrações iniciais (flúor e íons) estiverem altas, um pH próximo a 9 potencializará o tratamento.

5 CONCLUSÃO

O resíduo ETA classificado como resíduo classe II-A, Não Inerte, pode ser reutilizado como componente funcional de adsorção de flúor. A área superficial específica de 124,016 m²/g e o volume dos poros de 0,141 cc/g caracterizam este material com a potencialidade necessária para esta funcionalização. A distribuição de tamanho de partículas revelou que o resíduo ETA possui partículas com d₅₀ de 16,62 µm sendo 3,2 vezes inferior ao carvão de osso, material utilizado como referência para a análise de desempenho funcional. A análise química mostrou que este resíduo ETA possui em sua composição Al₂O₃ de 28,03%, Fe₂O₃ de 9,12% e SiO₂ de 30,85 com perda ao fogo a 1000°C de 28,41%, caracterizando um sólido fino argiloso, com fases mineralógicas dominantes de quartzo, caulinita e ilita. A análise de ATD/TG apresentou uma perda de massa de 30% entre 150 e 800 °C caracterizada pelas diferentes reações provenientes da liberação de água e da decomposição de cloretos, surfactantes e de matéria orgânica. Na representação matemática da remoção de flúor, os modelos de Langmuir e Freundlich revelaram-se ambos adequados. O modelo de Langmuir, demonstrou uma capacidade máxima de adsorção de 0,21 mg/g. A representação da taxa de reação, por sua vez, foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, encontrando um R²=0.9986 e ainda, uma capacidade de adsorção experimental de 0,206 mg/g. Os valores obtidos estão de acordo com os resultados estabelecidos a partir do modelo de Langmuir. O planejamento experimental aplicado teve como resposta, com 95% de confiança, que a interação entre os três fatores (pH, concentração de íons na solução e concentração inicial de flúor) possuem efeito significativo na variável resposta. Desta forma, considera-se extremamente importante como sugestão de desenvolvimento de trabalhos futuros a realização de ajustes experimentais destas variáveis para obter uma maior remoção de flúor no tratamento de águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS

ABE, I., IWASAKI, S., TOKIMOTO, T., KAWASAKI, N., NAKAMURA, T., TANADA, S. **Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials**. Journal of Colloid and Interface Science, 275, 35-39, 2004.

ACHON, Cali Laguna; BARROSO, Marcelo Melo; CORDEIRO, João Sérgio. **Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 115- 122, June 2013.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility**. Geoderma, v. 113, p. 77-93, abr. 2003. Disponível em: www.researchgate.net/publication/270272604_Adsorcao_aspectos_teoricos_e_aplicacoes_ambientais Acesso em: 08 jan 2018

ARAÚJO, W. S. **Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil**. Dissertação de Mestrado, UFRR, Seropédica/RJ, 1998.

ASHBY, M. F. **Materials and Sustainable Development**.. Cambridge University and Granta Design. ELSEVIER, 2015. 311p.

ASHBY, M. SHERCLIFF, H. CEBON, D. **Materiais**. Tradução de Arlete Simille Marques. São Paulo. CAMPUS, 2012. 647p

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, **NBR 10.004. Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 7–18, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, **NBR 10.005. Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, n.8, p.16, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, **NBR 10.006. Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, n.8, p.16, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, **NBR 10.007. Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, n.2, p.21, 2004.

BACCAR, N. de M. **Estudo da qualidade da água de poços artesianos da Região do Vale do Rio Pardo, RS, Brasil, com destaque para a concentração de fluoretos**. Santa Cruz do Sul, RS. Dissertação de Mestrado Universidade de Santa Cruz do Sul/UNISC, 1998, p. 130.

BÁRBARA CARNEIRO (Rio de Janeiro). **Fluorose dentária – Dentes Manchados: O que é, como diagnosticar e tratar**. 2015. Disponível em:

<http://www.clarearodontologia.com.br/pt/SitePublicacoesDetalhes.aspx?idTbPublica> Acesso em: 15 dez. 2017.

BARROS, Regina Mambeli. **Ciencias ambientais para engenharia. Cap 6: Resíduos sólidos.** 2015. páginas 157-191

BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009.

BRASIL. **Fundação Nacional da Saúde. Manual de fluoretação da água para consumo humano.** Fundação Nacional da Saúde, Brasília: FUNASA, 2012. 72p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011.** 2011. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html; Acesso em: 8 out. 2017.

BUZALAF, M.A. e CARDOSO, V.E.S. **Destinos do fluoreto no organismo.** In: M.A. BUZALAF (Ed). Fluoreto e saúde Bucal. Bauru, 2008.

CAPELLA, L. F.; CARCERERI, D. L.; PAIVA, S. M.; ROSSO, R. A.; PAIXÃO, R. F.; SALTORI, E. K. **Ocorrência de fluorose dentária endêmica.** Rev. Gaúcha Odontol., 37(5): 371-375, 1989.

CAPELLA, L.F. **Estudo da ocorrência de fluorose dentária em Cocal: Dentição decídua.** Dissertação (Mestrado em Odontopediatria). 1991. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC.

CARVALHO, R. B.; MEDEIROS, U. V.; SANTOS, K. T.; PACHECO FILHOS, A. **C. Influência de diferentes concentrações de flúor na água em indicadores epidemiológicos de saúde/doença bucal.** Ciênc. saúde coletiva, vol.16 no.8 Rio de Janeiro Aug. 2011.

Centro de previsão do tempo e estudos climáticos- **CPTEC.** Disponível em: <http://clima1.cptec.inpe.br/monitoramentobrasil/pt>. Acesso em

COMPANHIA CATARINENSE DE ÁGUAS E SANEAMENTO - CASAN. **Manual de operação e manutenção E morro da fumaça.** Morro da Fumaça, 2015. 28 p.

CONCEIÇÃO, V. M. **Avaliação da desfluoretação de águas com coagulante de Moringa oleifera Lam e do processo de separação por membranas.** 2012. 133 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

CONCEIÇÃO; V. M.; BASSETTI, F. J.; BERGAMASCO, R. **Desfluoretação de águas subterrâneas a partir da coagulação/floculação com coagulante natural de**

semente de Moringa Oleifera Lam. e-xacta, Belo Horizonte, v. 6, n. 2, p. 121-129. (2013). Editora UniBH.

Confederação Nacional da Indústria. **Reestruturação do Setor de Gás Natural: Uma agenda regulatória**. Brasília, 2016. 129 p.

COUTINHO, J.B.L. **Águas minerais de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). 2000. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC.

DAL PONT, S.C. **Estudo da eficiência de remoção de flúore em águas subterrâneas para abastecimento utilizando adsorvente de baixo custo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).2017. Universidade do extremo Sul Catarinense. Criciúma/SC.

DNPM. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economiamineral/outras-publicacoes-1/6-3-fluorita>. Acesso em 3 jul.2017.

FERRARO. R. J. S. **Sistema de osmose reversa**. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Curso de Engenharia Mecânica, Universidade São Francisco (USF), Campinas (SP), 2008.

FLORIANÓPOLIS. **Comitê de Gerenciamento Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável**. Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga. 2017. Disponível em: <http://www.aguas.sc.gov.br/a-bacia-rio-urussanga/bacia-hidrografica-rio-urussanga>; Acesso em: 07 dez. 2017.

FRAGA, C.G. 1992. **Origem de Fluoreto em águas subterrâneas dos sistemas aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná**. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 178 p.

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

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

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

KASEVA, M. E. **Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: A case study in Tanzania**, J. Water Health 4 (2006) 139–147

LIMA JUNIOR, J. F. **Avaliação de sistema de desfluoretação de águas para comunidades rurais do semi-árido**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tese), PósGraduação em Biotecnologia, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa (PB), 2012

MARINON, M.P.C. **O Flúor nas águas subterrâneas da formação Santa Maria, na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil.** Tese (Doutorado em Geociências). 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS. 24

MARTINS NETTO, J. P. G.; BIANCHI NETTO, C.; FRANCO FILHO, F. W. B.; RAMOS, C. S. B.; LIMA, N. P.; BRUNELLI, B. F. **Gênese, ocorrência e tecnologias de tratamento para o excesso de flúor na água subterrânea, com ênfase a região metropolitana de São Paulo.** In: XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Campinas (SP), 2016.

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R.C. 2006 **Fluoride in drinking water and its removal.** Journal of Hazardous Materials, B137: 456- 463.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S., MISHA, B.K., GILES, E.D., SINGH, P. **Review of fluoride removal from drinking water.** Journal of Environmental Management, 91, 67-77, 2009.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRG), Porto Alegre (POA), 2010.

NABBOU, Nouria *et al.*. **Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions.** C. R. Chimie, 22, 105-112, 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 255 p.

OLIVEIRA, K.A. **Sistemática CPQvA para a valorização de resíduos sólidos industriais: um guia para tomada de decisão.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).2017. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC.

OLIVEIRA, T. F. **Tratamento de água de abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo-SP)/ T. F. de Oliveira – Ed. Rev. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.**

ONYANGO, M. S.; MATSUDA, H. **Chapter 1 Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique.** Elsevier, v. 2, 2006, p.1–48.

POULOPOULOS, Stavros; INGLEZAKIS, Vassilis. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.** :Elsevier Science, 2006. 614 p.

RABOCKAI, T. **Físico-Química de Superfícies**. São Paulo: Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, p.128,1979.

RAUPP - PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 2006. 267 p. Universidade de Aveiro. Aveiro.

RIBEIRO, V. M. **Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público**. Trabalho de Conclusão de Curso (Dissertação). Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte (MG), 2011.

RIGO, L.; LODI, L.; GARBIN, R. R. **Diagnóstico diferencial de fluorose dentária por discentes de odontologia**. Einstein. 2015; 13(4):547-54.

SALLUN, A.E.M.; DINIZ, H.N. **Anomalia natural de bário, flúor e enxofre em rochas sedimentares da formação Tremembé, bacia de Taubaté (SP, Brasil)**. São Paulo, UNESP, Geociências, v.35, n.1, p 31-46, 2016.

SANTIAGO, M.R.; SILVÉRIO DA SILVA, L.L. **Flúor em águas subterrâneas: Um problema social**. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, nov 2009, Campo Grande-MS. Disponível em: <http://jararaca.ufsm.br/websites/labhidro/index.htm>; Acesso em: 20 dez 2017.

SANTOS, T. J. P.; MEIRA, C. **Obtenção de bloco de concreto celular como tema gerador para ensino médio**. Revista de Engenharia Civil IMED, 2(3): 35-43, 2015.

SEHAQUI, H. et al.. **Cationic cellulose nanofibers from waste pulp residues and their nitrate, fluoride, sulphate and phosphate adsorption properties**. Carbohydrate Polymers v. 135 p.334–340, 2016.

TURNER, B. D.; BINNING, P.; STIPP, L. S. L. **Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption**, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 9561–9568.

VELASQUEZ, L.N.M., FANTINEL, L.M., FERREIRA, L.S.F., CASTILLO, L.S., UHLEIN, A., VARGAS, A.M.D. e ARANHA, P.R.A. **Fluorose dentária e anomalias de flúor na água subterrânea no município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil**, Geologia Médica, 1, 110-117, 2005.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment fundamentals, processes and modeling**. DE GRUYTE. Dresden University of Technology Institute of Water Chemistry 01062 Dresden. Germany, 2012.

YADAV, A. K., KAUSHIK, C. P., HARITASH, A. K., KANSAL, A., RANI, N. **Defluoridation of groundwater using brick powder as an adsorbent**. Journal of Hazardous Materials V. B128. p. 289-293, 2006.