

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS DE SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DIEGO ERIEDES ARAUJO

**REMOÇÃO DE FLUORETOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA  
UTILIZANDO LODO DE ETA COMO ADSORVENTE**

SOROCABA  
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CAMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DIEGO ERIEUEDES ARAUJO

**REMOÇÃO DE FLUORETOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA  
UTILIZANDO LODO DE ETA COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Vagner R. Botaro

Sorocaba  
2016

Araujo, Diego Eriudes

Remoção de fluoretos em amostras de água utilizando lodo de ETA como adsorvente / Diego Eriudes Araujo. -- 2016.

112 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Luciana Camargo de Oliveira, André Martins Senna

Bibliografia

I. remoção de fluoreto. 2. lodo de eta. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

## AGRADECIMENTO

À Deus, pelo privilégio da vida e oportunidade de desenvolver essa pesquisa.

Ao prof. Vagner, por aceitar o desafio de realizar este trabalho, pelos ensinamentos tão preciosos para o desenvolvimento desta pesquisa e, sobretudo, pela paciência durante esses anos de caminhada.

A prof.<sup>a</sup> Janaína, pelas análises de caracterização do lodo de ETA.

Ao prof. Fábio Yamaji, por ceder gentilmente o uso da mufla, pelas análises de microscopia e pelas conversas tão produtivas no laboratório.

Aos amigos de mestrado, Anna, Wesley, Roberta e Carol que compartilharam as dificuldades e alegrias deste trabalho. Ao amigo Daniel que presenciou e me auxiliou desde o primeiro momento neste projeto de mestrado e ao André, pelo apoio e exemplo de dedicação e perseverança.

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, sobretudo ao Laboratório de Controle Sanitário (RMOC), Ana Lúcia e Bruno Nardin pelas análises físico-químicas da água de Capela do Alto, e aos amigos da Divisão Tatuí, Gerentes Adriano, Alexandre e Marcelo, ao Adalberto, Alisson, Luiz Cláudio, João, Nivaldo, André, Paulinho, Paulo Roberto, Claudioni e Giuliane, tantas pessoas que prestaram seu apoio durante esses árduos anos de pesquisa.

A minha esposa, Keri, que soube suportar com muita paciência meus momentos de dificuldades, frustrações e, principalmente, estresse.

Aos meus pais, Maria e Francisco, e meu irmão, Victor, que muito me apoiaram e me acompanham desde sempre.

Aos amigos de perto, Vinícius e Tatiane, e aos de longe, Giedson e Rosenilton, pela amizade durante todos esses anos, motivação e momentos de descontração. Quando se tem amigos de verdade, as dificuldades já não pesam tanto.

A todos os demais que auxiliaram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho, fica o meu mais sincero agradecimento.

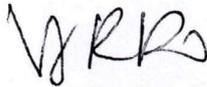
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**DIEGO ERIEUDES ARAUJO**

“REMOÇÃO DE FLUORETOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA UTILIZANDO IODO DE ETA COMO ADSORVENTE”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 06 de junho de 2016.

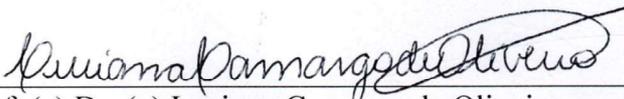
Orientador(a)



---

Prof. (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

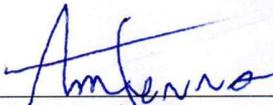
Examinador(a)



---

Prof. (a) Dr. (a) Luciana Camargo de Oliveira  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



---

Dr. André Martins Senna  
UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto



**A minha esposa, Keri, aos meus pais, Francisco e Maria, e ao meu irmão, Victor, que me acompanham desde o início da jornada e souberam compreender como ninguém as dificuldades dessa caminhada**

*“Nobody is gonna hit as hard as life. But it ain’t about how hard you hit. It’s about how hard you can get hit and keep moving forward. How much you can take and keep moving forward.”*

*Rocky Balboa*

## RESUMO

ARAUJO, D. E. Remoção de fluoretos em amostras de água utilizando lodo de ETA como adsorvente. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

O lodo de ETA é um resíduo sólido gerado durante o processo de tratamento da água, cujo volume gerado em uma estação de tratamento pode chegar a toneladas por mês, dependendo da quantidade de água tratada. Apesar de suas características variarem de acordo com a fonte de água utilizada e produtos empregados no tratamento da água, este material é rico em óxidos de ferro, de alumínio, minerais e materiais húmicos. Atualmente todo esse resíduo não possui um uso, sendo frequentemente descartado em aterros sanitários após processo de secagem ou lançado *in natura* nos corpos d'água. Outra questão comum da área de saneamento, o fluoreto: um íon comumente encontrado em amostras de águas subterrâneas. De acordo com o padrão de potabilidade vigente, Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, o fluoreto é necessário para a qualidade da água, sendo indispensável no combate às cáries, principalmente em crianças. Entretanto, quando em concentrações acima da máxima permitida,  $1,5 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ , pode acarretar em problemas de saúde aos usuários do manancial, como fluorose dentária e óssea. Por este motivo, a concentração deste íon acima dos limites estabelecidos, pode inviabilizar o uso desta água para abastecimento público, visto que muitas das tecnologias utilizadas para sua remoção apresentam um alto custo. Sendo assim, este trabalho foi elaborado como forma de unir e buscar uma solução para ambos os problemas: uso para o lodo de ETA e alternativa de remoção de fluoreto à baixo custo. Para tanto, realizou-se ensaios de remoção em jar-test (teste de jarros) com padrões de fluoreto. Esses testes foram conduzidos em diferentes valores de pH, a fim de que se verificasse o grau de influência deste parâmetro no processo de adsorção do fluoreto pelo lodo de ETA. Após os testes em soluções padronizadas, utilizou-se uma amostra de água com concentração de fluoreto acima da permitida,  $2,80 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ , de um poço da cidade de Capela do Alto, estado de São Paulo, para se verificar o rendimento adsortivo do lodo em uma amostra de água *in natura*. Utilizando-se a solução padrão, o valor máximo de adsorção obtido foi de  $0,36 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1}/\text{g}$  de lodo em pH 4. O

menor rendimento, experimento em pH 6, foi de  $0,30 \pm 0,02$  mg F<sup>-</sup>/g de lodo. No ensaio com a amostra de água de poço (pH 8,3), alcançou-se uma adsorção de  $0,34 \pm 0,02$  mg F<sup>-</sup>/g de lodo. Os resultados sinalizam uma alternativa aos adsorventes utilizados atualmente, que alia eficiência de processo e reuso de um rejeito sólido com pouca, ou nenhuma, utilização.

Palavras-chave: Tratamento de água. Lodo de ETA. Reutilização de resíduo sólido. Fluoreto.

## ABSTRACT

Water sludge is a solid waste produced during the water treatment. The volume of sludge produced in a water treatment plant can reach tons of material per month, depending of the quantity of water treated in the plant. Water sludge characteristics can vary depending of the water source and chemical products used in the water treatment. This material is rich in iron oxides, alum oxides, minerals and humic substances. Nowadays all this waste doesn't have an application, being usually discharged in landfills, after a drying process, or into rivers. On the other hand, fluoride: an ion commonly founded in water samples from drilled wells. According to the current potability standard, administrative order number 2914/11 from Brazilian Govern Health Department, fluoride is necessary for water quality, being indispensable to avoid caries, primarily in children. However, in high concentrations – above  $1,5 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  –, fluoride causes health problems to the consumers, as dental fluorosis and skeletal fluorosis. Moreover, in a high concentration level, fluoride interferes or even hinders the application of this water to public supply, because most of the disposable technologies for fluoride removal have a high financial cost. That said, this work was planned to look for and combine a solution for both problems: utilization for water sludge and an alternative to fluoride removal with low cost. For this purpose, fluoride removal tests were done using fluoride standard samples in a jar-test equipment. These experiments were lead in different pH, to verify the pH influence in the fluoride removal process on the water sludge surface. After the experiments with the fluoride standard samples, a groundwater sample from the city of Capela do Alto, São Paulo state, was used to verify the efficiency of the material in a raw water sample with high fluoride,  $2,8 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . The maximum adsorption result reached in fluoride standard sample was  $0,36 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1} / \text{g sludge}$ , in pH 4. The minimum adsorption capacity was reached in pH 6,  $0,30 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1} / \text{g sludge}$ . In the experiment with groundwater (pH 8,3), the maximum adsorption was  $0,34 \pm 0,02 \text{ mg F}^{-1} / \text{g sludge}$ , showing the low pH influence in the fluoride adsorption onto water sludge.

Keywords: Water treatment. Water sludge. Reuse of solid waste. Fluoride.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Béquer com água <i>in natura</i> (esquerda) e béquer com água floculada.....	24
Figura 2 - Processo de sedimentação dos flocos.....	24
Figura 3 - Vista aérea da ETA Guaraú com indicação das etapas do processo de tratamento .....	26
Figura 4 - Esquema de um sistema de flotação .....	28
Figura 5 - Dentição com fluorose dentária .....	37
Figura 6 - Representação de contaminantes removidos para cada tipo de membrana filtrante .....	41
Figura 7 - Imagens do decantador da ETA Tatuí sendo esgotado para lavagem .....	43
Figura 8 - Amostras de lodo de ETA <i>in natura</i> pré (à esquerda) e pós (à direita) maceração.....	45
Figura 9 - Equipamento de jarteste utilizado nos ensaios de adsorção, marca Policontrol.....	48
Figura 10 - Imagem panorâmica da ETA Tatuí e indicação das etapas de tratamento. ....	56
Figura 11 - Calha Parshall da ETA Tatuí e pontos de dosagem de produtos químicos. ....	57
Figura 12 - Unidade repetitiva (mero) da poliácridamida.....	58
Figura 13 - Espectro de absorção de infravermelho de amostra de lodo de ETA <i>in natura</i> .....	62
Figura 14 - Estrutura proposta por Stevenson para ácidos húmicos.....	64
Figura 15 - Comparativo do espectro obtido na leitura do lodo de ETA e sedimentos do Rio Amazonas .....	65
Figura 16 - Espectro obtido de amostra de lodo do município de André Rocha (RS). ....	66
Figura 17 - Curva de adsorção do fluoreto em lodo de ETA <i>in natura</i> (teste prévio).	67

Figura 18 - Amostra utilizada no ensaio de remoção de fluoreto. Amostra pré (esquerda), durante (centro) e pós teste (direita).....	68
Figura 19 - Distribuição do equilíbrio químico do fluoreto com o alumínio em função do pH.....	69
Figura 20 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 4.....	70
Figura 21 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 5.....	71
Figura 22 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 6.....	72
Figura 23 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 7.....	73
Figura 24 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 8.....	74
Figura 25 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 9.....	75
Figura 26 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA <i>in natura</i> em pH 10.....	76
Figura 27 - Comparativo das curvas de adsorção obtidas nos ensaios com solução padrão .....	77
Figura 28 - Representação esquemática da acidez potencial e ativa do solo.....	78
Figura 29 - Curva de adsorção de fluoreto utilizando lodo de ETA sem orgânicos...81	
Figura 30 - Curva de adsorção de fluoreto em água de poço (Iperozinho) .....	83
Figura 31 - Equações de equilíbrio químico de íons $Al^{3+}$ com íons fluoreto, hidroxila e sulfato.....	84
Figura 32 - Teste de alumínio nas amostras pós ensaio adsorativo. Em solução padrão (esquerda) e do poço (direita) e cartão comparativo de cores de acordo com a concentração do metal. ....	86
Figura 33 - Micrografia em MEV 180x do lodo de ETA <i>in natura</i> e seu respectivo espectro de EDS. ....	88
Figura 34 - Micrografia em MEV 60x do lodo de ETA com zoom na região de 0,677 keV do espectro de EDS. ....	88
Figura 35 - Micrografia em MEV de 1000x do lodo de ETA com fluoreto adsorvido, destacando-se os elementos alumínio e flúor. ....	89

Figura 36 - Comparativo das micrografias em MEV do lodo de ETA com destaque dos elementos alumínio e flúor. ....	90
Figura 37 - Micrografia em MEV do lodo de ETA utilizado na adsorção de fluoreto da amostra de água de poço.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas de três diferentes ETAs .....	32
Tabela 2 - Limites recomendados de fluoreto em amostras de água.....	35
Tabela 3 - Técnicas e metodologias utilizadas para caracterização do lodo de ETA	46
Tabela 4 - Dados dos ensaios de adsorção em diferentes pH .....	50
Tabela 5 - Técnica e referências dos métodos utilizados para caracterização da água do poço Iperozinho .....	51
Tabela 6 - Características do lodo da ETA Tatuí utilizado nos ensaios de adsorção	59
Tabela 7 - Valores experimentais obtidos em mufla para ensaio de quantificação de orgânicos.....	61
Tabela 8 - Bandas de absorção características observadas no espectro FTIR do lodo de ETA .....	63
Tabela 9 - Equação da reta e $R^2$ obtidos nos ensaios em pH de 4 a 10 .....	76
Tabela 10 - Comparação dos dados obtidos e dados da literatura .....	79
Tabela 11 - Características da água <i>in natura</i> do poço Iperozinho (Capela do Alto - SP) .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETA	Estação de tratamento de água
F <sup>-</sup>	Fluoreto
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GM/MS	Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde
m <sub>i</sub>	Massa inicial
m <sub>f</sub>	Massa final
MS	Ministério da Saúde
OMS	Organização Mundial da Saúde
NTU	Nephelometric Turbidity Unit (unidade de medida para turbidez)
PAC	Policloreto de alumínio
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
RPM	Rotações por minuto
t	Tempo
uC	Unidade de cor
uT	Unidade de turbidez
VMP	Valor máximo permitido

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	21
3.1 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	21
3.1.1 Estação de tratamento completo.....	22
3.1.2 Filtração direta .....	27
3.1.3 Flotação .....	27
3.2 LODO DE ETA.....	28
3.3 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA.....	30
3.4 ALTERNATIVAS PARA USO DO LODO DE ETA.....	32
3.5 FLUORETO .....	34
3.5.1 Formas de remoção de fluoreto.....	38
4. METODOLOGIA.....	43
4.1 COLETA DO LODO DE ETA.....	43
4.2 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA.....	45
4.2.1 Parâmetros físico-químicos e análise de macro e micro nutrientes do lodo de ETA <i>in natura</i> .....	45
4.2.2 Teor de orgânicos presente no lodo de ETA <i>in natura</i> .....	46
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do lodo de ETA <i>in natura</i> .....	47
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO EM LODO DE ETA .....	47
4.3.1 Influência do pH inicial nos ensaios de adsorção.....	49
4.3.2 Influência da matéria orgânica nos ensaios de adsorção.....	50
4.3.3 Adsorção em amostra de água <i>in natura</i> de poço (Iperozinho).....	50
4.3.4 Análise de alumínio (amostras de água pós-adsorção) .....	52

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) NAS AMOSTRAS DE LODO PRÉ E PÓS-ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	53
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
5.2 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA.....	58
<b>5.2.1 Parâmetros físico-químicos e análise de macro e micro nutrientes presentes no lodo de ETA.....</b>	<b>58</b>
<b>5.2.2 Teor de orgânicos do lodo de ETA.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do lodo de ETA <i>in natura</i>.....</b>	<b>62</b>
5.3 TESTES DE ADSORÇÃO COM LODO DE ETA.....	66
<b>5.3.1 Influência do pH na adsorção de fluoreto .....</b>	<b>68</b>
<b>5.3.2 Influência da matéria orgânica na adsorção de fluoreto .....</b>	<b>80</b>
<b>5.3.3 Ensaio de adsorção de fluoreto empregando-se água <i>in natura</i> do poço Iperozinho .....</b>	<b>82</b>
<b>5.3.4 Análise de alumínio (amostras de água pós-adsorção) .....</b>	<b>85</b>
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	87
<b>6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>95</b>
<b>APÊNDICE A – DADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO FLUORETO EM LODO DE ETA.....</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Uma preocupação crescente na cadeia de saneamento é a destinação correta dos rejeitos gerados, tanto no tratamento da água quanto do esgoto. Uma vez que a água é a matéria prima das empresas de saneamento, é imprescindível que seja protegida de toda e qualquer contaminação, tanto por meio da ação de terceiros quanto de seus próprios processos.

As estações de tratamento de água (ETA) são as responsáveis pela transformação da água de rios e represas, imprópria para consumo humano, em água potável que será destinada à população. Neste processo tem-se a formação de um resíduo sólido conhecido como "lodo de ETA".

Segundo Pereira (2011), o destino ideal para esse resíduo sólido é a disposição em aterros sanitários. Entretanto, alguns trabalhos indicam a possibilidade de que o lodo de ETA possa ser descartado via rede coletora de esgotos, levando-o a ser depositado em estações de tratamento de esgoto (ASADA, 2007; OMOTO, sd). Há na literatura especializada, diversos outros fins possíveis, como o emprego em reforço de tijolos e outros produtos cerâmicos (OLIVEIRA, 2004; BENLALLA, 2015), ou na agregação ao concreto, ou, ainda, na recuperação de solos degradados (SOUZA, 2010; SILVA, 2005). Porém, nem sempre a prática das atividades de saneamento leva em consideração a destinação do lodo de ETA ou sua utilização em outras áreas, restando a esse material o simples descarte, muitas vezes realizado de forma incorreta – em rios e córregos (COSTA, 2011).

Com a crescente demanda por água potável, seja para abastecimento humano ou fins agropecuários e industriais, e do atual cenário de escassez, faz-se necessário a viabilização de qualquer recurso hídrico disponível. Toda e qualquer fonte de água deve ser utilizada de modo que possa suprir a demanda da sociedade, no entanto, sem que ocorra degradação do corpo hídrico.

Uma das alternativas de fontes de água são os lençóis freáticos, os quais, algumas vezes, possuem elevadas concentrações de substâncias contaminantes que inviabilizam seu uso, sendo esses contaminantes provenientes de minerais, ou

rochas, subterrâneas ou mesmo da ação do homem. Devido a grande disponibilidade hídrica presente em nosso país, águas com elevado teor de determinado contaminante podem ser simplesmente rejeitadas para uso/consumo humano e outras fontes podem ser localizadas. Porém, em determinadas regiões, a busca por uma nova fonte de abastecimento não é possível e o tratamento para remoção dessas substâncias contaminantes se faz necessário.

Uma dessas substâncias presentes em águas subterrâneas é o fluoreto. Este íon é necessário para a qualidade da água, sendo aplicado nas estações de tratamento como um agente de combate às cáries, principalmente em crianças.

O elemento flúor é o 17º mais abundante na crosta terrestre e o fluoreto, seu íon, é facilmente encontrado em alguns minerais, como fluorita, fluoroapatita e criolita (CHARBEL, 1990). Entretanto, esses minerais, em contato com os lençóis freáticos, podem gerar a contaminação dos mesmos, levando a água a apresentar uma concentração de fluoreto acima da permitida pelos padrões de potabilidade.

Embora o setor de tecnologias para a área de saneamento tenha avançado expressivamente nas últimas décadas, os custos para remoção de fluoreto ainda podem ser significativos (MEENAKSHI, 2006). Sendo assim, neste trabalho verificar-se-á viabilidade de utilização do lodo de ETA, um resíduo sólido que atualmente não possui qualquer tipo de fim mais nobre, para remoção de fluoreto em amostras de água.

Para o desenvolvimento da pesquisa, utilizou-se o lodo de ETA gerado pela ETA Tatuí, localizada na cidade de Tatuí, estado de São Paulo. Para amostragem de uma água com alto teor de fluoreto ( $2,8 \pm 0,02 \text{ mg F}^-.L^{-1}$ ), utilizou-se um poço da cidade de Capela do Alto, localizado no Bairro Iperozinho, também no estado de São Paulo. Anteriormente ao teste de adsorção na água do poço, realizou-se testes de remoção em amostras com concentração de fluoreto padronizada para se conhecer melhor o rendimento do processo adsortivo, variando-se o pH a cada novo teste.

Ao longo do trabalho, explana-se sobre o processo de tratamento de água, suas principais etapas e características conferidas ao lodo formado de acordo com as peculiaridades de cada estação e produtos químicos utilizados. Também cita-se as principais formas de descarte do lodo de ETA utilizadas hoje em dia, bem como alguns

estudos para o uso deste material. A seguir, aborda-se o tema “Fluoreto”, não apenas as condições nas quais este íon é considerado benéfico aos usuários dos sistemas de abastecimento, como também os malefícios a saúde que podem ocorrer após um longo período de exposição a altas concentrações do mesmo. As principais formas de remoção utilizadas também são abordadas ao final do capítulo.

Apresentam-se a seguir, as metodologias utilizadas nesta pesquisa, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) para qualificação de elementos químicos presentes no material e espectroscopia na região do infravermelho, utilizada para identificação de ligações orgânicas provenientes de ácidos húmicos e fúlvicos presentes no lodo. Neste capítulo apresenta-se também os métodos utilizados nos testes de adsorção de fluoreto e as características das amostras utilizadas nos experimentos.

Por fim, tem-se as discussões acerca dos resultados alcançados nos ensaios de remoção, assim como das análises realizadas. Abordam-se também, as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização do resíduo sólido gerado em estações de tratamento de água, conhecido como lodo de ETA, na remoção de íons fluoreto em amostras de água.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A viabilidade técnica da utilização do lodo de ETA como substrato de adsorção de fluoretos em amostras de água, por meio de ensaios de jar-test, onde o lodo de ETA foi colocado sob agitação em uma solução fluoretada.
- Dentre as substâncias presentes nas amostras, avaliar possíveis interferentes a este processo de adsorção;
- Avaliar o mecanismo de adsorção do fluoreto sobre o lodo de ETA, considerando-se as características do lodo utilizado, como concentração de alumínio, pH do meio e características da água utilizada.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Trabalhos focados em sistemas de saneamento básico podem ser facilmente encontrados na literatura, principalmente voltados para o tratamento de água e esgotos. No entanto, o número de trabalhos voltados ao tratamento, reuso ou disposição dos resíduos gerados no tratamento de água ainda são pequenos. Em uma pesquisa na web, utilizando-se apenas a ferramenta Google Acadêmico, sob o termo “tratamento lodo de ETA” retorna apenas 20% de resultados perante o termo “tratamento de esgoto”, por exemplo. Espera-se que com a crise hídrica enfrentada nos últimos anos em todo o país, esse cenário possa mudar e mais investimentos em pesquisas desse tipo possam ser realizados.

Na revisão bibliográfica apresentada a seguir, privilegiaram-se os trabalhos que analisam as características dos resíduos sólidos de ETA, a fim de se conhecer melhor as propriedades do material, bem como a atual destinação dada ao mesmo. Além disso, explana-se sobre o processo de tratamento de água, a fim de entender a formação do lodo de ETA e de onde provem os principais componentes do material, bem como explicar algumas de suas propriedades.

Com relação ao fluoreto, foram levantadas as principais tecnologias existentes para sua remoção, bem como suas vantagens e desvantagens. Por extensão, foram apontados alguns dos problemas causados pelo consumo de água com elevada concentração desse íon.

#### 3.1 PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

O saneamento básico desempenhou um papel importantíssimo no desenvolvimento das civilizações. A qualidade de vida da sociedade moderna foi aprimorada graças a ações como o tratamento da água e o afastamento/tratamento do esgoto dos aglomerados urbanos (RICHTER, 2009).

Um exemplo de como um sistema de saneamento bem estruturado pode elevar a qualidade de vida, e por consequência melhorar a saúde da população, pode

ser observado a partir do surto de cólera em 1892, na Alemanha. Hamburgo e Altona (hoje, bairro de Hamburgo) eram cidades vizinhas, formavam um mesmo conglomerado urbano, as quais eram abastecidas por um mesmo manancial, o Rio Elba. Hamburgo não possuía uma fase de filtração em seu sistema de tratamento de água, enquanto Altona já possuía um sistema mais completo, com filtração. Ao fim do surto de cólera, Altona não teve nenhum registro de morte pela doença, já Hamburgo registrou 8.000 mortes (RICHTER, 2009).

Os processos de tratamento de água para consumo humano mais utilizados atualmente podem ser classificados em três tipos (DI BERNARDO, 2008):

- Tratamento convencional ou tratamento de ciclo completo;
- Filtração direta;
- Flotação a ar dissolvido.

### **3.1.1 Estação de tratamento completo**

As ETAs de ciclo completo são caracterizadas pelo maior número de etapas de tratamento em comparação com os demais tipos de estação, bem como são os sistemas mais comumente encontrados para tratamento de água. São adequadas para águas de turbidez baixas (1 NTU) e também elevadas (1000 NTU), <sup>1</sup> (DI BERNARDO, 2009).

Usualmente este tipo de sistema de tratamento recebe águas classificadas como superficiais, isto é, originária de rios e córregos.

As etapas desse processo de tratamento podem ser sintetizadas da seguinte forma (RICHTER, 2009; DI BERNARDO, 2008; COSTA, 2011; SOUZA, 2010):

#### **a. Coagulação**

---

<sup>1</sup> Estes valores de turbidez sofrem grande variação de acordo com a época do ano.

Também conhecida como mistura rápida, na etapa de coagulação um sal tido como coagulante, é misturado à água sob agitação, ocorrendo a desestabilização das partículas coloidais presentes na água. A coagulação é possível graças a sais de ferro ou alumínio (dentre os mais utilizados encontram-se o sulfato de alumínio, cloreto férrico e o policloreto de alumínio), adicionados a água.

Nessa etapa é onde ocorre a remoção de cor e turbidez não sedimentáveis, bem como remoção de algumas bactérias e organismos patogênicos susceptíveis à coagulação.

Também nesta etapa do processo de tratamento ocorre a chamada pré-cloração, momento em que se dosa uma quantidade variável (de acordo com a qualidade da água *in natura*) de agente desinfetante e/ou oxidante, usualmente utiliza-se para isso hipoclorito de sódio ou gás cloro (ambos em meio aquoso, levam a formação de ácido hipocloroso, que efetivamente agirá como desinfetante). Outras técnicas de pré-cloração, como aplicação de gás ozônio ou dióxido de cloro, surgem como alternativa mais segura, evitando ou reduzindo, o surgimento de compostos organoclorados.

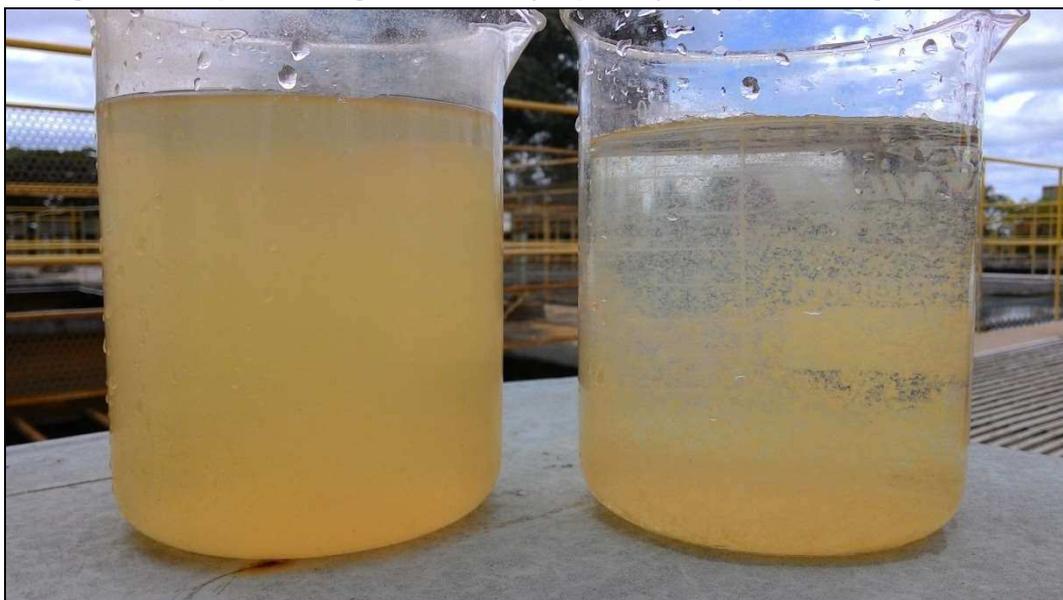
#### b. Flocculação

As partículas coaguladas produzidas na etapa de coagulação possuem pouca massa e conseqüentemente apresentarão uma dificuldade em sedimentar-se nas etapas seguintes. Sendo assim, a flocculação caracteriza-se pela fase na qual essas partículas irão se aglutinar e formar partículas de massa maior.

Esta fase diferencia-se da coagulação por ser uma etapa de velocidade menor, para que as partículas possam encontrar-se e dar origem a partículas maiores, conhecidas como flocos.

Na Figura 1, é possível visualizar o resultado do processo de flocculação, um béquer com água *in natura* ao lado de um béquer com água flocculada.

**Figura 1 - Béquero com água *in natura* (esquerda) e béquer com água floculada**

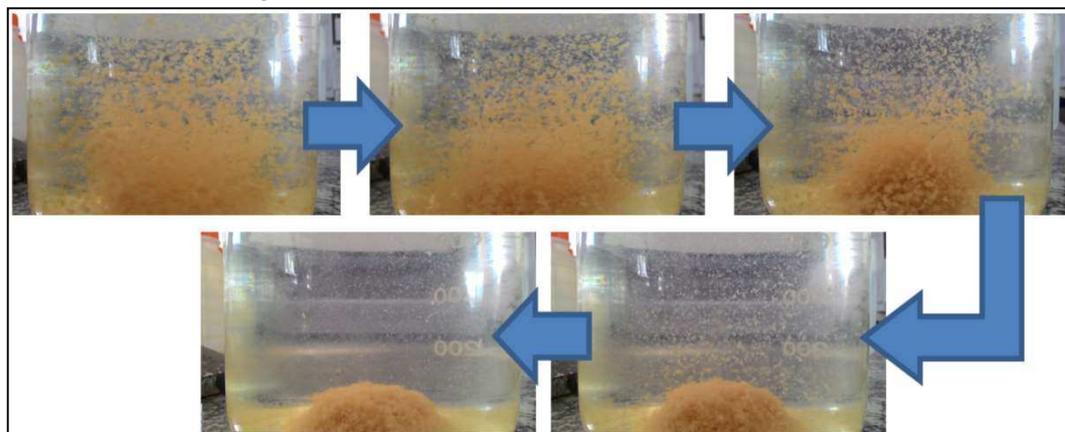


**c. Sedimentação**

Após as primeiras etapas do tratamento, os flocos permanecem misturados a água, não mais em suspensão coloidal, mas como uma mistura, à partir do processo de sedimentação, esses flocos são efetivamente separados da água por meio das forças gravitacionais. Devido sua densidade, os flocos dirigem-se ao fundo dos tanques de sedimentação, ou decantação, enquanto a água segue para a próxima etapa do tratamento.

Na Figura 2 tem-se o processo de sedimentação.

**Figura 2 - Processo de sedimentação dos flocos**



#### d. Filtração

Nesta fase, a água recebe um polimento final, tendo removidas as suas partículas mais finamente divididas, isso é, a remoção dos elementos que ainda perduraram após as etapas anteriores.

A filtração ocorre por intermédio da passagem da água por um leito de material poroso, usualmente areia, antracito ou carvão ativado granular dentre outros. O tamanho destes grãos e os poros existentes nos mesmos influenciam diretamente na remoção das partículas e no desempenho hidráulico do filtro.

Em estações de ciclo completo, onde a etapa de filtração é precedida por coágulo-floculação, os filtros trabalham de uma forma conhecida como filtração rápida, caracterizando-se por, além de uma velocidade de filtração maior, uma necessidade de lavagem do leito filtrante de maneira mais frequente, já que o material particulado permeia mais profundamente no filtro.

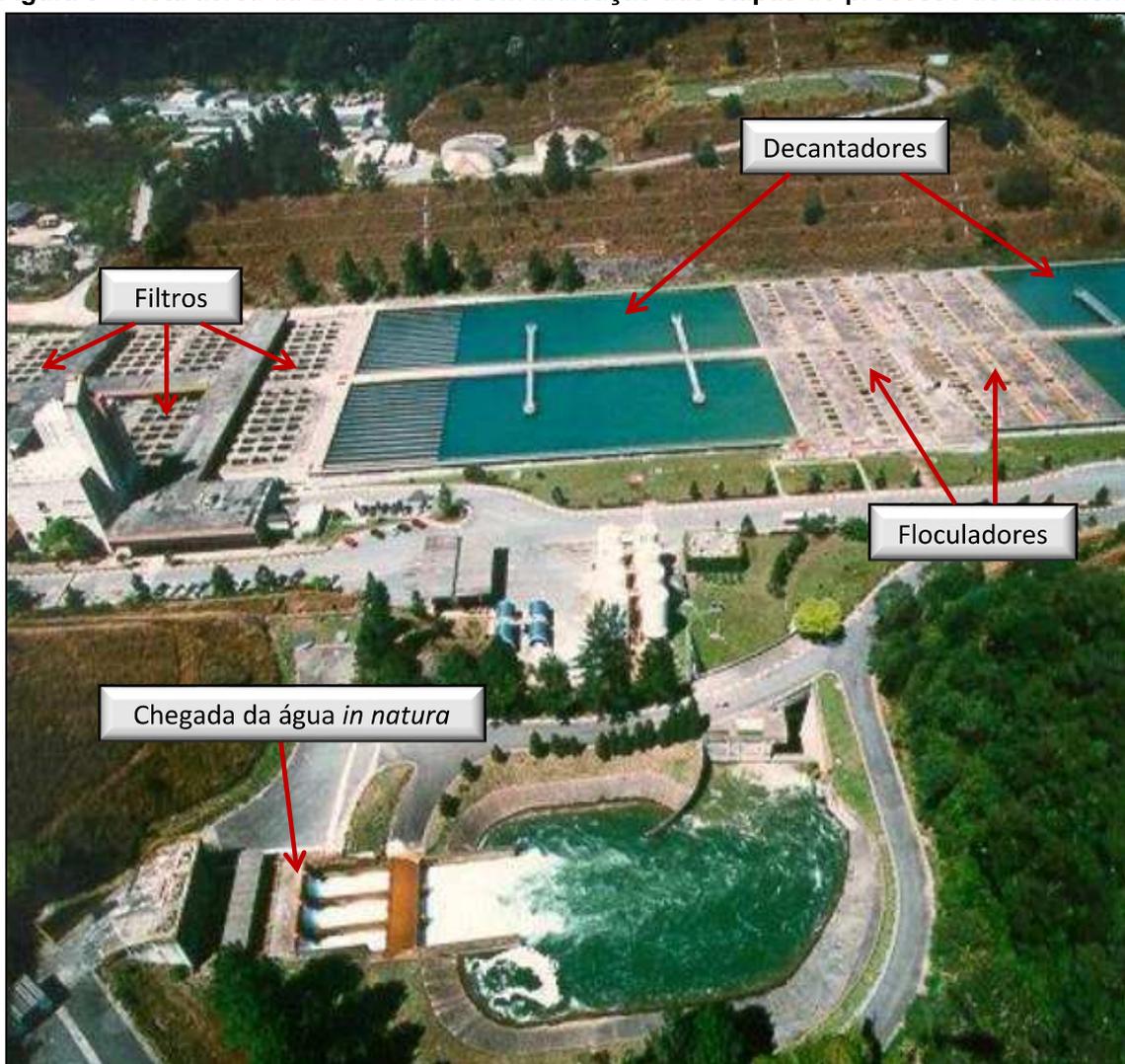
#### e. Desinfecção final e fluoretação

No processo de desinfecção final ocorre uma nova dosagem de agente desinfetante. Essa nova aplicação de produto é necessária para que se crie um residual de cloro livre na água, que garantirá a qualidade da mesma até que chegue ao seu destino final, a população. O Artigo 34º da Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde regulamenta que esse residual de cloro livre deve permanecer acima de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  durante todo o sistema de distribuição.

Na fase de fluoretação, acontece a adição de ácido fluossilícico, ou fluossilicato de sódio, à água (BELLÉ et al, 2009). Essa dosagem deve observar o estipulado pela Portaria nº 635/GM/MS, de 30 de janeiro de 1976, que prevê diferentes valores de concentração ideal de fluoreto, de acordo com a temperatura média registrada na região do sistema de abastecimento. A adição de flúor à água é necessária para combater a incidência de cáries na população.

Na Figura 3, tem-se a vista aérea da estação de tratamento de água Guaraú, localizada na região metropolitana de São Paulo. Esse sistema possui um ciclo de tratamento completo e apresenta o Sistema Cantareira como manancial provedor. Na chegada da água *in natura*, tem-se a dosagem do agente coagulante; em seguida, a água percorre até as unidades de floculação, onde ocorrerá a formação de flocos; na sequência, a água segue para os decantadores, onde ocorrerá a sedimentação dos flocos formados; e por fim, a água passa pela última etapa, a filtração.

**Figura 3 - Vista aérea da ETA Guaraú com indicação das etapas do processo de tratamento**



Fonte: Divulgação website Sabesp, 2014

### 3.1.2 Filtração direta

Em certas localidades, a água apresenta uma turbidez *in natura* reduzida (abaixo de 25 NTU). Como a concentração de partículas coloidais é menor (quando comparada com turbidez acima de 25 NTU), a etapa de mistura rápida em uma ETA convencional não será efetiva, já que haverá poucos choques entre as partículas para a formação dos flocos, sendo assim, recorre-se a filtração direta para potabilização desta água (DI BERNARDO, 2008).

Usualmente, tem-se a adição de um coagulante (como sulfato de alumínio ou cloreto férrico) em baixa concentração e posterior filtração, em filtros de areia e carvão, como na ETA convencional.

Caso a turbidez *in natura* seja ainda mais baixa – não há um consenso entre autores sobre qual turbidez pode ser considerada alta para o sistema de filtração direta, bem como para a necessidade de coagulação. De um modo geral, a filtração direta é recomendada para águas com turbidez de 20 a 30 uT e com baixa concentração de algas (PROSAB, 2003) – é possível realizar o processo de potabilização com a filtração direta sem coagulação prévia. Para isso, fazem-se necessários alguns ajustes no material filtrante, como na quantidade de material e no tamanho de poros. Usualmente, o processo de filtração direta sem coágulo-floculação é realizado de forma lenta (RICHTER, 2009).

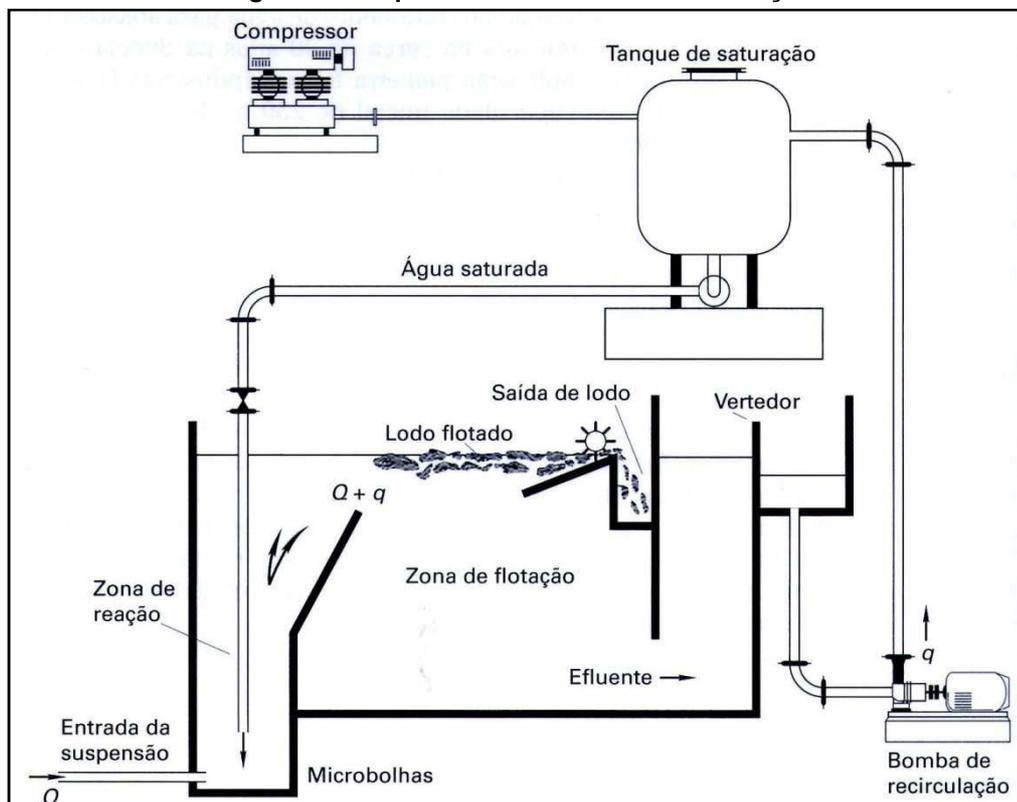
### 3.1.3 Flotação

O processo de flotação difere-se do processo completo essencialmente pela forma de remoção dos flocos produzidos na etapa de floculação. Ao invés de utilizar decantadores, nos quais os flocos sedimentam-se no fundo do tanque por serem mais densos que a água, na flotação esses flocos recebem a adesão de microbolhas em sua superfície, fazendo com que sua densidade caia e conseqüentemente flutuem (flotem) em direção a saída de lodo localizada na superfície da água, ao final da zona de flotação (RICHTER, 2009).

Na Figura 4 é possível notar o esquema de funcionamento do sistema de flotação. Como dito anteriormente, no tanque de decantação, todo o resíduo gerado se deposita no fundo do decantador, enquanto a água é coletada na parte superior.

Já na zona de flotação, as saídas de lodo e flocos se invertem: os flocos são coletados na parte superior, enquanto a água é coletada na parte inferior do tanque.

**Figura 4 - Esquema de um sistema de flotação**



Fonte: RICHTER, C. A.

### 3.2 LODO DE ETA

Os sistemas de saneamento básico são responsáveis por uma melhoria significativa na qualidade de vida da população, principalmente nos grandes conglomerados populacionais. Entretanto, como toda atividade de transformação de materiais, o tratamento de água tem seu impacto ambiental. Além das consequências da retirada de água de rios e córregos, ou lençóis freáticos, tem-se a geração de um resíduo sólido conhecido como lodo de ETA (RICHTER, 2009).

Uma ETA, com média de tratamento de 1.000.000 m<sup>3</sup> água/mês, pode gerar cerca de 100.000 kg de lodo (SOUZA, 2010), dependendo das características de sua

água *in natura*. Uma quantidade notória de material com o potencial de ser utilizado para fins mais nobres do que o simples descarte. Encontrar formas de reuso para o lodo de ETA mostra-se uma condição benéfica para assegurar um melhor aproveitamento dos recursos naturais.

A preocupação com o descarte correto é inerente a todo material tido como resíduo e atualmente os destinos mais frequentes para o lodo gerado no tratamento de água tem sido o descarte em aterros sanitários ou o despejo diretamente nos corpos d'água, o que vai de encontro a legislação vigente (GUERRA et al, 2005).

Por apresentar uma quantidade de água significativa, acima de 90%, é necessária a secagem do lodo antes que o mesmo possa ser devidamente depositado. A seguir descreve-se as principais formas de secagem deste material (COSTA, 2011; FONTANA, 2004; PROSAB, 2011).

✓ Disposição em leito de secagem/drenagem

A disposição em leito de secagem é o processo mais simples de eliminação da água presente no lodo de ETA. Consiste em depositar o lodo descarregado dos tanques de decantação em grandes tanques de secagem. A água livre, em excesso, é extraída pela drenagem do leito do tanque de secagem e a água intersticial, permeada nos flocos, é vaporizada pelo ambiente. Usualmente rasos, para aumentar a área superficial do lodo exposto ao sol, esses tanques abrigam o lodo até que o material esteja totalmente seco, o que dependerá diretamente das condições climáticas da região. Após a secagem, o material é retirado e já pode ser encaminhado para seu destino final.

Esse tipo de processo pode ser realizado totalmente ao natural (secagem ao sol) ou pode-se instalar uma bomba de vácuo sob o tanque, de modo a acelerar a drenagem de água.

✓ Secagem por filtros prensa

Este processo tem como principal vantagem, a rapidez em relação ao processo por leito de secagem. Contudo, apresenta um consumo de energia significativamente maior. Basicamente, o lodo é comprimido contra uma membrana semipermeável, que permite a passagem da água, enquanto mantém no interior de suas camadas, ou superfície destas, a chamada “torta”, lodo de ETA com alto teor de sólidos: entre 30 e 40%.

Os filtros prensa podem funcionar de três formas: 1. *Filtro-prensa*: neste processo, o lodo é depositado entre placas, câmaras, envolvidas por uma manta filtrante. Uma pressão é aplicada sobre essas mantas, fazendo com que a água seja removida, restando apenas a torta no interior da câmara. 2. *Filtro-prensa de correia (esteira)*: como o nome indica, o lodo é depositado em uma esteira e em seguida, é comprimido por uma segunda, fazendo com que a água seja drenada pela manta da esteira. 3. *Filtro à vácuo*: neste tipo de filtragem, um tambor, similar a um rolo compressor, é submetido a uma pressão negativa em seu interior fazendo com que a água presente no lodo localizado na sua superfície seja drenada.

#### ✓ Centrifugação

Processo já conhecido de separação sólido-líquido, o lodo de ETA é submetido à rotação em um tanque cilíndrico e separa-se da água por meio da força centrífuga.

### 3.3 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA

O lodo de ETA é composto basicamente dos mesmos componentes presentes no solo localizado ao longo do leito do rio, do qual a água foi retirada, e de subprodutos do processo de tratamento da água, isto é, resíduos orgânicos, como bactérias sedimentadas pelo processo de floculação e ácidos húmicos e fúlvicos, e inorgânicos, como metais oxidados (RAMOS, 2001).

Por ter a sua composição diretamente ligada aos materiais encontrados em suspensão na água do manancial utilizado, as características do lodo de ETA podem variar de acordo com a época do ano. Em períodos de cheia, a água arrasta uma grande quantidade de sedimentos para o rio, que aumentam a concentração de partículas orgânicas e também minerais, levando a um aumento de dosagem de produtos químicos durante o tratamento. Isso acarreta em uma alteração nas características do lodo comparando-se com períodos em que o rio encontra-se com o leito mais baixo (PEREIRA, 2006).

Qualquer despejo industrial nas águas dos mananciais, também pode alterar sua qualidade e por consequência as características do lodo.

O tempo em que o lodo de ETA permanece sedimentado nos decantadores também altera suas propriedades (CHAO, 2006). De tempos em tempos torna-se necessária a limpeza dos tanques de decantação da ETA. Esta limpeza pode ocorrer no intervalo de dias, semanas ou até meses. A diferença no tempo de retenção do lodo nos decantadores também influenciará em suas características. Exemplo, um tempo menor entre as lavagens do tanque de decantação resulta em um resíduo com menor quantidade de bactérias em decomposição; em decantadores com coleta automatizada de lodo, este resíduo apresentará um percentual de umidade muito maior.

Como pode ser observado na Tabela 1, as características de cada lodo podem apresentar variações muito grandes. Isso se deve, além da origem/qualidade do manancial, como dito anteriormente, a forma de operação de cada ETA. Na ETA de Araraquara, os decantadores são limpos três vezes ao dia e o lodo não permanece muito tempo sedimentado. Por outro lado, nas ETAs de São Carlos e Rio Claro, a limpeza dos decantadores é realizada a cada três meses, ou conforme necessário, de acordo com as características apresentadas pela água do manancial, isso eleva o número de sólidos totais, bem como a concentração de metais. Além disso, as ETAs de Rio Claro e Araraquara utilizam cloreto férrico como coagulante, enquanto a ETA São Carlos utiliza sulfato de alumínio (SOUZA, 2010).

Tabela 1 - Características físico-químicas de três diferentes ETAs

Propriedades e características físico-químicas	Lodos da Estação de Tratamento de Água		
	Araraquara	Rio Claro	São Carlos
Concentração de sólido em %	0,14	5,49	4,68
pH	8,93	7,35	7,2
Cor (uC)	10.650	-	-
Turbidez (uT)	924	-	-
DQO (mg/L)	140	5.450	4.800
Sólidos Totais (mg/L)	1.620	57.400	58.630
Sólidos Suspensos (mg/L)	775	15.330	26.520
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	845	42.070	32.110
Alumínio (mg/L)	2,16	30	11.100
Zinco (mg/L)	0,10	48,53	4,25
Chumbo (mg/L)	0,00	1,06	1,60
Cádmio (mg/L)	0,00	0,27	0,02
Níquel (mg/L)	0,00	1,16	1,80
Ferro (mg/L)	2,14	4.200	5.000
Manganês (mg/L)	3,33	30	60,00
Cobre (mg/L)	1,70	0,91	2,06
Cromo (mg/L)	0,19	0,86	1,58

Fonte: CORDEIRO, 2002 (apud SOUZA, 2010)

### 3.4 ALTERNATIVAS PARA USO DO LODO DE ETA

Após o processo de secagem, o lodo já pode ser removido com maior facilidade. Usualmente esse descarte é realizado em aterros sanitários (PEREIRA, 2011), entretanto, hoje em dia já é possível encontrar trabalhos que buscam alternativas para uso do lodo de ETA (AHMAD et al, 2016).

Segundo Chao (2006), o lodo de ETA apresenta um bom potencial como adsorvente de fósforo presente em estações de tratamento de esgoto. Chao aborda diversas variáveis no processo de adsorção, como: tempo de permanência do lodo da ETA nos decantadores, presença de polímero auxiliares de floculação, pH, tempo de contato entre lodo de ETA e o fósforo, presença de materiais orgânicos no lodo e

quantidade de lodo de ETA dosado na ETE. O trabalho também verificou que para determinados parâmetros experimentais, a remoção de fósforo pode chegar a 100%. Em contrapartida, em algumas condições, essa adsorção pode cair drasticamente, 15%. Variáveis como tempo de contato entre o lodo de ETA e o fósforo, tempo de permanência do lodo nos decantadores da ETA e presença de polímeros auxiliares de floculação provenientes do tratamento da água mostraram-se ser os principais parâmetros responsáveis pela queda ou aumento no rendimento do processo de adsorção.

A viabilidade de utilização do lodo de ETA com areia como agregado miúdo em concreto para reposição de calçadas foi avaliado por Costa (2011). Para tanto, utilizou-se o resíduo sólido da ETA de Mirassol, estação onde o lodo não recebia o devido descarte, sendo lançado *in natura* em um córrego próximo. Não houve perda significativa de resistência a compressão axial e os corpos de prova, mesmo aqueles com teores de 20% de lodo em relação a massa de areia, apresentaram resistência superior a 15 MPa (acima do recomendado para calçadas – 10 MPa). Para os ensaios de tração, houve uma perda de quase 50% da resistência do concreto no corpo de prova com relação 20% lodo:areia. Sendo assim, concluiu-se como viável o uso do lodo de ETA na reposição de calçamentos, tendo como ideal, uma proporção lodo:areia de até 10%, sem perda significativa na resistência do material.

O uso do lodo de ETA, juntamente com serragem, também foi testado como agregado graúdo em concreto por Souza (2010). Primeiramente, realizou-se a mistura de lodo de ETA com serragem (residual de madeiras) e água para a composição de esferas de 14 mm de diâmetro do compósito. A partir de então, foi feita uma massa de concreto substituindo-se a brita pelas esferas do compósito lodo-serragem, sendo a proporção 1 : 2,5 : 0,67 : 0,6 (cimento:areia:compósito:água), sem presença de outros aditivos, a que apresentou melhores características para manuseio e resistência a compressão axial dentre as amostras de concreto com compósito. Em relação ao concreto padrão, houve redução de algumas propriedades como resistência a compressão e deterioração por abrasão. Apesar disso, este concreto compósito poderia ser utilizado para produção de placas e blocos de vedação.

Em trabalho mais recente, realizado por Gastaldini et al (2015), reporta-se o uso do lodo calcinado como substituto de cimento Portland em concreto. A substituição realizada variou entre 5 e 30%, sendo possível alcançar os mesmos valores de resistência do concreto 100% produzido com cimento Portland.

O emprego do lodo de ETA em massa cerâmica para fabricação de tijolos e outros produtos cerâmicos tem sido mais largamente estudado. Teixeira et al (2006), avaliaram a utilização do lodo em tijolos por intermédio de variantes como proporção lodo-barro, tempo de permanência do tijolo composto no forno e origem do lodo (de coagulante de alumínio e coagulante férrico). Como esperado, as propriedades de resistência do tijolo foram reduzidas com a adição do lodo, porém, dependendo das variáveis, foi possível manter as características do tijolo dentro das especificações técnicas. Também concluiu-se que os tijolos produzidos com lodo proveniente de ETAs que utilizam cloreto férrico como coagulante apresentaram melhor resistência comparando-se com o lodo resultante de coagulação com sulfato de alumínio. Outros trabalhos também são reportados na literatura com resultados também positivos, como Benlalla et al (2015), que utilizou-se o lodo gerado na estação de tratamento de água de Bouregreg (Marrocos) e Kizinievic et al (2013) reporta o uso de lodo como aditivo em produtos cerâmicos, conferindo uma pigmentação natural ao produto devido a alta concentração de  $Fe_2O_3$  nas amostras utilizadas.

Outros trabalhos reportam desde processos de recuperação do sulfato de alumínio presente no lodo para reuso em remoção de fósforo em estações de tratamento de esgoto (GONÇALVES, 1999; FREITAS, 2005) a procedimentos de remoção de constituintes específicos do lodo, como silício e ferro, para fabricação de compósitos de óxidos de ferro com óxidos de silício (MENG et al, 2016), e do alumínio, para posterior uso do lodo livre de alumínio em lavragem de solos (OKUDA et al, 2014; CHERIFI et al, 2016).

### 3.5 FLUORETO

Comumente encontrado de forma natural em amostras de águas subterrâneas (poços), o fluoreto é tido como contaminante pela Organização Mundial de Saúde (OMS), podendo causar problemas de saúde a seus usuários, dependendo de sua concentração no corpo hídrico (LI et al, 2014; BROWNE et al, 2005).

Contudo, a presença do fluoreto também pode ser benéfica. De acordo com a Portaria 635/GM/MS, de janeiro de 1976, ratificada pela Portaria 2914/11 também do Ministério da Saúde, existe uma concentração ideal de fluoreto em águas de abastecimento público, que varia conforme a temperatura média da região (vide Tabela 2). No estado de São Paulo, essa concentração deve estar entre 0,6 e 0,8 mg.L<sup>-1</sup>, sendo necessária para a prevenção de cáries na população, principalmente crianças.

**Tabela 2 - Limites recomendados de fluoreto em amostras de água**

Médias das temperaturas máximas diárias do ar (°C)	Limites recomendados para concentração do íon fluoreto (mg/L)		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 – 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 – 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 – 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 – 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 – 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 – 32,5	0,6	0,8	0,6

Fonte: FUNASA, 2012

Ainda de acordo com a Portaria 2914/11-MS, o valor máximo permitido (VMP) para concentração do íon fluoreto é 1,5 mg.L<sup>-1</sup>, qualquer ingestão acima disto pode acarretar em problemas de saúde. À partir deste VMP, o fluoreto passa a ser considerado um contaminante que necessita de atenção especial e tratamento prévio adequado antes que a água possa ser destinada ao usuário de abastecimento público. Irigoyen-Camacho et al (2016) reporta que 1/3 das crianças expostas a águas com concentração de 1,60 mg F<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup> apresentam quadro de fluorose dentária moderada ou

severa. Já aquelas expostas a concentrações ideais ( $0,70 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ) apresentam baixa incidência de fluorose.

O fluoreto é absorvido pelo corpo por meio da região gastrointestinal e posteriormente segue para ser depositado nos tecidos mineralizados – dentes e ossos. O fluoreto excedente, não absorvido pelo corpo, é excretado pela urina (IANO, 2012).

Entretanto, quando a quantidade de fluoreto ingerida pelo indivíduo, de forma crônica ou aguda, se torna excessiva, o corpo não realiza a completa excreção e o íon tende a se acumular no organismo causando uma doença conhecida como fluorose, podendo ser classificada como fluorose esquelética ou dentária (YIN et al, 2015).

Essa concentração de flúor acima do recomendado (maior que  $1,5 \text{ mg F}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ) é comum em alguns países, como Índia, China, Tanzânia, México, Argentina e África do Sul, dentre outros (AMINI et al, 2008). Além disso, a falta de saneamento básico leva algumas comunidades a consumirem águas subterrâneas contaminadas, levando os habitantes a apresentarem problemas dentais e até ósseos, dependendo da concentração ingerida (LEVIN et al, 2016).

No Brasil, a incidência desses casos é menor, se atendo basicamente a ocorrências de fluorose dentária (FRAZÃO, 2011; CURY et al, 2003), conforme ilustrado pela Figura 5.

**Figura 5 - Dentição com fluorose dentária**

Fonte: FRAZÃO et al, 2011

Devido a baixa diferença entre a concentração ideal ( $0,70 \text{ mg F}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e a concentração excessiva ( $1,5 \text{ mg F}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a fluoretação é um assunto abordado por pesquisas muitas vezes discordantes. Riscos de enfraquecimento dos ossos em indivíduos expostos a longo prazo, mesmo que abaixo do limite de  $1,5 \text{ mg F}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ , aumento de radicais livres ocasionando quadros de estresse oxidativo e alterações nos sistemas imunológico, reprodutivo e digestivo, foram investigados por alguns trabalhos. Nenhum destes apresentou evidências de maior ocorrência destes problemas em regiões com fluoretação da água (HARRISON, 2005; BARBIER et al, 2010; HILLIER et al, 2000; MITTAL et al, 2006; CHOUHAN, 2008).

Alguns Estados norte-americanos, por exemplo, não realizam mais a fluoretação de suas águas. Países como França, Alemanha e Japão, não possuem adição de flúor em sistemas de abastecimento público. Em estudo sobre a saúde dental alemã e japonesa, Nomura (2008) sugere que os bons índices alcançados de saúde dental se devem a uma “alta experiência de fluoretação”, “escovação diária com dentífricos fluoretados” e “o grande ‘market share’ de dentífricos fluoretados”.

Outros países, como Canadá, permitem que cada território avalie a necessidade ou não, de fluoretação da água, embora haja trabalhos em regiões canadenses que concluem pela vantagem desta prática (RABB-WAYTOWICH, 2009). Ademais, outros trabalhos recentes reforçam os benefícios da fluoretação, tanto do

ponto de vista econômico – cada dólar utilizado em fluoretação economiza cerca de quarenta dólares em saúde dental (BROUSSELLE, 2016; RAN, 2016), quanto do ponto de vista da saúde pública – com a redução da incidência de cáries (CROCOMBE, 2015).

No Brasil, como citado anteriormente, o padrão de fluoretação é regulamentado pela Portaria 635/GM/MS de 1976 e pela Portaria 2914/11, ambas do Ministério da Saúde, sendo adotadas para todo território nacional.

Graças a grande disponibilidade hídrica presente em nosso país, quando se tem um poço com altos níveis de fluoreto para abastecimento público, a ação mais comum é a perfuração de um segundo poço, a fim de que a mistura da água destas duas fontes, possa diluir a concentração de fluoreto e, conseqüentemente, permitir uma água final de acordo com o padrão de potabilidade.

Caso a concentração permaneça acima dos limites estabelecidos, esses poços são geralmente lacrados e passa-se a utilizar uma fonte alternativa de água, subterrânea ou superficial, para o abastecimento da região.

No entanto, quando se tem em uma determinada área vários poços com concentração elevada de fluoreto, acima da permitida, é necessário que se busque processos para remoção deste íon.

### **3.5.1 Formas de remoção de fluoreto**

Em qualquer área da atividade industrial é comum encontrar certos obstáculos que dificultam a realização de um determinado processo. Por vezes falta tecnologia para que certas dificuldades sejam transpassadas.

No caso das contaminações por fluoreto, muitos materiais já foram estudados e alguns apresentaram ótima remoção deste contaminante, tais como processos por membranas filtrantes e alumina (BHATNAGAR et al, 2011). Porém, o alto custo monetário (instalação, operação e manutenção) dessas tecnologias, acaba inviabilizando sua adoção em sistemas de abastecimento público (BERENHAUSER, 2001).

### ➤ Alumina

Uma forma de remoção de fluoreto amplamente difundida e, por extensão, abordada em inúmeros trabalhos (ALCHERA, et al, 1987; MOHAPATRA et al, 2009; GONG et al, 2012; BHATNAGAR et al, 2011; CHARBEL, 1990; GEORGE, 2010; AYOUB et al, 2008) é a alumina. Inclusive tendo uso também como adsorvente de outros íons, como arsênio (GILES et al, 2011).

A adsorção de fluoreto e síntese de cinco diferentes tipos de aluminas foi investigada por Gong et al (2012), cada variação de alumina foi preparada em diferentes temperaturas de ativação e pH. Comparou-se também, o rendimento destes cinco tipos de alumina com hidróxido de alumínio e óxido de alumínio já utilizados comercialmente para este tipo de adsorção. Propondo-se inclusive, possível mecanismo de adsorção e competição com outros íons, como cloretos e hidroxilas. O trabalho avaliou ainda, a interferência de alguns parâmetros no processo de adsorção, como pH, tempo de contato e temperatura. Concluiu-se que utilizando apenas 0,4 g de alumina em um litro de solução  $10 \text{ mg F}^- \cdot \text{L}^{-1}$  e pH  $6,0 \pm 0,2$ , foi possível remover mais de 90% do fluoreto em aproximadamente uma hora de contato.

De acordo com Sujana et al (1998), o efluente gerado em indústrias de mineração de bauxita (alumínio) também apresenta boa adsorção de fluoretos. O trabalho realizado comparou diferentes curvas de adsorção, em função de tempo de contato, temperatura, pH, e concentração de adsorvente e adsorbato. O efluente apresentava 47% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e obteve melhor rendimento de remoção em pH 6, removendo acima de  $5 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de efluente.

Um nanocompósito produzido com dióxido de manganês e alumina mesoporosa, foi sintetizado por Xu et al (2016) e também apresentou boa capacidade adsortiva, mesmo trabalhando em um intervalo de pH acima de 7, onde a alumina possui um rendimento menor.

Sun et al (2016) reporta a síntese de um compósito de  $(\text{AlO})\text{OH}$  (boemita) com óxido de grafeno reduzido (rGO) para remoção de fluoreto. A presença de rGO permite um empacotamento uniforme das nanofolhas de boemita, atingindo uma área superficial de  $513 \text{ m}^2/\text{g}$ . A capacidade máxima de adsorção do compósito chegou a

118,7 mg.g<sup>-1</sup>, um dos melhores valores alcançados por adsorventes a base de óxidos de alumínio.

O processo de sol-gel foi utilizado para produção de derivados de alumina ativada revestidos com óxido de cálcio e óxido de manganês por Camacho et al (2010). O rendimento da adsorção foi de 96,23 mg.g<sup>-1</sup> em solução de fluoreto com concentração de 432 mg.L<sup>-1</sup>. Em soluções com menor concentração de fluoreto, 0,99 mg.L<sup>-1</sup>, a adsorção máxima foi significativamente menor: 0,99 mg.g<sup>-1</sup>, devido a baixa difusão intrapartícula do fluoreto em soluções de baixa concentração deste íon.

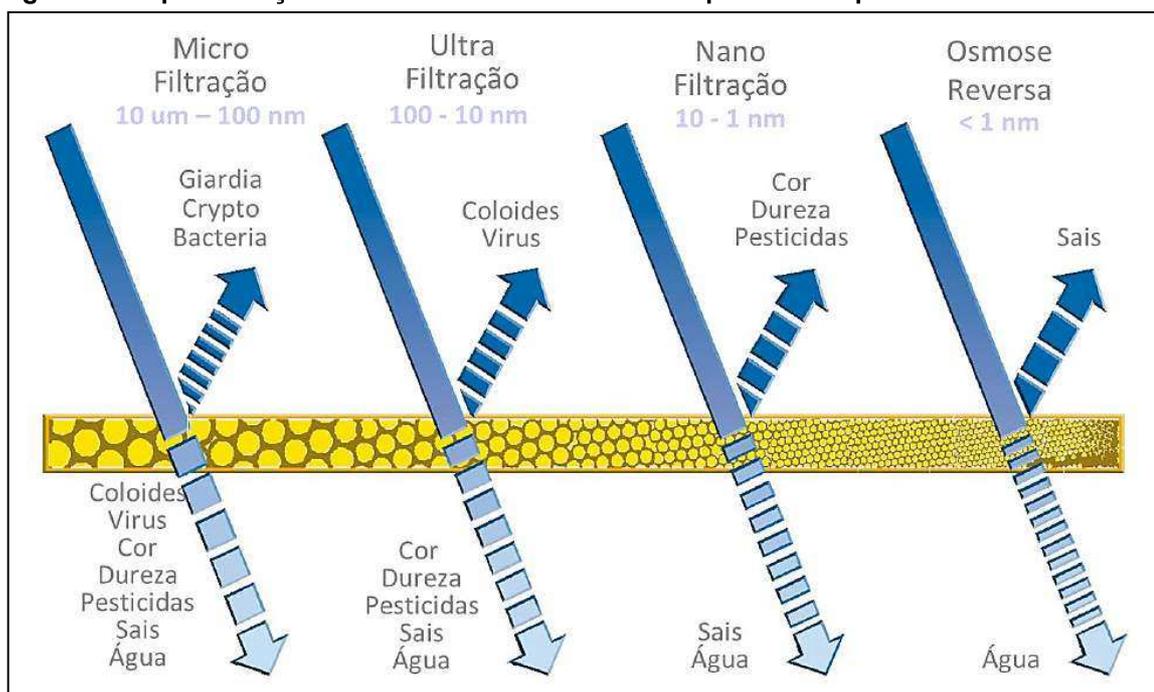
Apesar de bons resultados de remoção, os adsorventes baseados em alumina possuem um custo elevado de operação. A cada saturação do meio filtrante com íons fluoreto, é necessária a realização de lavagem alcalina da alumina para que se retire o fluoreto adsorvido e, em seguida, uma lavagem ácida para reativação do meio filtrante. A dessorção faz-se necessária para que se possam realizar outros ciclos de adsorção. O consumo de ácidos e bases para a lavagem encarece esse tipo de processo, além de gerar novo passivo ambiental que necessitará da devida neutralização e disposição.

#### ➤ Membranas filtrantes

As membranas filtrantes já são vastamente conhecidas e utilizadas na purificação de água, esgoto e efluentes industriais (MOHAPATRA et al, 2009). Tendo inclusive um uso de destaque em países com pouca disponibilidade de água doce, visto que possuem uma alta retenção, não apenas de íons, como também de coloides, vírus e bactérias, conforme Figura 6.

Sendo assim, sistemas de nanofiltração e osmose reversa podem desempenhar com êxito a função de reter íons fluoreto (BERENHAUSER, 2001).

**Figura 6 - Representação de contaminantes removidos para cada tipo de membrana filtrante**



Fonte: Pentair X-Flow, 2014

Novamente, o principal contraponto a processos de membranas filtrantes fica a cargo dos elevados custos de instalação e operação, principalmente quando se fala em tratamento via osmose reversa. Os custos de energia, para alimentar a pressão de filtração e lavagem das membranas, aliados a uma taxa mais baixa de filtração (comparando a sistemas de filtragem comum – carvão/areia), gera um baixo custo-benefício ao sistema. Ou seja, este tipo de sistema se mostra ideal para certas purificações, mas extremamente oneroso para comunidades que necessitem apenas da remoção do fluoreto (MEENAKSHI et al, 2006).

#### ➤ Outros métodos

Na literatura especializada é possível localizar diversos outros processos para remoção de fluoreto:

Deionização capacitiva (TANG et al, 2015), mistura de óxidos de zircônio e ferro foi empregado nesse tipo de remoção por Dou et al (2011), madeira carbonizada impregnada em solução de sais de ferro e alumínio (BRUNSON et al, 2016), compósito granular cerâmico com barro de Kanuma (geomineral vulcânico da região

do Japão), amido, zeolita e sulfato de ferro (CHEN et al, 2010), processo de eletrodeionização (GAHLOT et al, 2015), eletrocoagulação via eletrodos de Fe e Al (GOVINDAN et al, 2015), adsorção por hidróxidos duplo lamelares MgAl–CO<sub>3</sub> (Lv et al, 2006), adsorção por quitosana e outros materiais derivados desta (MIRETZKY et al, 2011), precipitação via calcita (PADHI et al, 2015), amostras de madeira impregnadas com cálcio e carbonizadas (TCHOMGUI-KAMGA et al, 2010), folhas de limoeiro quimicamente tratadas (TOMAR et al, 2014), dentre outros.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 COLETA DO LODO DE ETA

A ETA Tatuí, localizada na cidade de Tatuí, interior de São Paulo, foi escolhida para coleta das amostras do lodo pela sua proximidade com locais de poços com alta concentração de fluoreto – Capela do Alto e Cesário Lange – e pela grande quantidade de resíduo sólido gerado mensalmente.

A coleta do lodo utilizado foi realizada durante a lavagem de decantador (Figura 7). Após o descarte da água, o lodo foi coletado manualmente, a 50 cm do fundo do decantador. Devido à grande complexidade do material, optou-se por realizar apenas uma coleta de lodo, visto que amostras coletadas em períodos diferentes teriam características díspares, podendo alterar os resultados obtidos nos experimentos de adsorção.

**Figura 7 - Imagens do decantador da ETA Tatuí sendo esgotado para lavagem**





Devido à grande quantidade de água presente na amostra, primeiramente secou-se o lodo de ETA sob a luz solar por três dias. Após este tempo, o material foi levado para secagem em estufa a 105 °C, até que toda a umidade fosse removida.

O lodo de ETA seco foi então macerado para que o processo adsorptivo fosse otimizado, visto que em particulados menores, aumenta-se a área superficial da amostra. Na Figura 8, tem-se amostras do lodo seco antes e após processo de maceração.

**Figura 8 - Amostras de lodo de ETA *in natura* pré (à esquerda) e pós (à direita) maceração**



## 4.2 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA

As metodologias aplicadas para caracterização do lodo de ETA foram escolhidas de modo que fosse possível compreender o processo de formação do lodo, com seus constituintes advindos dos corpos d'água (materiais húmicos e argilominerais) e subprodutos do tratamento da água (como alumínio, ferro e outros metais oxidados) (BITTENCOURT et al, 2012; CHAO, 2006).

### 4.2.1 Parâmetros físico-químicos e análise de macro e micro nutrientes do lodo de ETA *in natura*

Seguem na Tabela 3, métodos utilizados para caracterização do lodo de ETA. Os procedimentos utilizados seguiram as normas descritas pela US Environmental Protection Agency.

Tabela 3 - Técnicas e metodologias utilizadas para caracterização do lodo de ETA

Parâmetro	Limite de quantificação	Metodologia
pH (em água 1:10)	-	Eletrométrico EPA 9045 D
Umidade (a 65 °C)	0,05 g.100 g <sup>-1</sup>	Gravimetria / SMEWW 2540 G / POP PA 58
Sólidos totais	0,05 g.100 g <sup>-1</sup>	
Sólidos voláteis	0,05 g.100 g <sup>-1</sup>	
Carbono orgânico	0,05 g.100 g <sup>-1</sup>	Combustão catalítica / POP PA 182
Nitrogênio Kjeldahl	1,0 µg.g <sup>-1</sup>	Potenciométrico / POP PA 113
Nitrogênio amoniacal	0,5 µg.g <sup>-1</sup>	
Alumínio	1,0 µg.g <sup>-1</sup>	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado / EPA 6010c
Boro	1,0 µg.g <sup>-1</sup>	
Cálcio	50 µg.g <sup>-1</sup>	
Ferro	1,0 µg.g <sup>-1</sup>	
Fósforo	2,0 µg.g <sup>-1</sup>	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado / EPA 6010c
Magnésio	50 µg.g <sup>-1</sup>	
Manganês	1,0 µg.g <sup>-1</sup>	
Potássio	50 µg.g <sup>-1</sup>	
Sódio	50 µg.g <sup>-1</sup>	
Nitrogênio (nitrato-nitrito)	3,6 µg.g <sup>-1</sup>	Cromatografia iônica / EPA 300.0
Enxofre	0,05 g.100 g <sup>-1</sup>	

#### 4.2.2 Teor de orgânicos presente no lodo de ETA *in natura*

A combustão do lodo em mufla foi realizada para que a amostra sem orgânicos fosse utilizada posteriormente em um ensaio de adsorção, onde se verificaria a influência do material orgânico no processo adsorptivo.

O resultado deste procedimento também foi utilizado para mensurar-se o teor de orgânicos da amostra e pode ser comparado ao resultado realizado via combustão catalítica.

Para realização do método, utilizou-se 2 g de material em cadinhos de porcelana, previamente levados a estufa em temperatura de 105 °C para eliminação de qualquer umidade residual. A queima do material foi realizada em quadruplicata, sob temperatura de 650 °C.

#### **4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do lodo de ETA *in natura***

Foram realizadas análises FTIR nas amostras de lodo *in natura* após secagem em mufla para identificação de grupos funcionais característicos de materiais húmicos e argilominerais.

As pastilhas foram feitas com KBr e as análises realizadas em um equipamento marca Nicolet IR 200, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 scans, software Ominic, e os dados foram todos tratados no software Origin Pro 8.0.

### **4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE FLUORETO EM LODO DE ETA**

As soluções padrão de fluoreto utilizadas foram feitas à partir de diluições de ácido fluossilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>). Este ácido é o principal agente de fluoretação utilizado em ETAs e por isso foi selecionado para preparo dos padrões.

Os testes foram realizados colocando-se amostras do lodo de ETA, devidamente seco, em jarros com a solução padrão de fluoreto sob agitação – 150 RPM. O equipamento utilizado foi um aparelho de jar test (teste de jarros) marca Policontrol (Figura 9).

Figura 9 - Equipamento de jarreste utilizado nos ensaios de adsorção, marca Policontrol



O período de contato adsorvato-substrato foi de ao menos uma hora em todos os testes, tempo em que a quantidade de fluoreto adsorvida usualmente passava a apresentar um patamar. Indicando que os sítios ativos atingiram o ponto de saturação total.

Após a amostra de lodo ser colocada nos jarros com a solução de fluoreto, a mistura foi mantida em agitação para melhor dispersão e aumento dos choques efetivos das partículas de lodo com o fluoreto.

Para os testes de adsorção, primeiramente foram necessários testes prévios a fim de chegar-se aos melhores parâmetros de execução do experimento, como velocidade de agitação e proporção entre lodo e solução de fluoreto.

Seguem os parâmetros utilizados no teste prévio:

- Concentração da solução de fluoreto:  $1,74 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ ;
- Quantidade de solução: 1 L;
- pH da solução: 4 (dada a interferência de íons hidroxila no rendimento da adsorção de fluoreto, optou-se por um pH ácido para a realização do primeiro experimento);
- Turbidez da solução: 0,23 NTU;

- Temperatura da solução: 21 °C;
  
- Massa de lodo de ETA utilizada: 3,4 g (devidamente seca e macerada). Em outros trabalhos da literatura (Sujana et al, 1998; Gong et al, 2012), variou-se a quantidade de adsorvente entre 1 e 3 g. Sendo assim, optou-se por trabalhar com uma massa de lodo de ETA *in natura* maior, visto que a matriz utilizada neste trabalho apresenta uma quantidade mais significativa de interferentes.

O equipamento utilizado para leitura da concentração de fluoreto em todos os ensaios de adsorção foi um medidor de duplo canal Dual Star, marca Thermo Orion, com eletrodo de íon seletivo para fluoretos marca Analyzer.

#### **4.3.1 Influência do pH inicial nos ensaios de adsorção**

A partir dos pré-testes padronizou-se os experimentos seguintes em:

- 1 L de solução padrão de fluoreto – 2 mg F<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>;
- Concentração próxima a 2 mg F<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>;
- 5 g de lodo de ETA *in natura*.

A concentração de fluoreto escolhida, 2 mg.L<sup>-1</sup>, deve-se a proximidade com a concentração encontrada no poço do Iperozinho, que será utilizado nos testes posteriormente.

Para os ensaios em diferentes valores de pH, optou-se por uma quantidade maior de lodo de ETA *in natura*, a fim de aumentar-se os sítios ativos de alumínio e favorecer o processo adsortivo.

A Tabela 4 mostra os dados iniciais dos experimentos realizados em diferentes condições de pH.

Tabela 4 - Dados dos ensaios de adsorção em diferentes pH

DADOS DOS ENSAIOS							
	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
Concentração de F <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	2,02	1,73	1,70	1,71	1,88	1,92	1,86
Turbidez (NTU)	0,31	0,39	0,35	0,40	0,38	0,38	0,35
Temperatura (°C)	25	21	19	22	19	25	26
Massa de lodo de ETA utilizada (g)	4,99	5,02	4,99	5,04	5,00	4,97	4,85

#### 4.3.2 Influência da matéria orgânica nos ensaios de adsorção

Os parâmetros utilizados no ensaio de adsorção utilizando-se lodo de ETA sem orgânicos foram:

- Concentração de fluoreto da solução: 2,6 mg.L<sup>-1</sup>;
- pH da solução: 6;
- Turbidez: 0,16 NTU;
- Temperatura: 22 °C;
- Quantidade de amostra de água: 1.000 mL.
  
- Massa de lodo de ETA sem orgânicos: 1,6 g.

#### 4.3.3 Adsorção em amostra de água *in natura* de poço (Iperozinho)

➤ Características da água *in natura* do poço Iperozinho

A caracterização da água *in natura* do poço Iperozinho foi realizada por meio do levantamento das análises realizadas pela Sabesp, responsável pelo tratamento da água da cidade de Capela do Alto, estado de São Paulo.

Os dados fornecidos foram solicitados ao Laboratório de Controle Sanitário da Superintendência, conforme autorização da gerência da Divisão Tatuí, responsável pelo sistema de abastecimento de Capela do Alto. Esses dados fazem parte dos laudos semestrais emitidos pela Sabesp, de acordo com a frequência exigida pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde. A Tabela 5 apresenta os métodos utilizados para estas análises, de acordo com o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (SMEWW).

**Tabela 5 - Técnica e referências dos métodos utilizados para caracterização da água do poço Iperozinho**

Parâmetro	Limite de quantificação	Técnica / referência do método
Alumínio	0,05 mg.L <sup>-1</sup>	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado / SMEWW – 3120 B
Ferro	0,05 mg.L <sup>-1</sup>	
Manganês	0,05 mg.L <sup>-1</sup>	
Sódio	1,0 mg.L <sup>-1</sup>	
Nitrato	0,09 mg.L <sup>-1</sup>	Espectrometria Ultra Violeta / SMEWW – 4500-NO <sub>3</sub> B
Nitrito	0,009 mg.L <sup>-1</sup>	Colorimétrico / SMEWW – 4500-NO <sub>2</sub> B
Cloreto	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	Argentométrico / SMEWW – 4500-Cl- B
Dureza total	1,0 mg.L <sup>-1</sup>	Titulometria / SMEWW – 2340 C
Alcalinidade total	1,0 mg.L <sup>-1</sup>	Titulometria / SMEWW – 2320 B
Sulfato	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	Turbidimétrico / SMEWW – 4500-SO <sub>4</sub> E

➤ Ensaio de adsorção de fluoreto na água *in natura* do poço Iperozinho

O experimento de adsorção em água *in natura* foi realizado em uma amostra do poço Iperozinho, localizado na cidade de Capela do Alto. Não foi realizado qualquer tipo de tratamento prévio da amostra.

Assim, como nos ensaios anteriores (item 4.3), este experimento foi realizado colocando-se a amostra do lodo de ETA *in natura*, devidamente seco e pesado, em jarros com a solução padrão de fluoreto sob agitação – 150 RPM. Para tanto, utilizou-se o mesmo equipamento de jar test dos experimentos anteriores (Figura 9).

A seguir tem-se os demais parâmetros utilizados neste ensaio, bem como características da água do poço utilizada.

- Concentração de fluoreto da amostra de água *in natura*: 2,90 mg.L<sup>-1</sup>;
- pH da água: 8,3 (pH se manteve o mesmo antes e após o ensaio);
- Turbidez: 0,53 NTU;
- Temperatura: 26 °C;
- Quantidade de amostra de água: 1 L;
- Tempo de agitação: 90 min;
- Velocidade de agitação: 150 RPM;
- Massa de lodo de ETA: 5,11 g.

#### **4.3.4 Análise de alumínio (amostras de água pós-adsorção)**

Após os testes de adsorção, as amostras utilizadas nos ensaios passaram por uma filtração simples (papel filtro qualitativo – 44 µm) para remoção do particulado do lodo de ETA e o filtrado foi submetido a uma análise de alumínio. A fim de verificar-se possível solubilização deste metal e conseqüente contaminação da água.

Para tanto, utilizou-se um kit para análise de alumínio da marca Merck MColortest, cromoazurol S. A concentração de alumínio é medida semi-quantitativamente por método colorimétrico, utilizando-se um cartão de cores que realiza um comparativo em um intervalo de concentração de 0,0 a 0,80 mg.L<sup>-1</sup> de

alumínio. Apesar de semi-quantitativo, o método se mostra eficiente para indicar a solubilização ou não do alumínio.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) NAS AMOSTRAS DE LODO PRÉ E PÓS-ENSAIOS DE ADSORÇÃO

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) foram realizadas para visualizar a superfície do material e qualificar alguns constituintes do lodo de ETA antes e após os ensaios de adsorção. Além da identificação, a técnica permite o mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na amostra.

As amostras analisadas foram previamente secas e permaneceram em estufa por quinze minutos até que a umidade do material fosse removida.

O equipamento utilizado para realizar as imagens foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000, com tensão de aceleração aplicada de 15 kV. A qualificação dos elementos foi realizada pelo detector de energia dispersiva de raio-x (EDS) presente no aparelho.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DA ETA TATUÍ

Segue cálculo aproximado da produção de sólidos dos decantadores da ETA Tatuí, segundo a equação proposta por Cornwell (PROSAB, 2011).

$$W = 0,0864 \cdot Q \cdot (0,44 \cdot D + 1,5 \cdot T + A) \quad \text{Eq. (1)}$$

Sendo,

$W$  = quantidade de lodo ( $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$ );

$Q$  = vazão de adução de água ( $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$D$  = dosagem de sulfato de alumínio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$T$  = turbidez da água *in natura* (uT);

$A$  = dosagem de “auxiliares” ou produtos adicionados ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Considerando-se valores médios de produção da ETA Tatuí de  $315 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  durante o mês, turbidez média mensal de 70 NTU, dosagem média de coagulante de  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e desprezando-se a presença de auxiliares de coagulação ou alcalinizantes, tem-se os valores a seguir:

$$W = 0,0864 \cdot 315 \cdot (0,44 \cdot 30 + 1,5 \cdot 70)$$

$$W = 3217 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \quad \text{Eq. (2)}$$

A partir dos cálculos apresentados, tem-se uma produção média de 3.217 kg de lodo por dia (cálculo considerando-se “base seca”, sem umidade e água intersticial) ou pouco menos de 100.000 kg de resíduo por mês. Segundo Katayama (2011), por vezes os valores observados empiricamente podem divergir. Ainda assim, a equação possibilita uma aproximação de todo o rejeito gerado por uma estação de tratamento.

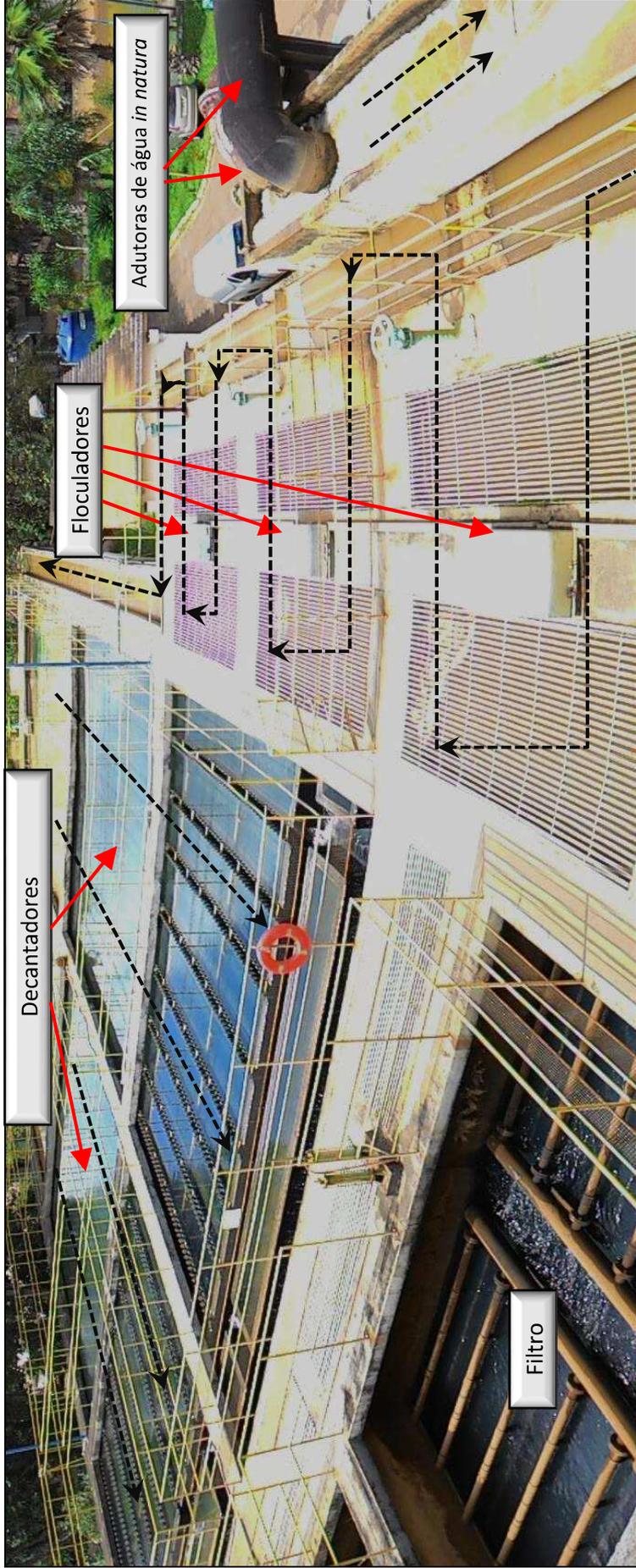
O tratamento realizado na estação utiliza águas provenientes do Rio Sarapuí, localizado a 12 km da ETA, e do Rio Tatuí, 1 km de distância. Ambas as captações trabalham com vazões que variam de acordo com a época do ano e consumo de água ao longo do dia. O pico de produção da ETA pode chegar a  $500 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , sendo a média diária de produção de aproximadamente  $315 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ , resultando em uma produção média de  $820.000 \text{ m}^3$  por mês (com base em dados de 2015) e abastecendo cerca de 100.000 habitantes [a cidade de Tatuí possui 115 mil habitantes (IBGE, 2015), no entanto, parte de sua população recebe água tratada por outros sistemas - poços].

Por se tratar de uma ETA com captação em mananciais superficiais, a qualidade da água *in natura* apresenta uma grande variação de suas características ao longo do ano, principalmente turbidez, cor, concentração de metais, como ferro e manganês, e matéria orgânica, o que modifica as propriedades do lodo gerado, visto que haverá mudança na dosagem de produtos químicos utilizados no tratamento.

Por se tratar de uma ETA de ciclo completo, essa estação (Figura 10) apresenta as seguintes etapas: coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Além das etapas de desinfecção e fluoretação.

Na Figura 10 é possível visualizar a ETA Tatuí de uma vista aérea, bem como as etapas de seu ciclo de tratamento (as setas vermelhas indicam as etapas e as setas pretas tracejadas indicam o caminho percorrido pela água). A direita da Figura 12 tem-se o local de chegada da água *in natura* dos rios Tatuí e Sarapuí, em seguida a água percorre a etapa de coagulação e floculação, seguindo para os decantadores, onde ocorrerá a deposição do lodo formado e, por fim, tem-se a etapa de filtração (na imagem é possível visualizar apenas uma dentre três unidades de filtração).

Figura 10 - Imagem panorâmica da ETA Tatui e indicação das etapas de tratamento.



→ Etapas do processo de tratamento caminho.

- - - - -> Direção do fluxo da água, do início ao final do tratamento

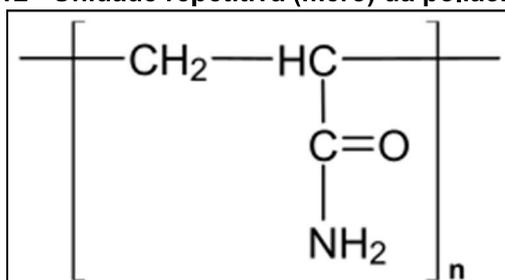
A Figura 11 exibe o local de chegada da água *in natura* na ETA e, ao final da calha Parshall, ponto de dosagem do coagulante – PAC ou policloreto de alumínio. A esquerda da imagem encontram-se as unidades de floculação. Ao lado das adutoras de água *in natura*, tem-se o ponto de dosagem do agente de desinfecção e oxidação, hipoclorito de sódio.

**Figura 11 - Calha Parshall da ETA Tatuí e pontos de dosagem de produtos químicos.**



De acordo com a turbidez da água *in natura*, é utilizado um polímero auxiliar de floculação, que tem a função de aglutinar flocos pequenos (com pouca massa, que apresentam dificuldades para sedimentar-se), transformando-os em flocos maiores, que precipitam com maior facilidade. Na ETA Tatuí o polímero utilizado é a poliacrilamida, um polieletrólito não-iônico, conforme segue na Figura 12.

Figura 12 - Unidade repetitiva (mero) da poliacrilamida.



As amostras de lodo utilizadas nos testes não apresentam qualquer concentração deste polímero, visto que à época, devido as características da água *in natura*, a estação de tratamento não utilizou deste auxiliar de floculação.

Após a etapa de floculação, a água segue para os decantadores, onde ocorrerá a sedimentação do lodo. Os decantadores da ETA Tatuí possuem volume de aproximadamente 1.200 m<sup>3</sup>. Parte desse volume é ocupado pela água, que transcorre o processo de tratamento, e parte pelo lodo, que sedimenta-se no fundo dos tanques.

A retirada do resíduo sedimentado ocorre a cada 15 dias aproximadamente, quando ocorre a lavagem do decantador e o lodo é descartado.

Por fim, tem-se a etapa de filtração, que é composta por três filtros de carvão, areia e pedra, com área superficial de 40 m<sup>2</sup> cada filtro e taxa de filtração média de 220 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DO LODO DE ETA

Nesta sessão têm-se os resultados das análises de caracterização do lodo de ETA, esses dados mostram-se importantes para o entendimento e discussão dos resultados atingidos durante os ensaios de adsorção.

### 5.2.1 Parâmetros físico-químicos e análise de macro e micro nutrientes presentes no lodo de ETA

Na Tabela 6, têm-se os resultados da análise de caracterização realizada na amostra de lodo. Os resultados estão expressos em base seca.

**Tabela 6 - Características do lodo da ETA Tatuí utilizado nos ensaios de adsorção**

Parâmetro	Resultado	Unidade
pH (em água 1:10)	6,0	
Umidade (65 °C, à vácuo)	38,8	% (m/m)
Sólidos totais	51,2	% (m/m)
Sólidos voláteis	47,4	% (m/m)
Carbono orgânico	213	g C.kg <sup>-1</sup>
Nitrogênio Kjeldahl	15,1	g N.kg <sup>-1</sup>
Nitrogênio amoniacal	1997	mg N.kg <sup>-1</sup>
Nitrogênio (nitrato-nitrito)	130	mg N.kg <sup>-1</sup>
Alumínio	18485	mg Al.kg <sup>-1</sup>
Boro	<1,0	mg B.kg <sup>-1</sup>
Cálcio	8,3	g Ca.kg <sup>-1</sup>
Enxofre	10,3	g S.kg <sup>-1</sup>
Ferro	11892	mg Fe.kg <sup>-1</sup>
Fósforo	5,3	g P.kg <sup>-1</sup>
Magnésio	1,4	g Mg.kg <sup>-1</sup>
Manganês	183	mg Mn.kg <sup>-1</sup>
Potássio	2470	mg K.kg <sup>-1</sup>
Sódio	3730	mg Na.kg <sup>-1</sup>

Conforme citado ao longo do trabalho, as características do lodo de ETA variam significativamente de acordo com a época do ano, qualidade da água *in natura*, processos e produtos químicos utilizados no tratamento.

A quantidade de carbono orgânico é de 213 g.kg<sup>-1</sup>. Pereira (2011) reporta valores entre 4,8 g.kg<sup>-1</sup> e 102,3 g.kg<sup>-1</sup> para o lodo gerado na ETA Gramame (RS),

demonstrando um intervalo de concentração elevado para este parâmetro (Teixeira et al, 2006). A maior quantidade de carbono orgânico encontrada no lodo da ETA Tatuí se deve a qualidade da água *in natura* na época da coleta. Períodos de chuva causam maior transporte de matéria orgânica do solo para o rio, elevando a concentração deste material no lodo gerado.

As concentrações de alumínio reportadas por Pereira (2011) encontram-se no intervalo de 69,5 e 95,1 g Al.kg<sup>-1</sup> de lodo. Chao (2006) apresenta valores médios, segundo dados da literatura, entre 1,7 e 171,8 g.kg<sup>-1</sup>. O valor determinado na ETA Tatuí foi de 18,485 g.kg<sup>-1</sup>. Uma das razões que influenciam de maneira relevante nesta concentração é o tempo de permanência do lodo nos decantadores. De acordo com Souza (2010), quanto maior o período de permanência do lodo no decantador, maior a concentração do alumínio. As lavagens de decantador podem ser realizadas por coletores automáticos ou manualmente em um intervalo de algumas semanas ou meses. No caso da ETA Tatuí, a lavagem de cada decantador ocorre de 15 em 15 dias. Um período curto, que explica sua concentração de alumínio abaixo da média comparativamente com dados da literatura. Na Tabela 1, observa-se a influência do tempo de remoção do lodo na concentração do alumínio, ao compararem-se os valores deste metal no lodo de três diferentes ETAs: Rio Claro, São Carlos e Araraquara.

A mesma situação ocorre para o ferro. Pereira (2011) cita valores para concentração desse metal, em uma mesma estação de tratamento, entre 0,25 e 35,7 g.kg<sup>-1</sup>. Uma variação de 14.000%. No lodo da ETA Tatuí, registrou-se uma concentração de 11,892 g.kg<sup>-1</sup>.

O pH encontrado no lodo da ETA Tatuí, 6,0, também encontra-se dentro da média de valores apresentados pela literatura. Segundo Chao (2006), este valor apresenta variações entre 5,8 e 7,6. Souza (2010) reporta valores entre 7,2 e 8,9 e Pereira (2011) 5,3 e 6,5. O valor ácido encontrado para o lodo da ETA Tatuí pode ser inferido pela presença de substâncias húmicas no material. Caso a estação apresentasse dosagem de alcalinizante durante o período de amostragem, inevitavelmente o pH do lodo se modificaria, bem como a concentração de cálcio,

tendo em vista a utilização de hidróxido de cálcio como alcalinizante, quando necessário.

### 5.2.2 Teor de orgânicos do lodo de ETA

A combustão da amostra em mufla se fez necessária não apenas para quantificação de orgânicos, como também para obtenção de um lodo de ETA sem orgânicos que será utilizado também nos ensaios de remoção.

Tabela 7 estão descritos os dados obtidos da queima em mufla do lodo de ETA. A partir das porcentagens, realizou-se também o cálculo de desvio padrão para as concentrações determinadas.

**Tabela 7 - Valores experimentais obtidos em mufla para ensaio de quantificação de orgânicos**

	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Amostra 4</b>
Massa inicial (g)	2,06	2,09	2,14	2,17
Massa final (g)	1,55	1,56	1,59	1,61
Porcentagem de perda de massa	24,76%	25,36%	25,70%	25,81%
<b>Valor médio de teor de orgânicos</b>	<b>25,41 ± 0,47%</b>			

Conforme valores da Tabela 7, cerca de  $25,41 \pm 0,47$  % do lodo de ETA é composto por material orgânico. Este resultado mostra-se compatível com valores usualmente encontrados na literatura. Pereira (2011) reporta valores entre 15 e 25% m/m e Bittencourt (2012) 11%.

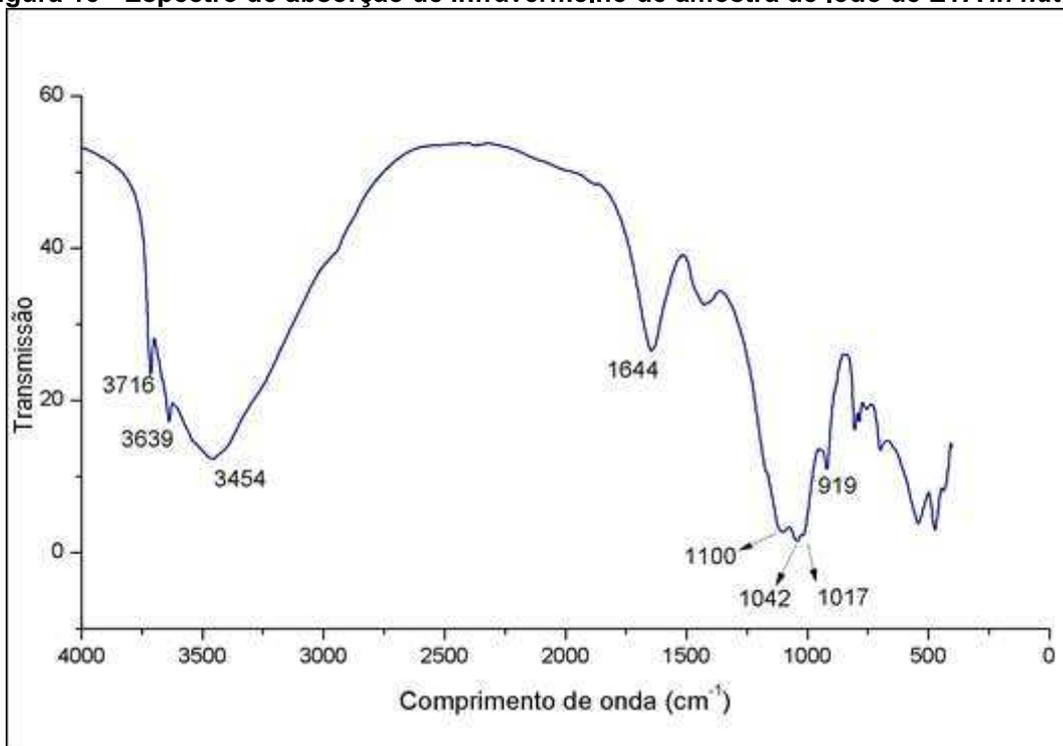
A quantidade de material orgânico encontrada pelo teste em mufla,  $25,41 \pm 0,47$  %, é próxima ao resultado obtido para carbono orgânico do lodo, via combustão catalítica,  $213 \text{ g C.kg}^{-1}$  ou 21,3 % m/m. Demonstrando que, apesar da simplicidade da

técnica – combustão da amostra em mufla, a mesma demonstra-se eficiente para se mensurar, ao menos com uma aproximação, a quantidade de orgânicos da amostra.

### 5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do lodo de ETA *in natura*

Na Figura 13 segue espectro obtido na amostra de lodo de ETA *in natura*.

Figura 13 - Espectro de absorção de infravermelho de amostra de lodo de ETA *in natura*



Na Tabela 8 estão descritas as principais bandas obtidas no espectro de infravermelho, bem como as características inerentes a cada uma (SILVERSTEIN, 2006; BENITES et al, 1999, RODRIGUEZ et al, 2016, PEREIRA et al., 2006). Dadas as características orgânica e inorgânica do lodo de ETA, algumas bandas obtidas no espectro podem ser atribuídas tanto para a parte argilomineral, como àquela advinda

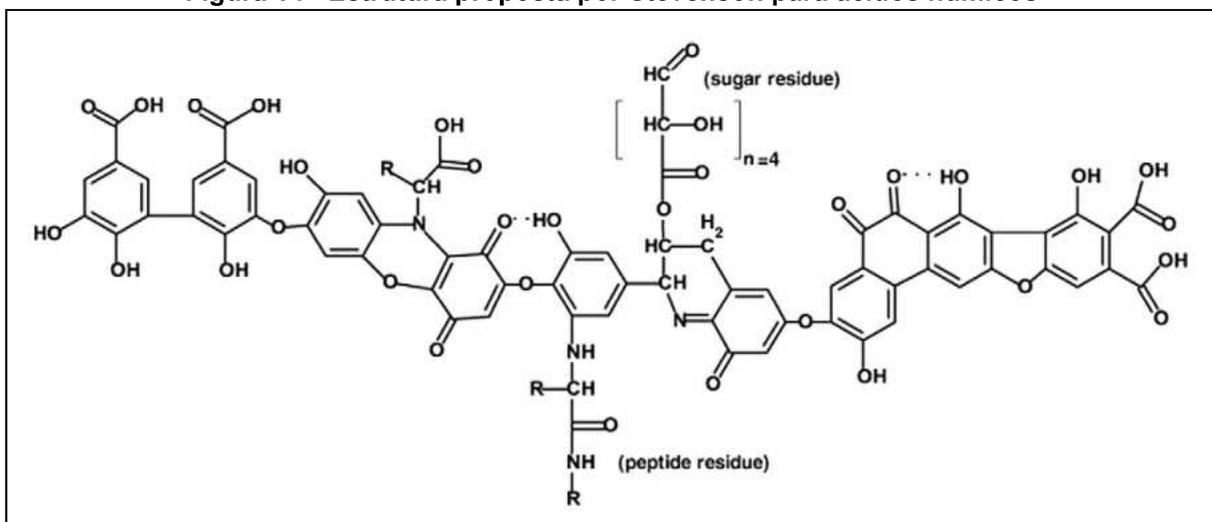
de orgânicos. Segue também, na Figura 14, estrutura proposta por Stevenson para ácidos húmicos.

**Tabela 8 - Bandas de absorção características observadas no espectro FTIR do lodo de ETA**

Banda (cm <sup>-1</sup> )	
3716 e 3639	Desdobramentos internos (3639 cm <sup>-1</sup> ) e externos (3716 cm <sup>-1</sup> ) das ligações –OH. Usualmente de argilominerais, como caulinita e gibbsita (BENITES et al, 1999)
3454	Estiramento intra e intermolecular também relativa a ligação –OH, alifático e fenólico, presente em substâncias húmicas (SILVERSTEIN, 2006)
2900	Banda sobreposta relativa ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos metileno (–CH <sub>2</sub> ) em hidrocarbonetos aromáticos (RODRIGUEZ et al, 2016)
1644	<i>Inorgânicos</i> : água de constituição presente em argilominerais (PEREIRA et al., 2006)
	<i>Orgânicos</i> : Sobreposição de bandas de estiramento de C = C em aromáticos conjugados e C = O de cetonas e quinonas (BENITES et al, 1999)
1428, 919	Vibração da ligação C–O–H dentro e fora do plano, respectivamente (SILVERSTEIN, 2006)
1385	Deformação angular simétrica de metil e metileno (BENITES et al, 1999)

1100, 1042 e 1017	<p><i>Inorgânicos</i>: vibrações de estiramento de ligações Si–O, referentes a argilominerais (possivelmente caulinita e quartzo) (PEREIRA et al., 2006)</p> <p><i>Orgânicos</i>: região do espectro associada a presença de ligações álcool e éster (SILVERSTEIN, 2006)</p>
919	Deformação angular de hidroxilas de caulinita (Al–OH) (BENITES et al, 1999)
540	Deformação angular OH em gibbsita (PEREIRA et al., 2006)
470	Deformação Si–O em caulinita (BENITES et al, 1999)

Figura 14 - Estrutura proposta por Stevenson para ácidos húmicos

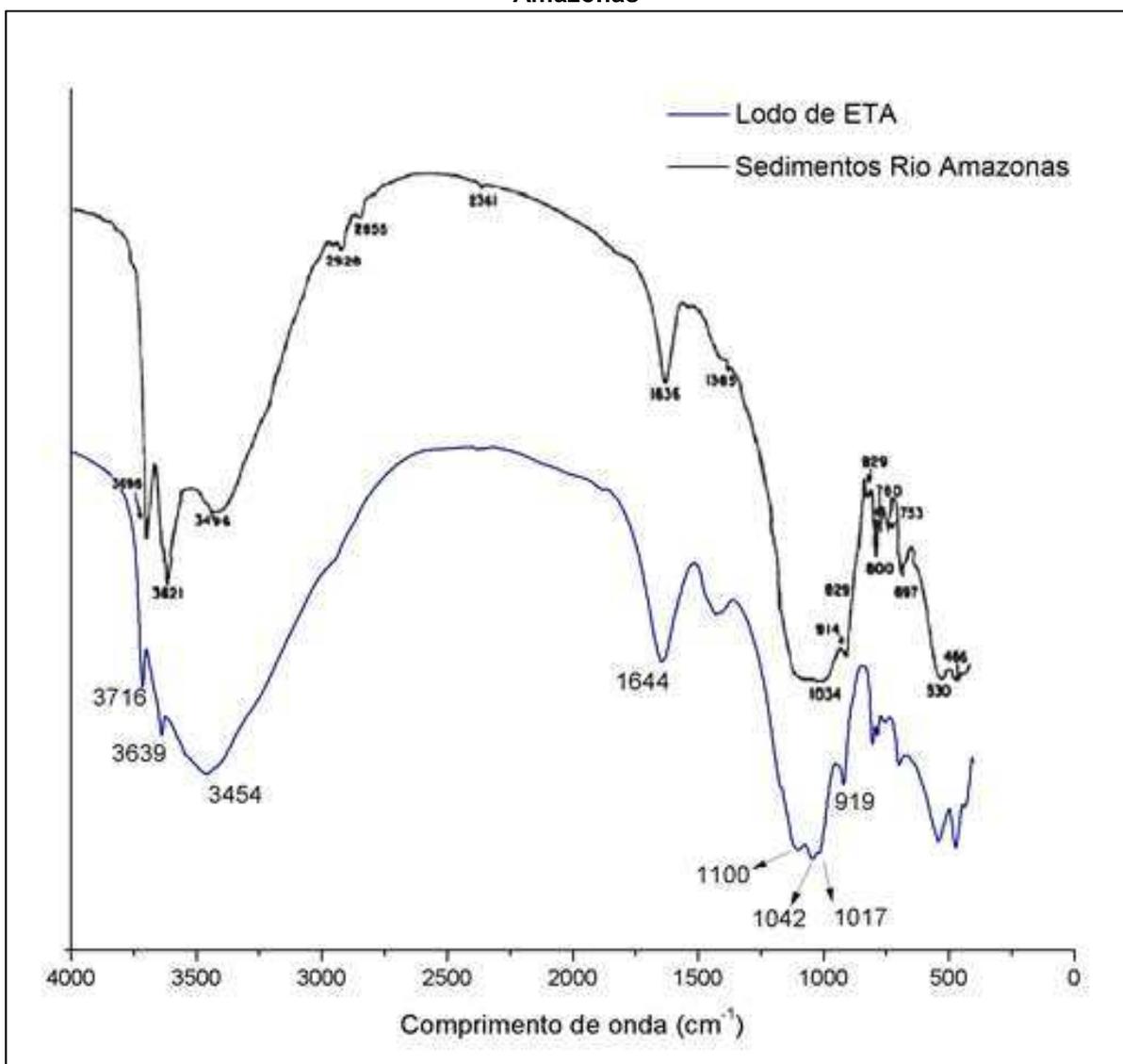


Fonte: Stevenson, 1994 (apud Al-Faiyz, 2002).

Na Figura 15, tem-se o espectro obtido experimentalmente do lodo de ETA *in natura* comparado a espectro encontrado na literatura de sedimentos em suspensão e de fundo do Rio Amazonas (PEREIRA et al., 2006), e na Figura 16, relativa a amostra de solo do município de André da Rocha (RS). Com esses resultados da

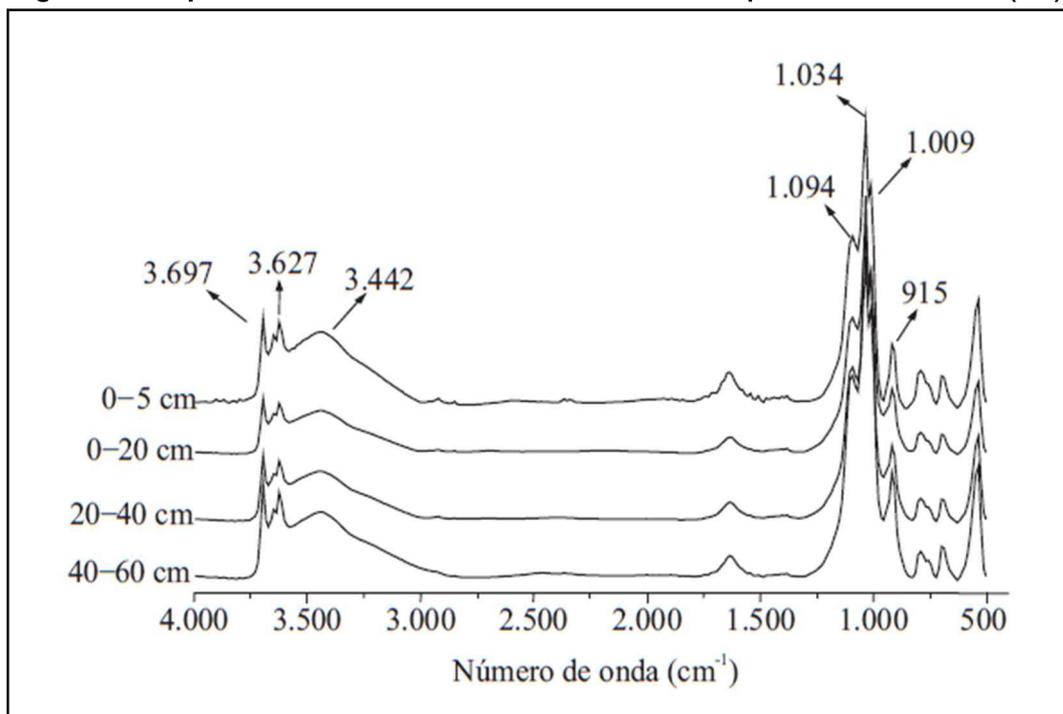
literatura é possível identificar claramente certas bandas semelhantes, como em 3716 e 3639 (ligação hidroxila de argilominerais) e bandas de forte intensidade entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  (características de ligações Si-O). Também é possível notar semelhanças no intervalo entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras do lodo de ETA com a amostra de sedimentos do Rio Amazonas.

Figura 15 - Comparativo do espectro obtido na leitura do lodo de ETA e sedimentos do Rio Amazonas



Fonte: Adaptado de PEREIRA et al, 2006.

Figura 16 - Espectro obtido de amostra de lodo do município de André Rocha (RS).



Fonte: DICK et al, 2008.

Essas similaridades evidenciam a origem argilomineral do lodo de ETA. Bem como corrobora com a análise de teor de cinzas, que mostra uma grande quantidade de material orgânico presente na amostra ( $25,41 \pm 0,47 \%$ ).

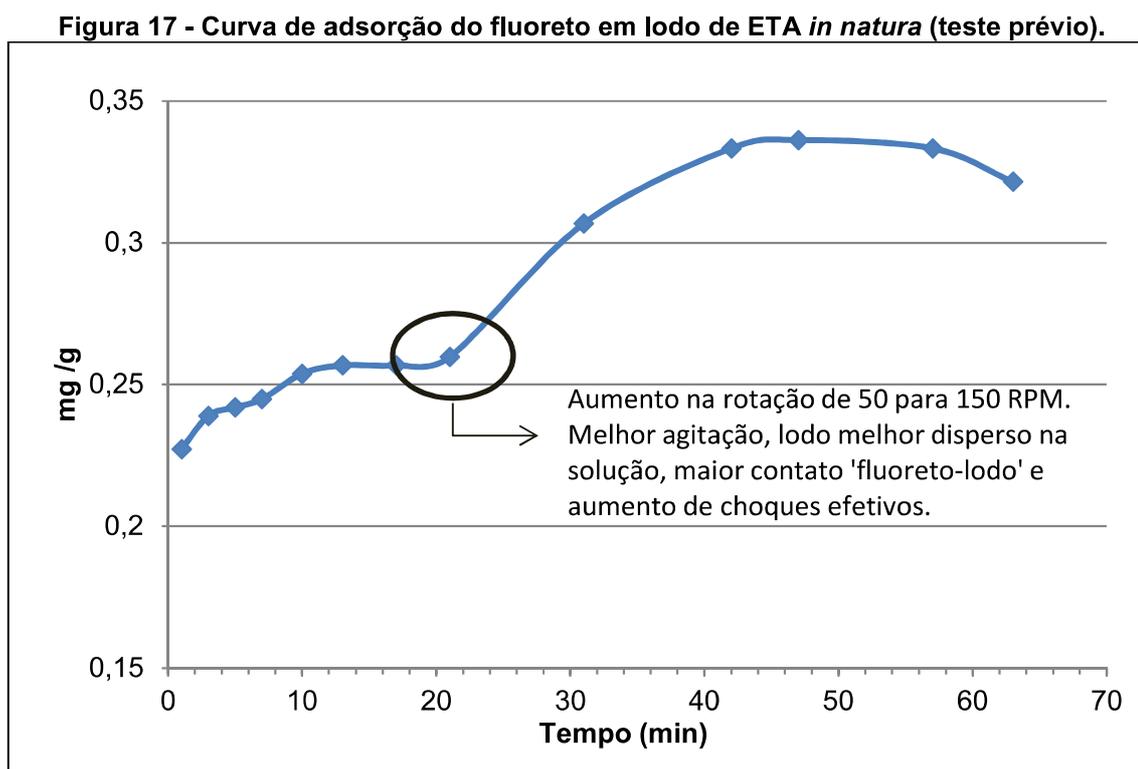
### 5.3 TESTES DE ADSORÇÃO COM LODO DE ETA

Neste item apresentam-se os resultados dos testes de adsorção de fluoreto no lodo de ETA, incluindo-se teste prévio, ensaio com lodo *in natura* e ensaio com lodo sem orgânicos. Estes testes são essenciais para avaliação da capacidade adsortiva do material.

Para cada leitura de concentração de fluoreto realizada, era necessária a coleta de uma alíquota de 20 mL da solução. Deste modo, o volume total da solução foi gradualmente reduzido ao longo do teste. Como os valores lidos pelo equipamento são dados em  $\text{mg.L}^{-1}$ , foi realizada a conversão das leituras para mg totais de fluoreto

em solução. Ou seja, as mudanças no volume de solução ao longo do ensaio foram consideradas nos cálculos realizados.

Na Figura 17, tem-se o gráfico de adsorção obtido no ensaio de adsorção prévio em lodo de ETA *in natura*.



O valor total adsorvido durante o ensaio foi de 1,09 mg F<sup>-</sup>. No minuto 1, 0,77 mg F<sup>-</sup> já havia sido adsorvido, ou seja, 70,6% da adsorção ocorreu no primeiro minuto de contato lodo-solução, demonstrando a rapidez com que o processo adsorptivo ocorre.

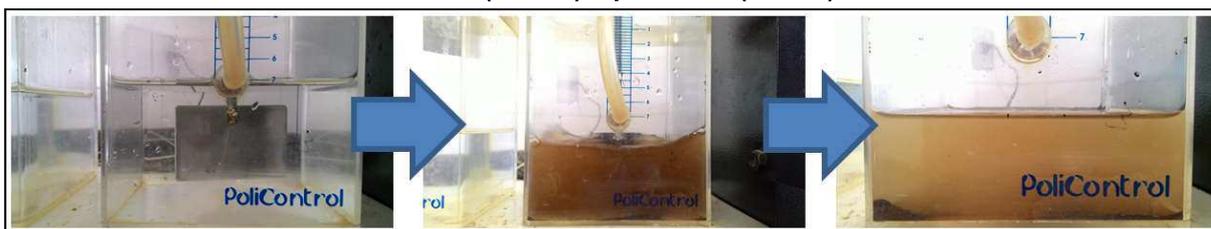
O pico de adsorção ocorrido a partir do minuto 21 deve-se ao aumento da rotação inicial, que era de 50 RPM, para 150 RPM. A 50 RPM, parte do lodo permanece sedimentado no jarro. Com esse aumento na agitação, houve uma melhora na dispersão do lodo na solução. Conseqüentemente houve um aumento na superfície de contato alumínio-fluoreto e aumento significativo de choques efetivos entre as partículas de lodo e os íons fluoreto, favorecendo o processo adsorptivo. Assim

sendo, os ensaios seguintes foram todos realizados a 150 RPM do início ao final do experimento.

Desde o início do ensaio, a adsorção é crescente até atingir o minuto 42, onde o gráfico começa a apresentar um patamar, evidenciando uma saturação dos sítios ativos disponíveis no adsorvente.

Posteriormente ao teste de adsorção do fluoreto, a amostra de água apresentou uma turbidez acima daquela encontrada no início do teste (inicial: 0,23 NTU; final: 31,3 NTU). O filtrado foi deixado em repouso por 10 minutos e posteriormente foi possível notar a sedimentação de partículas finamente divididas. Realizou-se nova medida de turbidez desta água, resultando em valor de 2,08 NTU. Na Figura 18 é possível visualizar a amostra pré e pós teste.

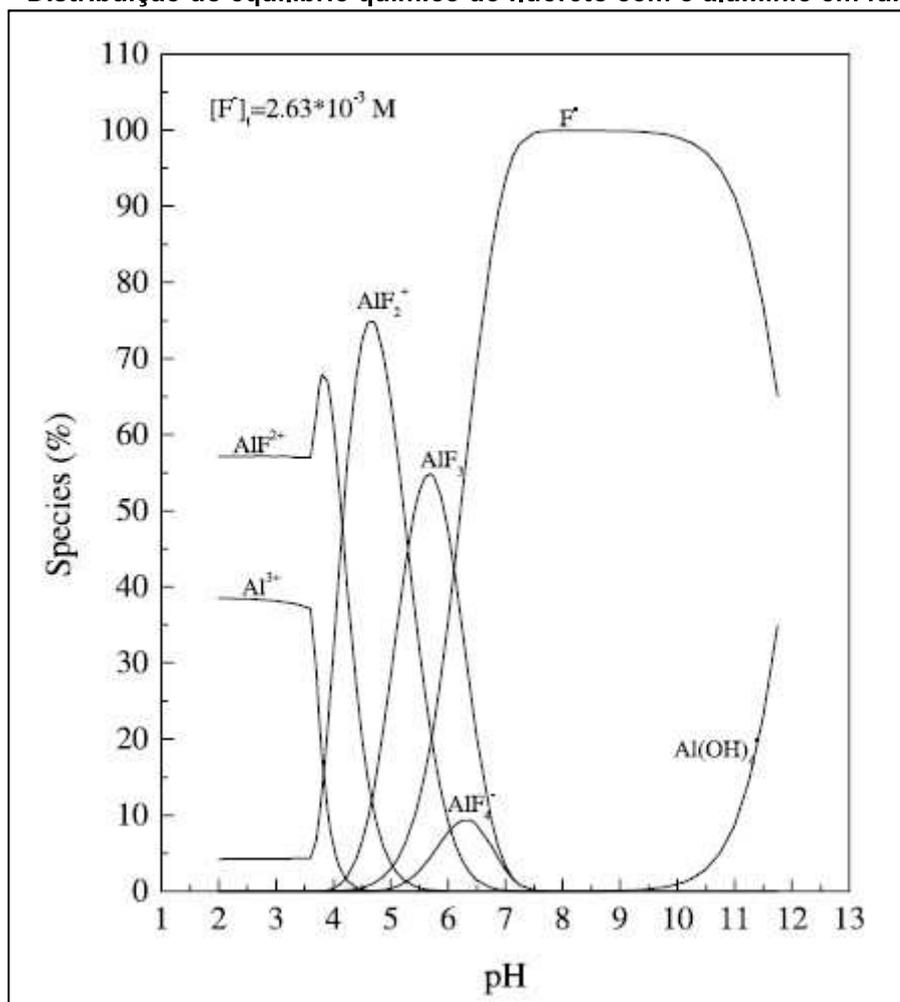
**Figura 18 - Amostra utilizada no ensaio de remoção de fluoreto. Amostra pré (esquerda), durante (centro) e pós teste (direita).**



### 5.3.1 Influência do pH na adsorção de fluoreto

Verificar a influência do pH no processo adsorptivo se faz extremamente importante, visto que a presença de íons hidroxilas é o principal interferente em adsorções de fluoreto que utilizem compostos com sítios ativos de alumínio (BRUNSON, 2016). A presença de hidroxilas desloca o equilíbrio químico do fluoreto com o alumínio, conforme Figura 19. Sendo assim, foram realizados ensaios em diferentes valores de pH (4 a 10) para que essa interferência pudesse ser avaliada.

Figura 19 - Distribuição do equilíbrio químico do fluoreto com o alumínio em função do pH



Fonte: KU et al, 2000.

Segundo a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, o limite de potabilidade para o parâmetro pH é de 9,5. Logo, é possível encontrar valores de pH acima de 9 em águas para abastecimento público. Devido a isso, optou-se por realizar ensaios de adsorção em soluções com pH até 10.

Alguns autores reportam valores de pH entre 5 e 6 como sendo ideais para a adsorção de fluoreto, pois em pH abaixo deste, aumenta-se a repulsão eletrostática entre o fluoreto e a superfície da alumina, que encontra-se positivamente carregada por conta da acidez do meio (KU, 2010; BHATNAGAR, 2011).

Portanto, optou-se por realizar os testes em um intervalo de pH de 4 a 10. Esperando-se um melhor rendimento nos testes de pH 5 e 6.

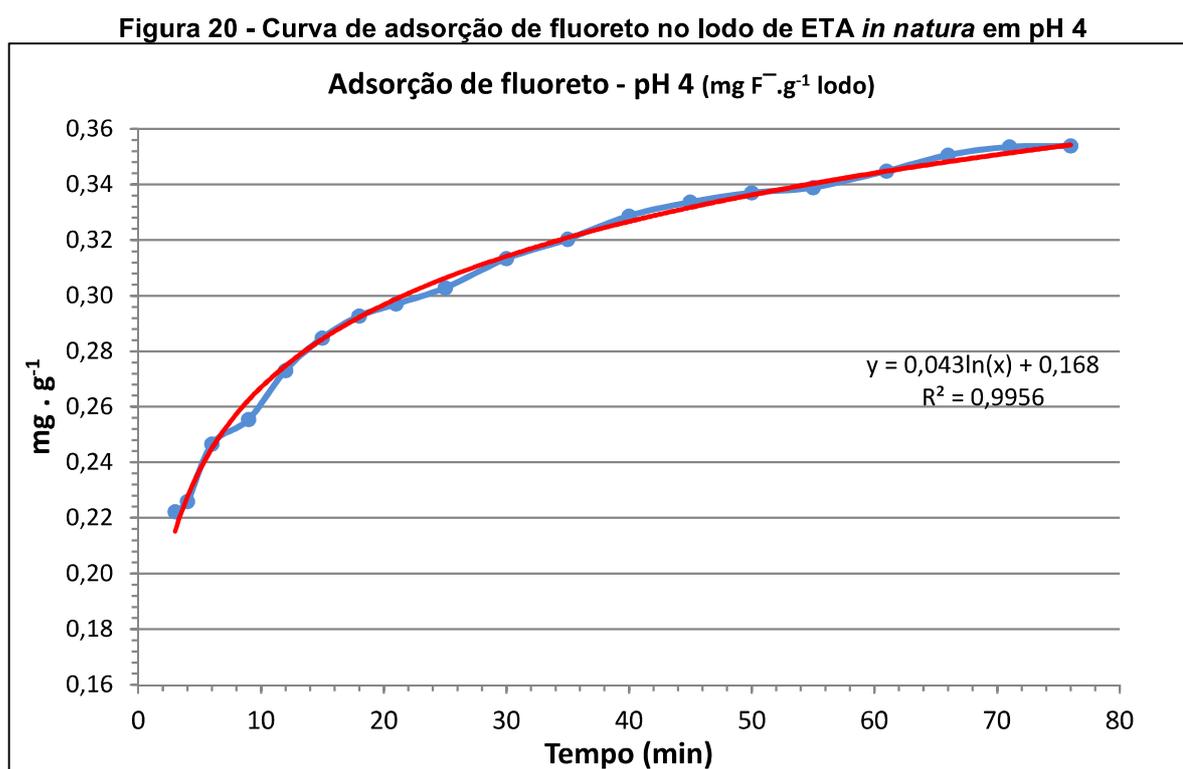
A seguir são apresentados os resultados dos ensaios em diferentes valores de pH, todos realizados com 1 L de solução padrão de ácido fluossilícico a  $2 \text{ mg F}^- \cdot \text{L}^{-1}$ .

A coleta das amostras para leitura foi realizada com a solução ainda sob agitação, de 150 RPM, do jar test.

As tabelas com os dados de leitura realizadas durante os experimentos de adsorção estão localizadas no Apêndice A.

#### ➤ pH 4

A Figura 20 apresenta a adsorção dos íons fluoreto pelo lodo de ETA *in natura* em função do tempo de contato e em pH 4.



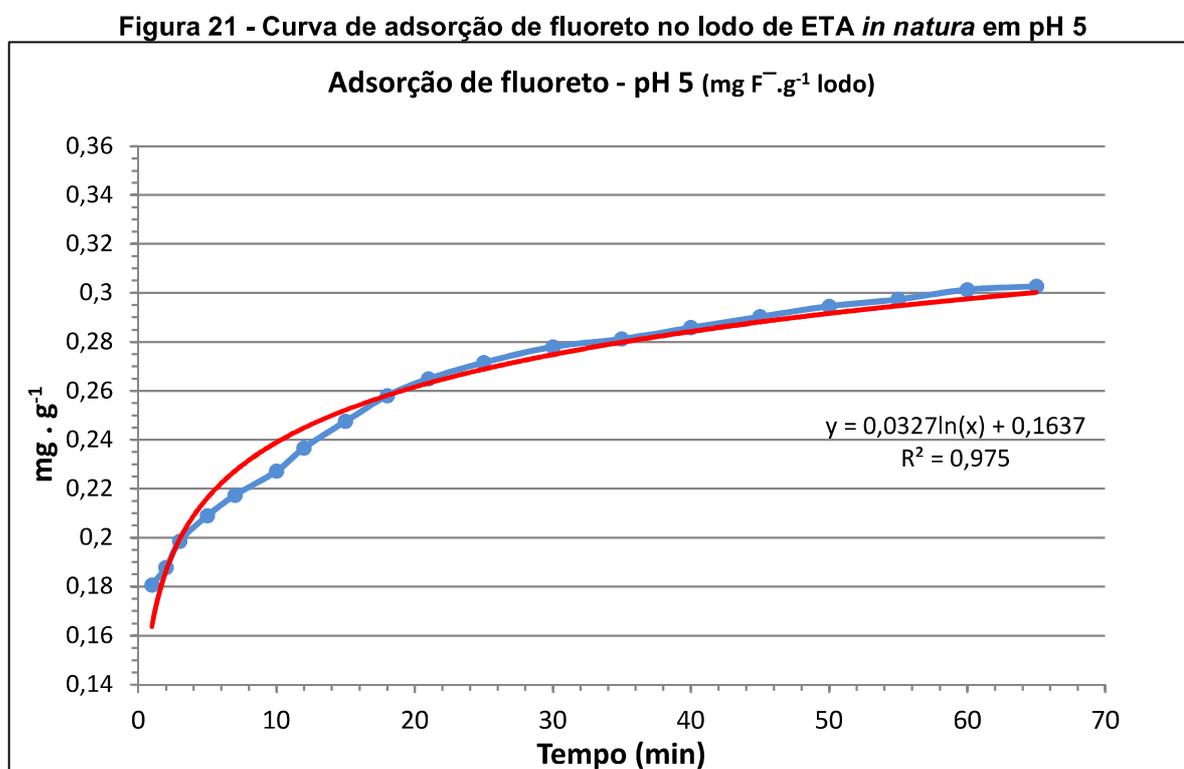
O pico máximo de adsorção neste ensaio foi de  $0,35 \text{ mg F}^-$  para cada grama de lodo de ETA.

A partir do gráfico é possível notar a rápida adsorção que ocorre nos primeiros minutos de contato lodo-solução, com crescimento até 20 minutos. A partir de então, nota-se uma tendência a diminuição do processo adsorptivo, visto que os sítios ativos passam a estar mais ocupados pelo fluoreto. Essa estabilização é mais acentuada do minuto 66 até o final do experimento.

O  $R^2$  do gráfico, 0,9956, demonstra uma correta escolha da curva de tendência selecionada. Linhas de tendência logarítmicas são próprias para dados que aumentam, ou diminuem, durante determinado período e à partir de então passam a apresentar um patamar. Exatamente como ocorre na adsorção do fluoreto no lodo: rápido crescimento da adsorção e posterior patamar.

#### ➤ pH 5

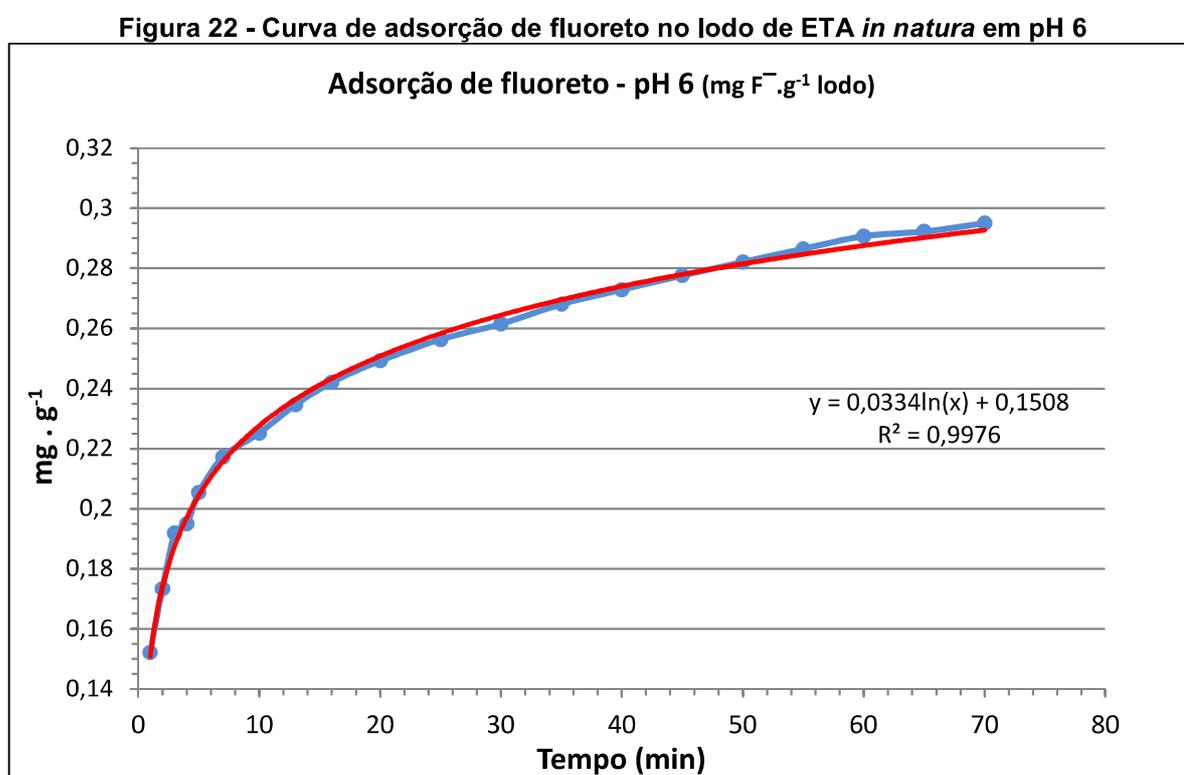
A adsorção máxima de fluoretos em uma solução de pH 5 foi de 0,30 mg  $F^- \cdot g^{-1}$  de lodo. Na Figura 21, tem-se a curva de adsorção de fluoreto em função do tempo de contato em pH 5.



A adsorção realizada em pH 5, assim como o ensaio em pH 4, demonstra a mesma linha de tendência logarítmica, com rápido crescimento inicial e posterior início de patamar (à partir do minuto 20).

➤ **pH 6**

O ensaio em pH 6 apresenta uma adsorção máxima de  $0,295 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo, valor muito próximo ao ensaio em pH 5 ( $0,303$ ). A seguir, tem-se a Figura 22, com a curva de adsorção obtida neste experimento.

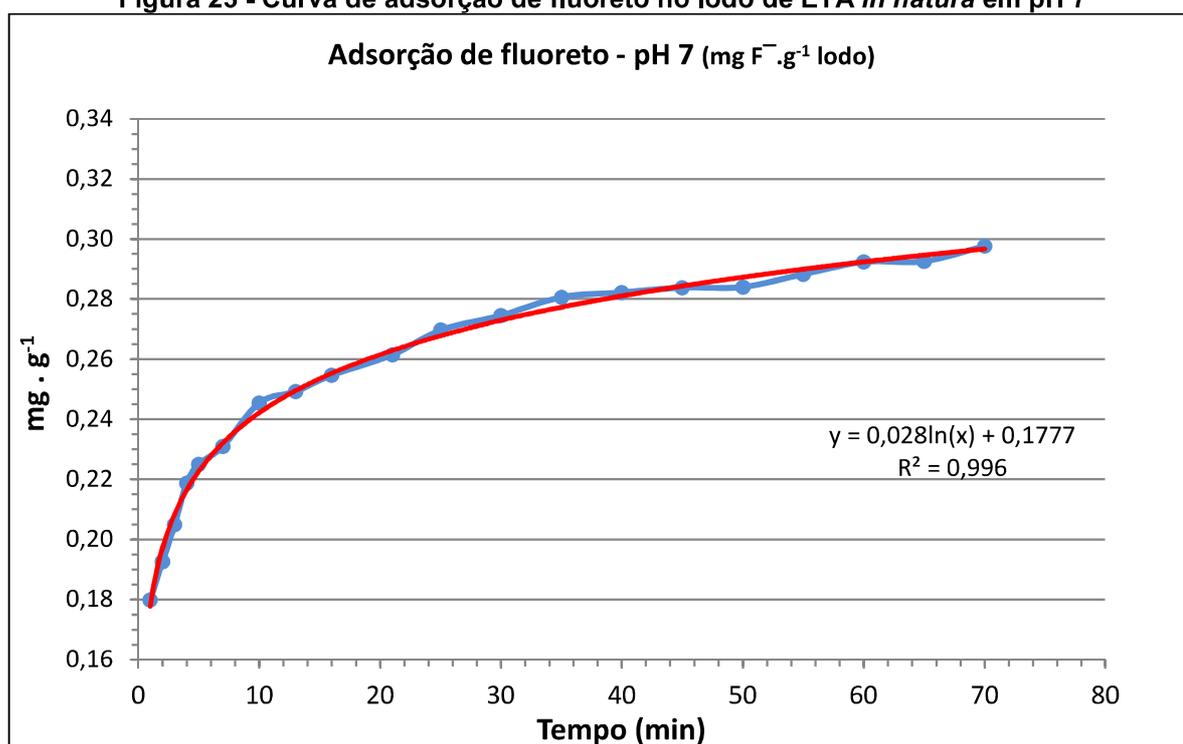


O comportamento exibido no ensaio em pH 6 segue exatamente o exibido pelos experimentos anteriores. Assim como seu  $R^2$  também apresenta um valor muito próximo do ideal esperado para linhas de tendência logarítmicas.

### ➤ pH 7

Os dados obtidos neste ensaio assemelham-se aos obtidos nos anteriores, não houve queda ou melhora significativa de rendimento do processo adsorptivo, sendo a adsorção máxima de  $0,298 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo. Na Figura 23 é possível visualizar a curva de adsorção obtida neste ensaio.

**Figura 23 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA *in natura* em pH 7**

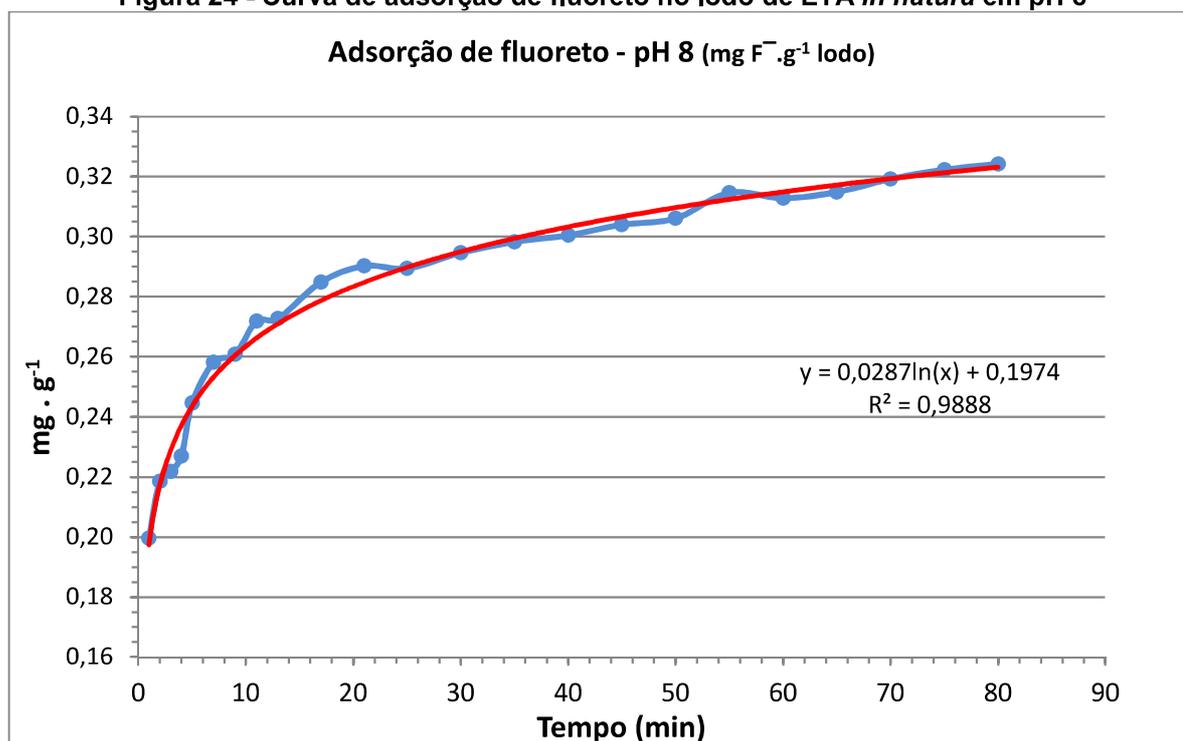


Como esperado, uma linha de tendência logarítmica com rápido crescimento e posterior início de patamar, com valor um alto valor de  $R^2$ .

### ➤ pH 8

Dada a presença de íons hidroxila, a partir deste ensaio (pH acima de 7), esperava-se uma redução na adsorção do fluoreto. Conforme curva de adsorção na Figura 24, é possível notar um rendimento muito próximo aos realizados em pH ácido ou neutro. A adsorção máxima foi de  $0,324 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo.

Figura 24 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA *in natura* em pH 8



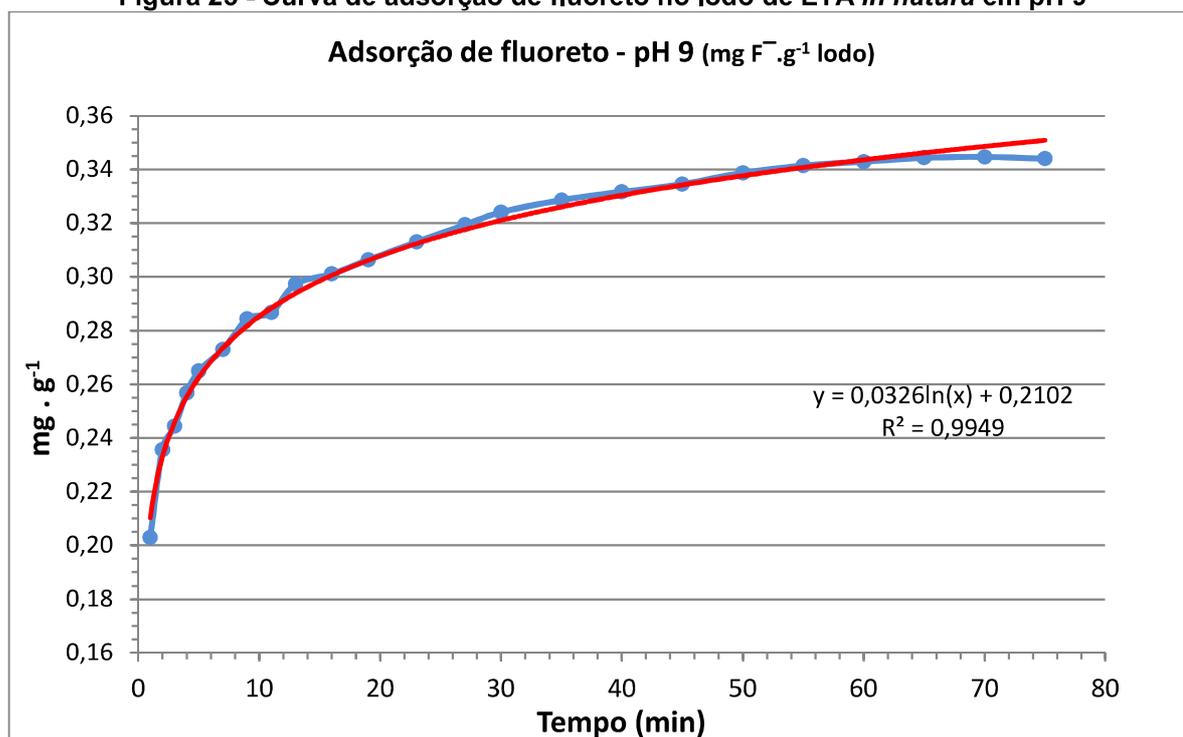
Um dos motivos para o rendimento próximo aos ensaios anteriores encontra-se no pH do lodo: 6,0. Apesar da solução inicial apresentar pH 8, ao final do ensaio de adsorção o pH da solução de fluoreto estava em 7,1. Ou seja, o lodo de ETA, provavelmente devido a presença de ácidos húmicos e fúlvicos em sua composição, neutraliza os íons hidroxila presentes no meio, fazendo com que a interferência das hidroxilas seja atenuada durante o processo.

A curva de adsorção exibida segue as mesmas características das anteriores, rápida adsorção e patamar após alguns minutos de contato.

### ➤ pH 9

A adsorção máxima neste ensaio foi de 0,344 mg F<sup>-</sup>.g<sup>-1</sup> de lodo, comparável ao ensaio realizado em pH 4 (diferença de 3% ou 0,01 mg F<sup>-</sup>.g<sup>-1</sup> de lodo) que, até então, havia obtido o melhor rendimento adsortivo. Novamente devido a presença dos ácidos húmicos e fúlvicos, o pH do meio ao final do ensaio encontrava-se abaixo do inicial, 7,4. A Figura 25, exhibe curva de adsorção obtida.

Figura 25 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA *in natura* em pH 9



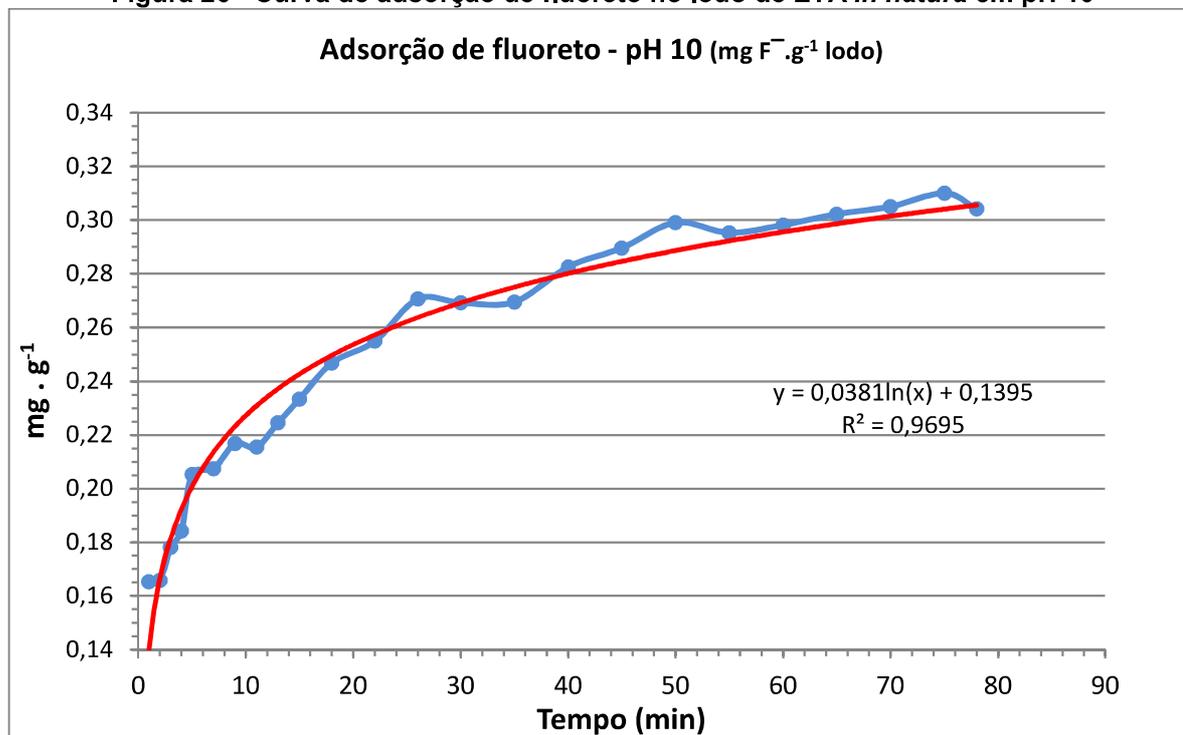
A curva de adsorção em pH 9 seguiu o mesmo comportamento das curvas dos ensaios anteriores.

#### ➤ pH 10

O experimento em pH 10 foi concluído com um rendimento final de 0,304 mg F<sup>-</sup>.g<sup>-1</sup> de lodo, seguindo um rendimento muito próximo daqueles alcançados pelos demais ensaios. Assim como nos ensaios em pH 8 e 9, neste experimento o pH final do meio encontrava-se abaixo do inicial, 7,6.

A Figura 26 apresenta a curva de adsorção de íons fluoreto para o lodo de ETA *in natura* em pH 10 (inicial).

Figura 26 - Curva de adsorção de fluoreto no lodo de ETA *in natura* em pH 10



O comportamento da curva em pH 10 é idêntico ao comportamento da curva dos demais ensaios realizados.

A seguir, tem-se a Tabela 9 com os valores de R<sup>2</sup> obtidos em todos os ensaios.

Tabela 9 - Equação da reta e R<sup>2</sup> obtidos nos ensaios em pH de 4 a 10

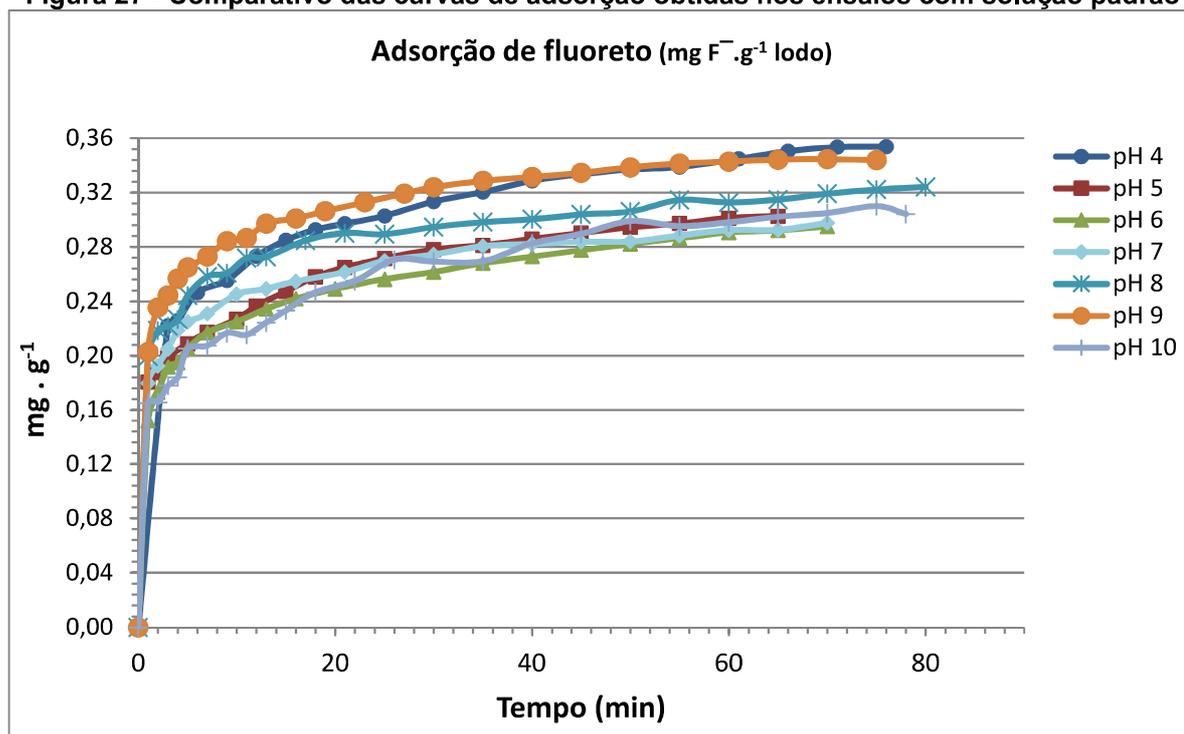
	R <sup>2</sup>
pH 4	0,9956
pH 5	0,975
pH 6	0,9976
pH 7	0,996
pH 8	0,9888

pH 9	0,9949
pH 10	0,9695

A partir dos dados da Tabela 9 é possível verificar que a linha de tendência logarítmica escolhida para o método foi adequada, visto o bom coeficiente de determinação ( $R^2$ ) alcançado para todos os ensaios realizados, mostrando uma boa relação entre as variáveis utilizadas, x e y (tempo e adsorção em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente).

As curvas de adsorção obtidas nos experimentos em pH – inicial – de 4 a 10 seguem consolidadas na Figura 27.

Figura 27 - Comparativo das curvas de adsorção obtidas nos ensaios com solução padrão



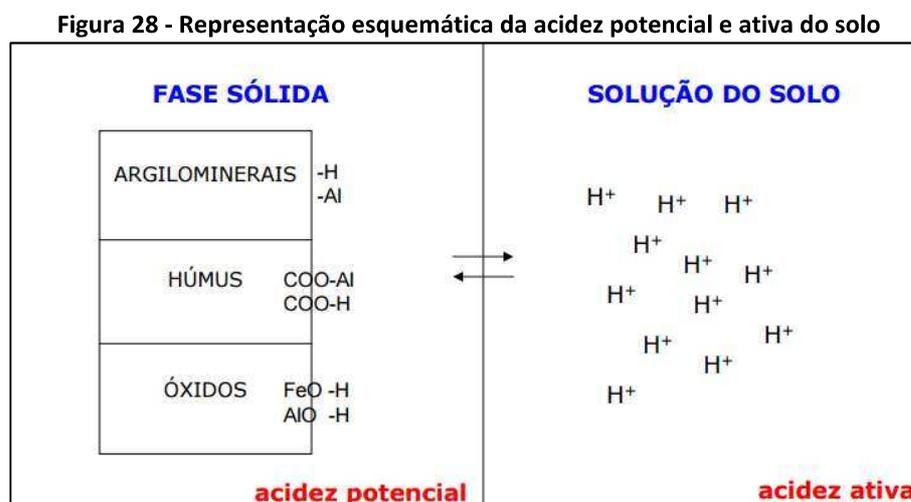
A partir das curvas de adsorção da Figura 28, é possível notar que não houve uma diferença significativa entre os ensaios realizados. De fato, a diferença entre o maior e menor rendimento é de apenas 14%. Comparado a valores encontrados na

literatura para adsorventes compostos por alumínio, essa queda de rendimento é pouco acentuada.

Entretanto é necessário salientar que o pH ao final dos ensaios em meio alcalino já não era aquele de início do processo. Claramente observa-se a necessidade de ajuste do pH após o contato entre lodo e solução de fluoretos.

A alteração no pH percebida ao longo dos ensaios pode ser explicada pelo efeito tamponante do lodo de ETA. Segundo Oliveira (2015) a acidez do solo é dividida entre acidez ativa (em solução) e acidez potencial ( $H^+$  na matriz sólida). Sendo assim, quando o  $H^+$  em solução é consumido, a fase sólida os repõe.

Um dos responsáveis pelo efeito tampão e acidificação do meio é o alumínio, presente em grande quantidade no lodo de ETA. De acordo com Brunetto (sd), as principais substâncias do solo que liberam  $H^+$  e, portanto, funcionam como ácidos fracos são:  $Al^{+3}$  e  $H^+$  adsorvidos às cargas negativas dos argilominerais e matéria orgânica; grupos funcionais carboxílicos e hidroxilas de matéria orgânica; e hidroxilas de óxidos e argilominerais. A Figura 28 apresenta esquematização da acidez presente nos solos.



Fonte: Brunetto, sd

Segue na Tabela 10, comparativo de rendimentos encontrados na literatura com os realizados neste trabalho.

**Tabela 10 - Comparação dos dados obtidos e dados da literatura**

Adsorção de fluoreto em materiais diversos com sítios ativos de alumínio			
Adsorvente	Rendimento máximo	Rendimento mínimo	Diferença de rendimento
Lodo de ETA	0,354 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 4)	0,295 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 6)	14,4%
Resíduo de mineração de bauxita <sup>(a)</sup>	3,75 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 6)	0,3 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 9)	92 %
Alumina A1 <sup>(b)</sup>	38 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 5,6)	24 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 4,6)	37 %
Alumina A5 <sup>(b)</sup>	31 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 5,5)	11 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 8,6)	65 %
Alumina ativada <sup>(c)</sup>	10 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 6)	5 mg F <sup>-</sup> .g <sup>-1</sup> (pH 8,3)	50 %

(a) Sujana et al, 1998; (b) Gong et al, 2012; (c) Ku et al, 2002.

De acordo com dados da literatura citados anteriormente, esperava-se uma queda de rendimento maior em soluções de pH alcalino. A neutralização das hidroxilas do meio por intermédio dos ácidos do lodo de ETA pode ser um dos fatores que levaram a um rendimento similar entre todos os ensaios realizados.

De acordo com a Tabela 6, a concentração de alumínio no lodo de ETA é de 18.485 mg.kg<sup>-1</sup>. Para o ensaio em pH 10, utilizou-se 4,85 g de lodo. Sendo assim, tem-se 89,65 mg Al presentes no ensaio.

Conforme dados da Tabela A8 (ver Apêndice A), ao final do ensaio em pH inicial 10, obteve-se um total de 1,475 mg F<sup>-</sup> adsorvidos pelo lodo de ETA. Considerando-se a capacidade de adsorção de 3 íons fluoreto para cada átomo de alumínio e desprezando-se outras interações, seriam necessários apenas 0,49 mg de alumínio para a adsorção de 1,475 mg F<sup>-</sup>.

Apesar de uma situação hipotética, esse cálculo evidencia a grande proporção de alumínio presente no lodo perante a quantidade de fluoreto em solução. Mesmo

com todas as interações nas quais o alumínio pode encontrar-se susceptível, ainda é possível realizar a adsorção de grande parte do fluoreto presente.

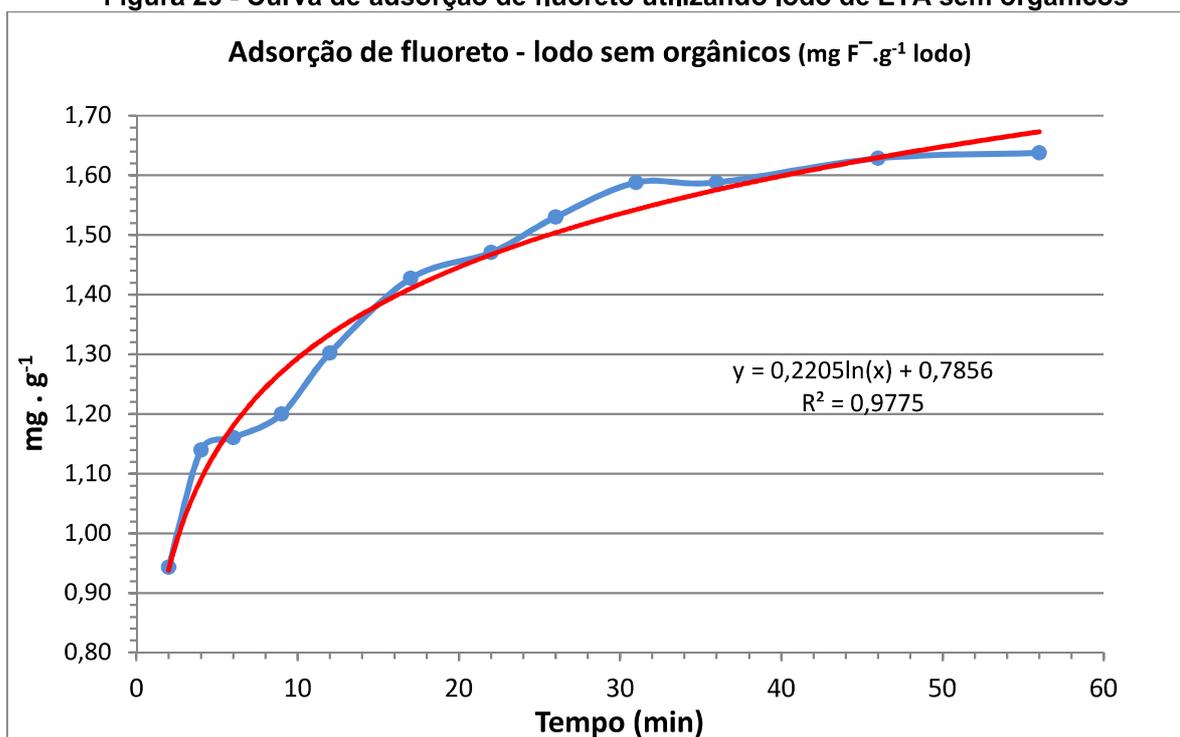
Alguns trabalhos na literatura utilizam concentrações mais altas de fluoreto – de 20 a 100 mg.L<sup>-1</sup> (Sujana et al, 1998; Gong et al, 2012). É possível que, dada a grande quantidade de fluoreto presente, a adsorção seja influenciada de maneira mais expressiva pelas hidroxilas do meio. Além disso, a função tamponante do lodo de ETA influenciou diretamente no rendimento adsortivo.

### **5.3.2 Influência da matéria orgânica na adsorção de fluoreto**

A matéria orgânica presente no lodo de ETA pode reduzir a capacidade adsortiva do mesmo através do recobrimento dos sítios ativos de alumina ou interação entre substâncias húmicas e alumínio. Portanto, neste ensaio utilizou-se uma amostra do lodo de ETA sem orgânicos para que o rendimento fosse comparado com aquele alcançado pelo lodo *in natura*.

Os dados do ensaio também seguem no Apêndice A, Tabela A9. Na Figura 29, tem-se a curva adsortiva obtida no experimento.

Figura 29 - Curva de adsorção de fluoreto utilizando lodo de ETA sem orgânicos



A partir da curva de adsorção da Figura 29 é possível visualizar o aumento significativo da capacidade adsorptiva do lodo quando da sua utilização sem a presença de material orgânico.

O melhor rendimento obtido do lodo *in natura* (com orgânicos) foi de 0,354 mg F<sup>-</sup>.g<sup>-1</sup>, enquanto do lodo sem orgânicos foi de 1,005 mg F<sup>-</sup>.g<sup>-1</sup>. Uma capacidade de adsorção quase três vezes maior.

Esse ganho adsorptivo deve-se a uma maior concentração de alumínio por grama de lodo, dada a remoção da matéria orgânica que se encontrava no material. Ademais, conforme mencionado anteriormente, no lodo *in natura* parte da alumina encontra-se recoberta pelos orgânicos presentes na amostra, impedindo que estes sítios ativos entrem em contato com o fluoreto.

Novamente utilizou-se a aplicação no gráfico de uma linha de tendência logarítmica, com valor de R<sup>2</sup> de 0,9775, evidenciando, assim como nos ensaios anteriores, uma boa correlação entre quantidade de fluoreto adsorvido em função do tempo de contato.

### 5.3.3 Ensaio de adsorção de fluoreto empregando-se água *in natura* do poço Iperozinho

Neste item serão apresentadas as características da água do poço Iperozinho, bem como o resultado do processo de adsorção utilizando-se uma amostra da água deste poço.

➤ Características da água *in natura* do poço Iperozinho

O conhecimento das características da água *in natura* do poço Iperozinho é importante para que se possa avaliar possíveis interferentes a adsorção do fluoreto. Sendo assim, na Tabela 11 seguem características da água *in natura* do poço. Devido as mudanças que podem ocorrer nas características da água de acordo com época do ano e fatores ambientais (períodos de chuva ou seca), optou-se por registrar os valores aferidos ao longo de 2015 pelo Laboratório de Controle Sanitário da Sabesp responsável pelo monitoramento da qualidade da água do poço.

Tabela 11 - Características da água *in natura* do poço Iperozinho (Capela do Alto - SP)

Parâmetro	Unidade	Concentração	
		1º sem. 2015	2º sem. 2015
Alumínio	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,05	< 0,05
Ferro	mg.L <sup>-1</sup>	0,12	< 0,05
Manganês	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,02	< 0,02
Sódio	mg.L <sup>-1</sup>	51,52	97,44
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,2	< 0,2
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	< 0,1	< 0,1
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	6,85	7,30

Dureza total	mg.L <sup>-1</sup>	39 (*)	
Alcalinidade total	mg.L <sup>-1</sup>	145 (*)	
Sulfato	mg.L <sup>-1</sup>	20,72	30,08

(\*) Sem dados do último ano, utilizada a média de anos anteriores

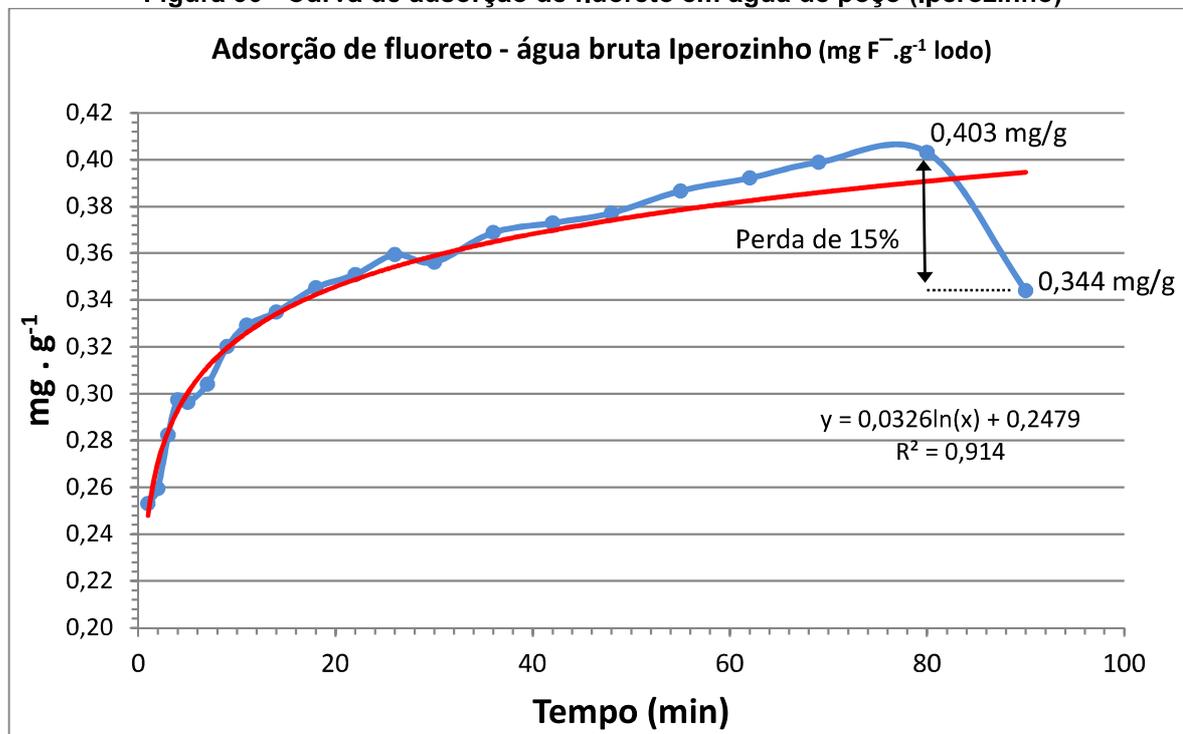
A análise de concentração de fluoreto foi realizada antes do início do ensaio de adsorção e obteve-se como resultado  $2,80 \pm 0,02 \text{ mg F}^- \cdot \text{L}^{-1}$ .

➤ Ensaio de adsorção em água *in natura* do poço Iperozinho

Os dados obtidos para construção da curva de adsorção seguem na Tabela A10 (ver Apêndice A).

A seguir tem-se, na Figura 30, a curva de adsorção obtida neste experimento.

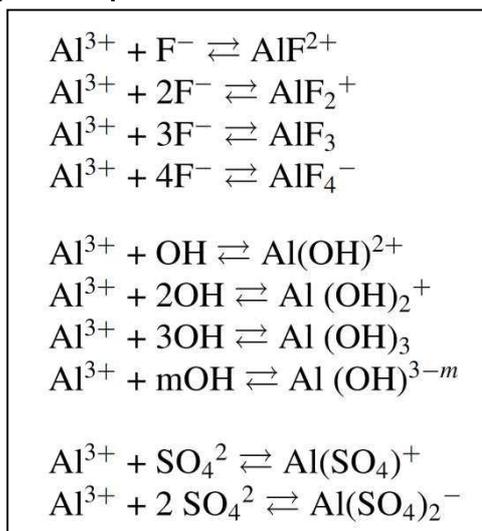
Figura 30 - Curva de adsorção de fluoreto em água de poço (Iperozinho)



Por meio dos dados obtidos, pode notar-se que o rendimento do processo de adsorção utilizando-se a água *in natura* do poço Iperozinho foi comparável aos resultados alcançados pelos ensaios feitos em amostras padronizadas de ácido fluossilícico. O experimento realizado em pH 4, que obteve o melhor rendimento dentro do espaço amostral, chegou a uma adsorção máxima de  $0,354 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo, enquanto o ensaio realizado na água do poço Iperozinho teve um rendimento final de  $0,344 \text{ mg F}^- \cdot \text{g}^{-1}$  de lodo, uma diferença de 2,9%.

A partir do gráfico é possível notar nitidamente uma queda entre as duas últimas leituras realizadas (minutos 80 e 90). A partir do minuto 80, interrompeu-se a agitação da amostra. Ou seja, a amostra seguinte foi coletada após 10 minutos de descanso da solução. O fato do alumínio ter seu equilíbrio químico com o fluoreto deslocado devido a presença, não apenas de íons hidroxila como também de íons sulfato, conforme descrito por Ku et al (2002), pode explicar essa diferença entre as duas últimas leituras. Durante os testes em solução padrão, a hidroxila era o único interferente presente no meio. Já nos testes em amostra de água, a quantidade de interferentes aumenta, modificando ainda mais o equilíbrio químico das espécies presentes em solução. Na Figura 31, seguem os equilíbrios químicos propostos para as espécies em questão: alumínio, fluoreto, hidroxila e sulfato.

**Figura 31 - Equações de equilíbrio químico de íons  $\text{Al}^{3+}$  com íons fluoreto, hidroxila e sulfato.**



Fonte: KU et al, 2002.

Ao contrário do ocorrido com as amostras padrão, a água do Iperozinho não apresentou mudança de pH após o experimento. O pH inicial era 8,3 e o final permaneceu o mesmo, provavelmente devido a alcalinidade presente na amostra de água do poço, acarretando em uma resistência maior do meio a uma redução de pH.

As hidroxilas presentes no meio também não apresentaram interferência significativa neste ensaio. Assim como nos experimentos em solução padrão, uma das possibilidades para o bom rendimento venha da proporção de fluoreto com relação a quantidade de sítios ativos de alumínio.

Em contrapartida, o parâmetro turbidez mostrou-se mais sensível na amostra de água de poço. A turbidez natural era de 0,53 NTU e após o experimento este valor subiu para 38 NTU. A mistura foi filtrada em papel e em seguida apresentou 10 NTU de turbidez. Os valores de turbidez apresentados são consideravelmente mais altos do que aqueles aferidos nas amostras de solução padrão que foram entre 2 e 3 NTU. Possivelmente o pH mais alto (8,3) durante todo o ensaio provocou uma maior solubilização de impurezas presentes no lodo, como por exemplo, os ácidos húmicos.

#### **5.3.4 Análise de alumínio (amostras de água pós-adsorção)**

A concentração de alumínio em amostras de lodo de ETA pode ser bastante elevada, a depender da quantidade de coagulante utilizado na estação de tratamento. Como visto na Tabela 6, o lodo utilizado apresentava concentração de alumínio de 18485 mg.kg<sup>-1</sup>.

Sendo assim, optou-se por realizar análises de alumínio residual nas amostras submetidas aos ensaios de adsorção (item 4.3.4).

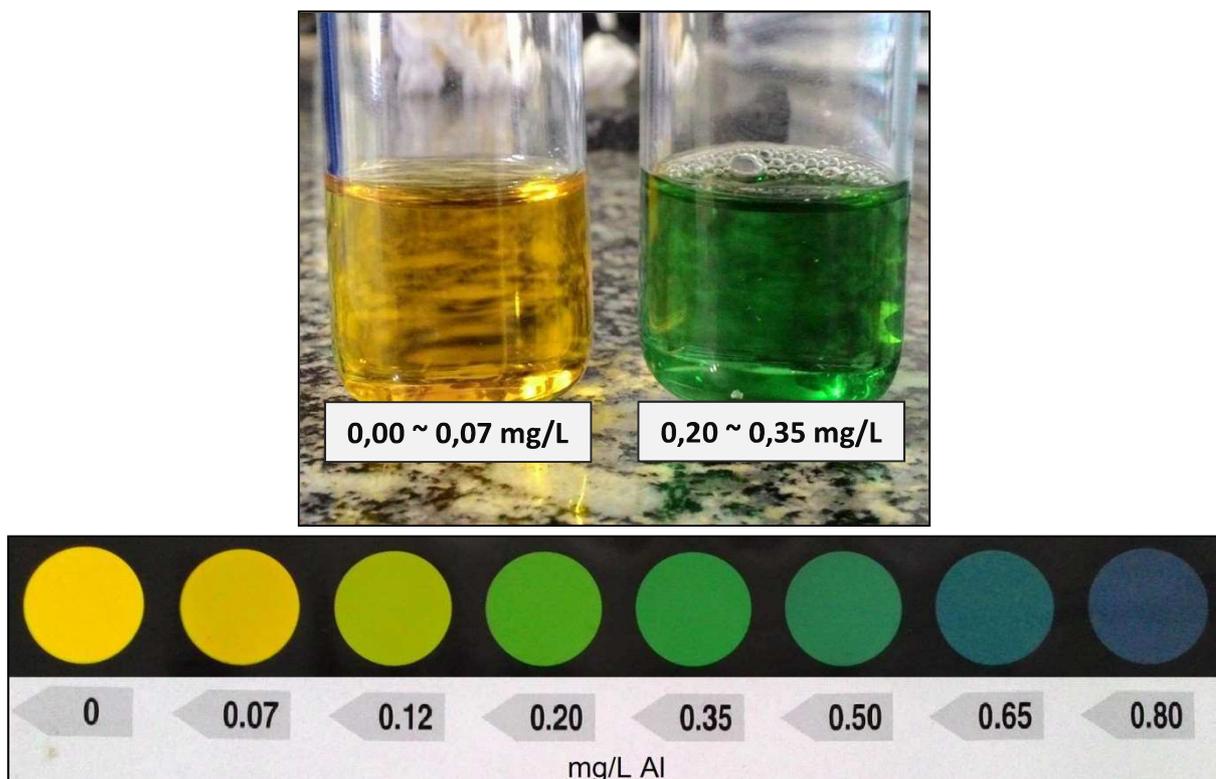
Segundo a Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido de alumínio em amostras de água potável é 0,2 mg.L<sup>-1</sup>. Portanto, o valor desejável para concentração deste elemento nas amostras utilizadas deve permanecer inferior a este limite.

Durante os testes em solução padrão, não houve solubilização significativa de alumínio nas amostras. Todas as leituras realizadas apresentaram concentrações entre 0,00 e 0,07 mg Al.L<sup>-1</sup>. Inferior ao valor estabelecido pela Portaria 2914/11.

A amostra do poço Iperozinho, entretanto, apresentou concentração acima do limiar estabelecido pelos padrões de potabilidade, estando sua concentração entre 0,20 e 0,35 mg.L<sup>-1</sup>. Essa maior solubilização de alumínio provavelmente deve-se a presença de outros íons em solução, que provocam o deslocamento do equilíbrio químico do alumínio.

A seguir, na Figura 32, é possível visualizar o resultado do teste de alumínio realizado em uma das amostras de solução padrão e na amostra do poço Iperozinho, juntamente com os valores de concentração de alumínio de acordo com a coloração apresentada.

**Figura 32 - Teste de alumínio nas amostras pós ensaio adsortivo. Em solução padrão (esquerda) e do poço (direita) e cartão comparativo de cores de acordo com a concentração do metal.**



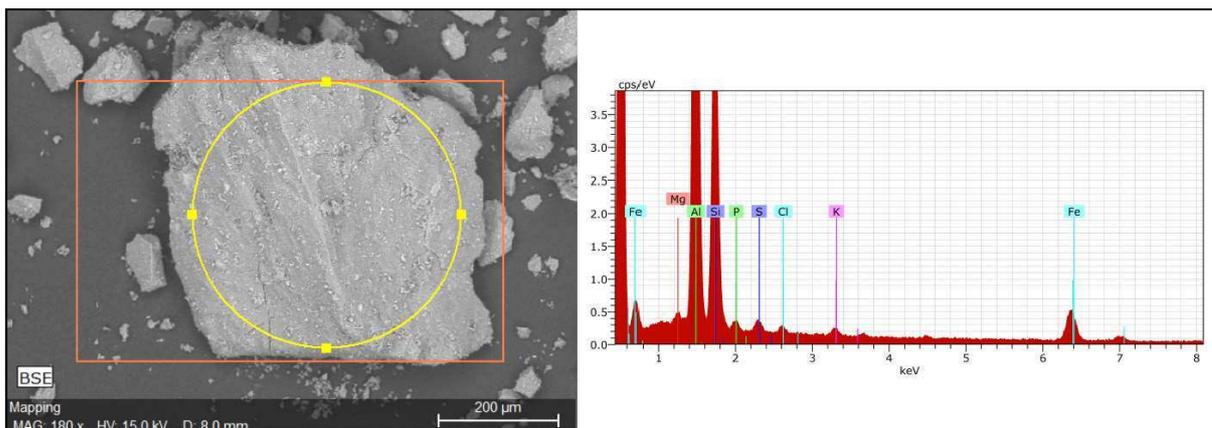
#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raio-x mostra-se importante para conhecimento da superfície do material e identificação dos elementos químicos presentes na amostra. Nas análises a seguir, priorizou-se a identificação dos principais componentes deste trabalho: alumínio e fluoreto.

Primeiramente realizou-se uma análise de identificação na amostra de lodo antes dos testes de adsorção.

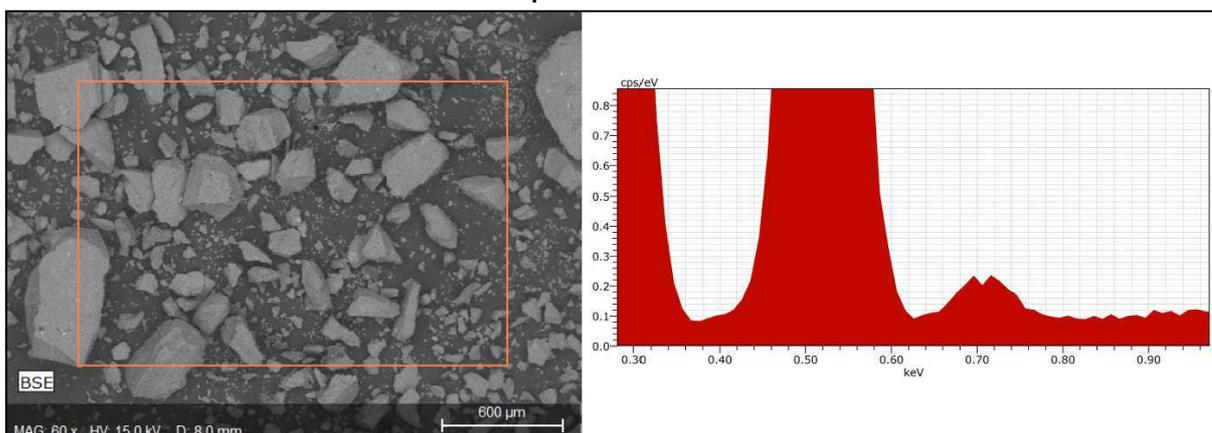
A Figura 33 apresenta uma partícula de lodo com aumento de 180 vezes ao lado de seu espectro de EDS, que evidencia a presença de alguns elementos já mencionados na análise de caracterização do lodo, como fósforo, magnésio, ferro, silício (por se tratar de amostra do lodo de ETA *in natura*, não se tem presença de silício proveniente da solução padrão de ácido fluossilícico utilizado nos ensaio de adsorção) e cloro (que podem estar presentes como cloretos em metais oxidados ou matéria orgânica degradada decorrente do processo de desinfecção por hipoclorito de sódio). Além destes, é possível visualizar uma alta concentração de alumínio, derivado do processo de floculação da água.

**Figura 33 - Micrografia em MEV 180x do lodo de ETA *in natura* e seu respectivo espectro de EDS.**



A seguir, a Figura 34 exibe uma segunda micrografia do lodo de ETA. Apesar de nova região analisada, trata-se da mesma amostra da micrografia anterior. Desta vez, seu espectro de EDS é exibido com um zoom na região de 0,677 keV, região do espectro onde é possível encontrar energia relativa a radiação emitida pelo elemento flúor. Essa análise evidencia a inexistência de fluoreto, ou compostos fluoretados, na amostra de lodo *in natura*, antes da utilização nos ensaios.

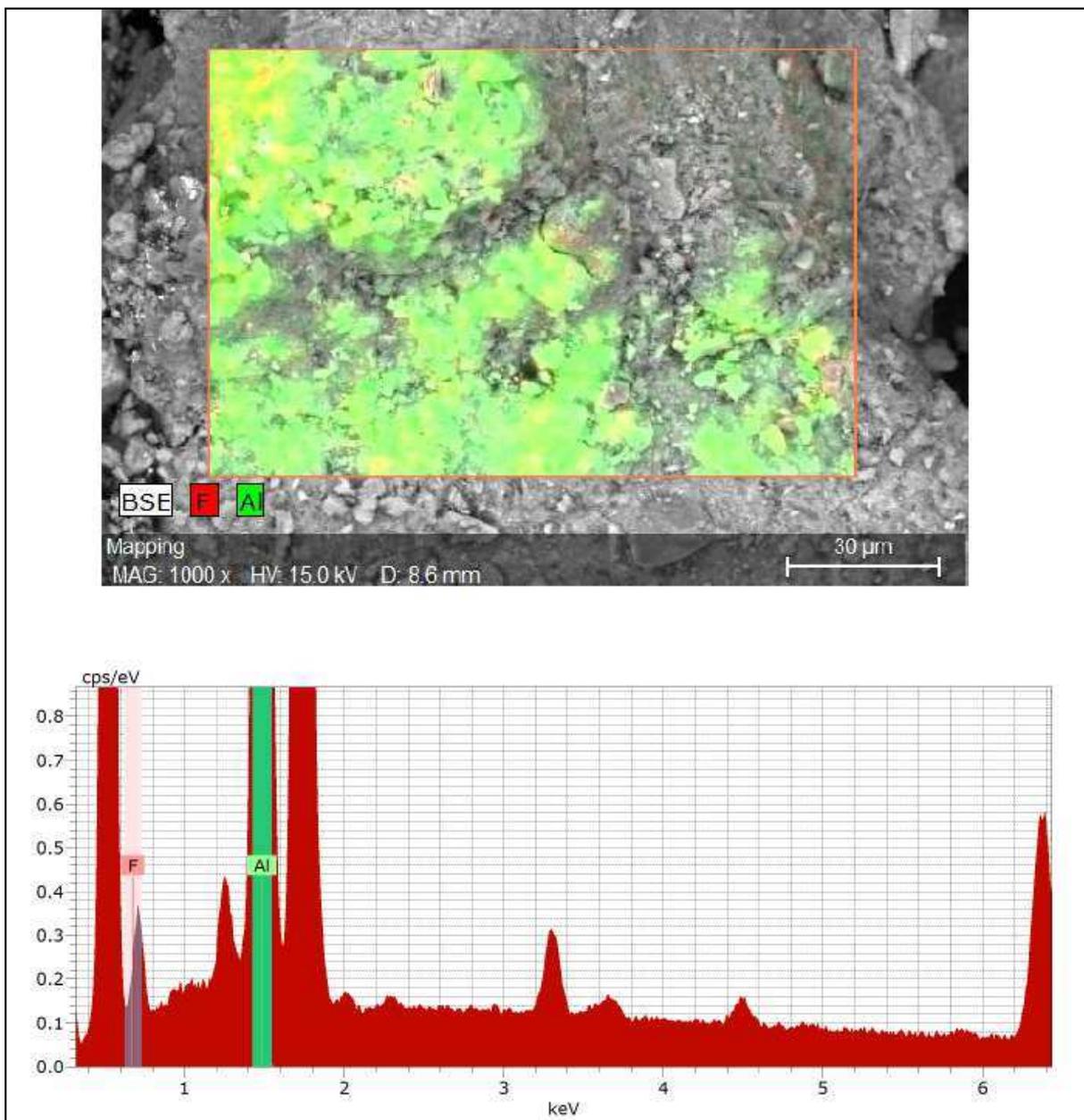
**Figura 34 - Micrografia em MEV 60x do lodo de ETA com zoom na região de 0,677 keV do espectro de EDS.**



Após a realização dos ensaios, submeteu-se as amostras de lodo de ETA com fluoreto adsorvido a novas análises no MEV.

Na sequência, tem-se a Figura 35 com a microscopia realizada na amostra utilizada no ensaio em pH 4.

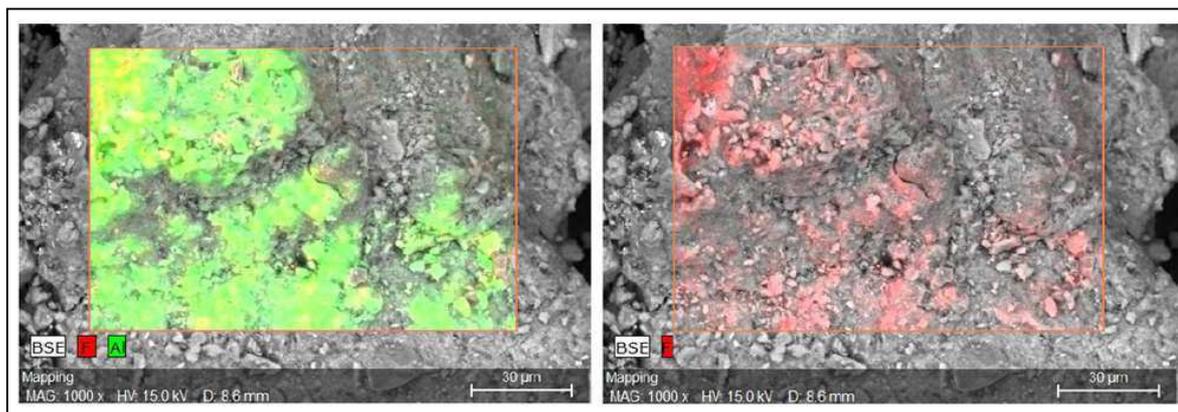
**Figura 35 - Micrografia em MEV de 1000x do lodo de ETA com fluoreto adsorvido, destacando-se os elementos alumínio e flúor.**



Como esperado após os ensaios de adsorção, é possível visualizar o pico referente a presença do flúor na amostra, 0,677 keV, no espectro de EDS. Na imagem da microscopia, destacam-se os elementos flúor, em vermelho, e alumínio, em verde.

Por conta da predominância de alumínio no lodo, a identificação do flúor fica comprometida. Sendo assim, segue Figura 36 destacando ambos os elementos em duas diferentes micrografias, comparadas lado a lado.

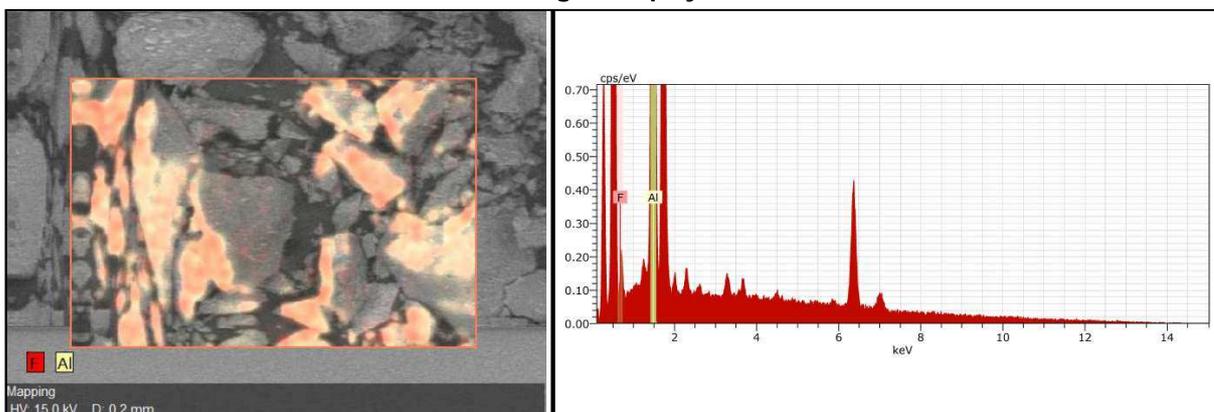
**Figura 36 - Comparativo das micrografias em MEV do lodo de ETA com destaque dos elementos alumínio e flúor.**



A partir da Figura 36, o resultado do processo de adsorção do fluoreto pelo alumínio presente no lodo torna-se evidente. Através dessa imagem é possível perceber que a região onde o fluoreto se encontra coincide com a região onde encontra-se com predominância o alumínio.

Realizou-se a seguir, a microscopia das amostras do lodo utilizado no ensaio com a água do poço Iperozinho. Na Figura 37 nota-se novamente a presença do flúor, realçado em vermelho, nas mesmas regiões de localização do alumínio, realçado em amarelo. O relevo heterogêneo da amostra, ainda que macerada, pode ter levado a uma leitura pouco regular do MEV.

Figura 37 - Micrografia em MEV do lodo de ETA utilizado na adsorção de fluoreto da amostra de água de poço.



## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

À partir dos experimentos realizados permite-se concluir que:

- ❖ O lodo de ETA mostrou-se eficiente na remoção do fluoreto em solução, tanto de soluções padrão como de uma amostra de água *in natura*, sem que qualquer tipo de tratamento prévio do lodo tenha sido necessário.
- ❖ Ao contrário de outros adsorventes, como aqueles baseados na alumina e seus óxidos ou hidróxidos, o lodo de ETA não apresentou perda expressiva do rendimento adsorptivo quando utilizado em águas com pH alcalino. Ressalta-se, no entanto, que as soluções utilizadas apresentavam concentração de fluoreto mais baixa quando comparadas a dados da literatura.
- ❖ Apesar da grande concentração de alumínio encontrada no lodo de ETA, não houve solubilização considerável deste metal, mantendo-se próximo ao limite de potabilidade. Uma análise quantitativa faz-se necessária para uma melhor conclusão, no entanto.

Recomenda-se para próximos trabalhos:

- ❖ Realizar ensaios com diferentes proporções de lodo de ETA e concentração de fluoreto. A fim de ajustar-se os valores de adsorção às isotermas de Langmuir e Freundlich.

- ❖ Utilização de outras amostras de lodo de ETA, como por exemplo, aqueles provenientes de ETAs que utilizem sulfato de alumínio como coagulante.
- ❖ Modificação de outros parâmetros de adsorção, como temperatura, e utilização de água de outras localidades, para melhor entendimento de interferentes e rendimento do processo adsortivo do fluoreto em lodo de ETA.
- ❖ Devido aos sítios ativos presentes no lodo, recomenda-se a investigação de seu poder adsortivo em outros íons, como por exemplo, arsênio.
- ❖ Estudo de competição entre os íons presentes. Por tratar-se de uma matriz complexa, o uso do lodo de ETA *in natura* requer um estudo aprofundado sobre íons que possam competir no processo adsortivo com o alumínio, como cálcio e magnésio. Além de investigação do poder quelante que as substâncias húmicas podem ter sobre o fluoreto em intervalos de pH variados.
- ❖ Verificar possíveis contaminantes, além do alumínio, que possam ser solubilizados nas amostras de água utilizadas no processo de adsorção, a fim de mitigar quaisquer dúvidas quanto a segurança do processo em se utilizar um rejeito sólido para tratamento de água potável. Íons ferro estão presentes em amostras de lodo e podem sofrer solubilização.
- ❖ Investigação dos custos da utilização deste material comparando-o com produtos comerciais já utilizados, levando-se em consideração o rendimento de cada um.

- ❖ Neste trabalho utilizaram-se amostras de lodo de ETA *in natura*, sem qualquer tipo de tratamento prévio. Possíveis tratamentos no lodo, como a remoção de orgânicos, poderiam aumentar seu poder de adsorção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>.

AL-FAIYZ, Y. S. S. CPMAS <sup>13</sup>C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.018>

ALCHERA, J. R.; SEIXAS, M. E. P.; MORAES, E. B.; SILVA, S. J. A. Alumina ativada para a desfluoretação de águas. *Revista DAE*, v. 47, n. 148, 1987.

AMINI, M.; MUELLER, K.; ABBASPOUR, K. C.; ROSENBERG, T.; AFYUNI, M.; MOLLER, K. N.; SARR, M.; JOHNSON, C. A. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 10, p. 3662-3668, 2008.

ASADA, L. N. *Avaliação dos efeitos do recebimento do lodo de estação de tratamento de água em sistema de tratamento de esgoto pelo processo de lodo ativado com aeração prolongada*. 2007. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K. Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p. 976-985, 2008.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B.; BHAT, V. T. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal*, v.140, p. 6-14, 2008.

BARBIER, O.; ARREOLA-MENDOZA, L.; RAZO, L. M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, v. 188, p. 319-333, 2010.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption – a review. *Chemical Engineering Journal*, v.171, p.811-840, 2011.

BELLÉ, B. L. L.; LACERDA, V. R.; DE CARLI, A. D.; ZAFALON, E. J.; PEREIRA, P. Z. Análise da fluoretação da água de abastecimento público da zona urbana do município de Campo Grande (MS). *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 14, n. 4, p. 1261-1266, 2009.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, 543-551, 1999.

BENLALLA, A.; ELMOUSSAOUITI, M.; DAHHOU, M.; ASSAFI, M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 171-177, 2015.

BERENHAUSER, A. H. T.; PIVELI, R. P.; FERREIRA FILHO, S. S. Remoção de fluoreto de águas para abastecimento público pelo processo de osmose reversa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. *Resumos...* Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

BITTENCOURT, S.; SERRAT, B. M.; AISSE, M. M.; MARIN, L. M. K. S.; SIMÃO, C. C. Aplicação de lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto em solo degradado. *Eng. Sanit. Ambient*, v. 17, n. 3, p. 315-324, 2012.

BRASIL. Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em: 12 jan. 2015.

BROUSSELLE, A.; BENMARHANIA, T.; BENHADJ, L. What are the benefits and risks of using return on investment to defend public health programs?. *Preventive Medicine Reports*, v. 3, p. 135-138, 2016.

BROWNE, D.; WHELTON, H.; O'MULLANE, D. Fluoride metabolism and fluorosis. *Journal of Dentistry*, v. 33, p. 177-186, 2005.

BRUNETO, G. Acidez do solo e calagem. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/solos/antigo/PDF/manejo%20e%20fertilidade%20zootecnia/Aula%202-Acidez%20e%20calagem%20do%20solo.pdf>>. Acessado em: 28 abr. 2016.

BRUNSON, L. R.; SABATINI, D. A. Methods for optimizing activated materials for removing fluoride from drinking water sources. *Journal of Environmental Engineering*, v. 142, n. 2, 2016.

CAMACHO, L. M.; TORRES, A.; SAHA, D.; DENG, S. Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 349, p. 307-313, 2010.

CHAO, I. R. S. *Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água*. 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHARBEL, M. Y. *Estudo para a remoção de fluoreto em águas e efluentes*. 1990. 180 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

CHEN, N.; ZHANG, Z.; FENG, C.; SUGIURA, N.; LI, M.; CHEN, R. Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 579-584, 2010.

CHERIFI, M.; BOUTEMINE, N.; LAEFER, D. F.; HAZOURLI, S. Effect of sludge pH and treatment time on the electrokinetic removal of aluminum from water potabilization treatment sludge. *Comptes Rendus Chimie*, v. 19, n. 4, p. 511-516, 2016.

CHOUHAN, S.; FLORA, S. J. S. Effects of fluoride on the tissue oxidative stress and apoptosis in rats: Biochemical assays supported by IR spectroscopy data. *Toxicology*, v. 254, p. 61-67, 2008.

COSTA, A. J. C. *Análise de viabilidade da utilização de lodo de ETA coagulado com cloreto de polialumínio (PAC) composto com areia como agregado miúdo em concreto para recomposição de calçadas – Estudo de caso na ETA do município de Mirassol-SP*. 2011. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CROCOMBE, L. Three years of water fluoridation may lead to a decrease in dental caries prevalence and dental caries experience in a community with high caries rates. *Journal of Evidence-Based Dental Practice*, v. 15, n. 3, p.124-125, 2015.

CURY, J. A.; TABCHOURY, C. P. M. Determination of appropriate exposure to fluoride in non-eme countries in the future. *Journal of Applied Oral Science*, v. 11, n. 2, p. 83-95, 2003.

DI BERNARDO, L., PAZ, L. P. S. *Seleção de tecnologias de tratamento de água*. São Carlos: Editora LDIBELTDA, 2008.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; DALMOLIN, R. S. D.; JACQUES, A. V. A.; MIELNICZUK, J.; ROSA, A. S. Impacto da queima nos atributos químicos e na composição química da matéria orgânica do solo e na vegetação. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.43, n.5, p.633-640, maio 2008.

DOU, X.; ZHANG, Y.; WANG, H.; WANG, T.; WANG, Y. Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water. *Water Research*, v. 45, n. 12, p. 3571-3578, 2011.

FONTANA, A. O. *Sistema de leito de drenagem e sedimentador como solução para redução de volume de lodo de decantadores e reuso de água de lavagem de filtros – Estudo de caso – ETA Cardoso*. 2004. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

FRAZÃO, P.; PERES, M. A.; CURY, J. A. Qualidade da água para consumo humano e concentração de fluoreto. *Rev. Saúde Pública*, São Paulo, v. 45, n. 5, 2011.

FREITAS, J. G.; FILHO, S. S. F.; PIVELI, R. P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 10, n. 2, 2005.

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

GAHLOT, S.; SHARMA, S.; KULSHRESTHA, V. Electrodeionization: An efficient way for removal of fluoride from tap water using an aluminum form of phosphomethylated resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 4664-4671, 2015.

GASTALDINI, A. L. G.; HENGEN, M. F.; GASTALDINI, M. C. C.; AMARAL, F. D.; ANTOLINI, M. B.; COLETTI, T. The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. *Construction and Building Materials*, v. 94, p. 513-520, 2015.

GEORGE, S.; PANDIT, P.; GUPTA, A. B. Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – Modeling and simulation studies. *Water Research*, v. 44, p. 3055-3064, 2010.

GILES, D. E.; MOHAPATRA, M.; ISSA, T. B.; ANAND, S.; SINGH, P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 3011-3022, 2011.

GONÇALVES, R. F.; BRANDÃO, J. T.; BARRETO, E. M. S. Viabilidade econômica da regeneração do sulfato de alumínio de lodos de estações de tratamento de águas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20., 199, Rio de Janeiro, *Anais*. Rio de Janeiro: ABAS, 1999.

GONG, W. X.; QU, J. H.; LIU, R. P.; LAN, H. C. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chemical Engineering Journal*. 189-190, p. 126-133, 2012.

GOVINDAN, K.; RAJA, M.; MAHESHWARI, S. U.; NOEL, M. OREN, Y. Comparison and understanding of fluoride removal mechanism in  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ion assisted electrocoagulation process using Fe and Al electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 1784-1793, 2015.

GUERRA, R. C.; ANGELIS, D. F. D. Classificação e biodegradação de lodo de estações de tratamento de água para descarte em aterro sanitário. *Arquivos do Instituto Biológico*, v. 72, n.1, p. 87-91, 2005.

HARRISON, P. T. C. Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 126, p. 1448-1456, 2005.

HILLIER, S.; COOPER, C.; KELLINGRAY, S.; RUSSELL, G.; HUGHES, H.; COGGON, D. Fluoride in drinking water and risk of hip fracture in the UK: a case-control study. *Lancet*, 355, p. 265-269, 2000.

IANO, F. G. *Efeito da ingestão crônica do fluoreto sobre o sistema oxidante/antioxidante de ratos*. 2012. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências

Odontológicas Aplicadas) – Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, Bauru, 2012.

IRIGOYEN-CAMACHO, M. E.; PÉREZ, A. G.; GONZÁLEZ, A. M.; ALVAREZ, R. H. Nutritional status and dental fluorosis among schoolchildren in communities with diferente drinking water fluoride concentrations in a central region in Mexico. *Science of The Total Environment*, v. 541, p. 512-519, 2016.

KATAYAMA, V. T. *Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica*. 2012. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

KIZINIEVIC, O.; ZURAUSKIENÉ, R.; KIZINIEVIC, V.; ZURAUSKAS, R. Utilization of sludge waste from water treatment for ceramic products. *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 464-473, 2013.

KU, Y.; CHIOU, H. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 133, p. 349-360, 2002.

LEVIN, S.; KRISHNAN, S.; RAJKUMAR, S.; HALERY, N.; BALKUNDE, P. Monitoring of fluoride in water samples using a smartphone. *Science of The Total Environment*, v. 551-552, p. 101-107, 2016.

LI, J.; LIU, X.; YU, Z.; YI, X.; JU, Y.; HUANG, J.; LIU, R. Removal of fluoride and arsenic by pilot vertical-flow constructed wetlands using soil and coal cinder as substrate. *Water Science & Technology*, v. 70, n. 4, p. 620-626, 2014.

LV, L.; HE, J.; WEI, M.; DUAN, X. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 8623-8628, 2006.

MEENAKSHI, R. C.; MAHESHWARI. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 456-463, 2006.

MENG, L.; CHAN, Y.; WANG, H.; DAI, Y.; WANG, X.; ZOU, J. Recycling of iron and silicon from drinking water treatment sludge for synthesis of magnetic iron oxide@SiO<sub>2</sub> composites. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 6, p. 5122-5133, 2016.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 132, p. 231-240, 2011.

MITTAL, M.; FLORA, S. J. S. Effect of individual and combined exposure to sodium arsenite and sodium fluoride on tissue oxidative stress, arsenic and fluoride levels in male mice. *Chemico-Biological Interactions*, v. 162, p. 128-139, 2006.

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

NOMURA, M. Dental healthcare reforms in Germany and Japan: A comparison of statutory health insurance policy. *Japanese Dental Science Review*, v. 44, n. 2, p. 109-117, 2008.

OKUDA, T.; NISHIJIMA, W.; SUGIMOTO, M.; SAKA, N.; NAKAI, S.; TANABE, K.; ITO, J.; TAKENAKA, K.; OKADA, M. Removal of coagulant aluminum from water treatment residuals by acid. *Water Research*, v. 60, n. 1, p. 75-81, 2014.

OLIVEIRA, A. P. S. *Avaliação dos atributos de um latossolo adubado com lodo de estação de tratamento de água*. 2015. 95 f. Trabalho Final de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2015.

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 324-330, 2004.

OMOTO, E. S. *Avaliação do descarte de lodo da ETA diretamente na rede coletora de esgotos*. Mimeo. s.d. 7p.

PADHI, S.; TOKUNAGA, T. Surface complexation modeling of fluoride sorption onto calcite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 1892-1900, 2015.

PEREIRA, S. B.; LIMA, W. N.; EL-ROBRINI, M. Caracterização química e aspectos geoquímicos relevantes da matéria orgânica de sedimentos em suspensão na foz do Rio Amazonas. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais*, Belém, v.1, n.1, p.167-179, jan-abr. 2006.

PEREIRA, S. L. M. *Características físicas, químicas e microbiológicas do lodo das lagoas da ETA Gramame*. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

PROSAB. Aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento de água e esgotos sanitários, inclusive com a utilização de técnicas consorciadas com resíduos sólidos urbanos. Curitiba: ABES-RJ, 2011, 273 p.

PROSAB. Filtração direta aplicadas a pequenas comunidades. São Carlos: ABES-RJ, 2003, 498 p.

PROSAB. Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES-RJ, 1999, 233 p.

RABB-WAYTOWICH, D. Water fluoridation in Canada: past and present. *Journal of the Canadian Dental Association*, v. 75, n. 6, 2009.

RAMOS, M. *Recuperação de alumínio de lamas químicas de estações de tratamento de águas*. 2001. 103 f. Relatório de estágio curricular da LEQ 2000/2001 – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2001.

RICHTER, C. A. *Água: Métodos e tecnologia de tratamento*. São Paulo: Blucher, 2009.

RODRIGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and  $^1\text{H}$  NMR techniques. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 623-637, 2016.

SILVA, E. T.; MELO, W. J.; TEIXEIRA, S. T. Chemical attributes of a degraded soil after application of water treatment sludges. *Sci. Agric.*, Piracicaba, v.62, n.6, p.559-563, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA, F. R. *Compósito de lodo de estação de tratamento de água e serragem de madeira para uso como agregado graúdo em concreto*. 2010. 211 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SUJANA, M. G.; THAKUR, R. S.; RAO, S. B. Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 206, p. 94-101, 1998.

SUN, R.; ZHANG, H.; QU, J.; YAO, H.; YAO, J.; YU, Z. Supercritical carbon dioxide fluid assisted synthesis of hierarchical  $\text{AlOOH}@$ reduced graphene oxide hybrids for efficient removal of fluoride ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 292, p. 174-182, 2016.

TANG, W.; KOVALSKY, P.; HE, D.; WAITE, T. D. Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization. *Water Research*, v. 84, p. 342-349, 2015.

TCHOMGUI-KAMGA, E.; NGAMENI, E.; DARCHEN, A. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using new charcoals that contain calcium compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 346, 494-499, 2010.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R.; ALÉSSIO, P. SANTOS, G. T. A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. *Cerâmica*, v. 52. p. 215-220, 2006.

TOLEDO, K. Desmatamento eleva em 100 vezes o custo do tratamento da água. Agência FAPESP. Disponível em: <[http://agencia.fapesp.br/desmatamento\\_eleva\\_em\\_100\\_vezes\\_o\\_custo\\_do\\_tratamento\\_da\\_agua/19036/](http://agencia.fapesp.br/desmatamento_eleva_em_100_vezes_o_custo_do_tratamento_da_agua/19036/)>. Acessado em: 05 mar. 2015.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*, v. 112, p. 97-103, 2014.

XU, N.; LIU, Z.; BIAN, S.; DONG, Y.; LI, W. Preparation of MnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent with large specific surface area for fluoride removal. *Particuology*, 2016, <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2016.01.005>.

YIN, X. H.; HUANG, G. L.; LIN, D. R.; WAN, C. C.; WANG, Y. D.; SONG, J. K.; XU, P. Exposure to fluoride in drinking water and hip fracture risk: A meta-analysis of observational studies. *PLoS One*, v. 10 (5), 2015.

## APÊNDICE A – DADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO DO FLUORETO EM LODO DE ETA

Tabelas com os dados obtidos nos processos de adsorção realizados ao longo do trabalho.

**Tabela A1 - Ensaio de adsorção de fluoreto em lodo de ETA (teste prévio)**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg totais em solução	mg totais removidas	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,74	1,74	***	***
1	980	0,97	0,951	0,77	0,227
3	960	0,93	0,893	0,81	0,239
5	940	0,92	0,865	0,82	0,242
7	920	0,91	0,837	0,83	0,245
10	900	0,88	0,792	0,86	0,254
13	880	0,87	0,766	0,87	0,257
17	860	0,87	0,748	0,87	0,257
21	840	0,86	0,722	0,88	0,260
31	820	0,7	0,574	1,04	0,307
42	800	0,61	0,488	1,13	0,333
47	780	0,6	0,468	1,14	0,336
57	760	0,61	0,464	1,13	0,333
63	740	0,65	0,481	1,09	0,322

➤ **Dados dos ensaios realizados para verificação da influência do pH**

**Tabela A2 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 4**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	2,02	2,0200	***	***
3	980	0,93	0,911	1,109	0,222
4	960	0,93	0,893	1,127	0,226
6	940	0,84	0,790	1,230	0,247
9	920	0,81	0,745	1,275	0,256
12	900	0,73	0,657	1,363	0,273
15	880	0,68	0,598	1,422	0,285
18	860	0,65	0,559	1,461	0,293
21	840	0,64	0,538	1,482	0,297
25	820	0,62	0,508	1,512	0,303
30	800	0,57	0,456	1,564	0,313
35	780	0,54	0,421	1,599	0,320
40	760	0,50	0,380	1,640	0,329
45	740	0,48	0,355	1,665	0,334
50	720	0,47	0,338	1,682	0,337
55	700	0,47	0,329	1,691	0,339
61	680	0,44	0,299	1,721	0,345
66	660	0,41	0,271	1,750	0,351
71	640	0,40	0,256	1,764	0,354

76	620	0,41	0,254	1,766	0,354
----	-----	------	-------	-------	-------

**Tabela A3 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 5**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,73	1,73	***	***
1	980	0,84	0,823	0,907	0,181
2	960	0,82	0,787	0,943	0,188
3	940	0,78	0,733	0,997	0,199
5	920	0,74	0,681	1,049	0,209
7	900	0,71	0,639	1,091	0,217
10	880	0,67	0,590	1,140	0,227
12	860	0,63	0,542	1,188	0,237
15	840	0,58	0,487	1,243	0,248
18	820	0,53	0,435	1,295	0,258
21	800	0,50	0,400	1,330	0,265
25	780	0,47	0,367	1,363	0,272
30	760	0,44	0,334	1,396	0,278
35	740	0,43	0,318	1,412	0,281
40	720	0,41	0,295	1,435	0,286
45	700	0,39	0,273	1,457	0,290
50	680	0,37	0,252	1,478	0,295

55	660	0,36	0,238	1,492	0,297
60	640	0,34	0,218	1,512	0,301
65	620	0,34	0,211	1,519	0,303

**Tabela A4 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 6**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,7	1,7	***	***
1	980	0,96	0,941	0,759	0,152
2	960	0,87	0,835	0,865	0,173
3	940	0,79	0,742	0,957	0,192
4	920	0,79	0,727	0,973	0,195
5	900	0,75	0,675	1,025	0,205
7	880	0,7	0,616	1,084	0,217
10	860	0,67	0,576	1,124	0,225
13	840	0,63	0,529	1,171	0,235
16	820	0,6	0,492	1,208	0,242
20	800	0,57	0,456	1,244	0,249
25	780	0,54	0,421	1,279	0,256
30	760	0,52	0,395	1,305	0,262
35	740	0,49	0,362	1,337	0,268
40	720	0,47	0,338	1,362	0,273
45	700	0,45	0,315	1,385	0,278

50	680	0,43	0,292	1,408	0,282
55	660	0,41	0,270	1,429	0,287
60	640	0,39	0,249	1,450	0,291
65	620	0,39	0,241	1,458	0,292
70	600	0,38	0,228	1,472	0,295

**Tabela A5 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 7**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,71	1,71	***	***
1	980	0,820	0,804	0,906	0,180
2	960	0,770	0,739	0,971	0,193
3	940	0,720	0,677	1,033	0,205
4	920	0,660	0,607	1,103	0,219
5	900	0,640	0,576	1,134	0,225
7	880	0,620	0,546	1,164	0,231
10	860	0,550	0,473	1,237	0,245
13	840	0,540	0,454	1,256	0,249
16	820	0,520	0,426	1,284	0,255
21	800	0,490	0,392	1,318	0,262
25	780	0,450	0,351	1,359	0,270
30	760	0,430	0,327	1,383	0,274
35	740	0,400	0,296	1,414	0,281

40	720	0,400	0,288	1,422	0,282
45	700	0,400	0,280	1,430	0,284
50	680	0,410	0,279	1,431	0,284
55	660	0,390	0,257	1,453	0,288
60	640	0,370	0,237	1,473	0,292
65	620	0,380	0,236	1,474	0,293
70	600	0,350	0,210	1,500	0,298

**Tabela A6 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 8**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,88	1,88	***	***
1	980	0,9	0,882	0,998	0,200
2	960	0,82	0,787	1,093	0,219
3	940	0,82	0,771	1,109	0,222
4	920	0,81	0,745	1,135	0,227
5	900	0,73	0,657	1,223	0,245
7	880	0,67	0,590	1,290	0,258
9	860	0,67	0,576	1,304	0,261
11	840	0,62	0,521	1,359	0,272
13	820	0,63	0,517	1,363	0,273
17	800	0,57	0,456	1,424	0,285
21	780	0,55	0,429	1,451	0,290

25	760	0,57	0,433	1,447	0,289
30	740	0,55	0,407	1,473	0,295
35	720	0,54	0,389	1,491	0,298
40	700	0,54	0,378	1,502	0,300
45	680	0,53	0,360	1,520	0,304
50	660	0,53	0,350	1,530	0,306
55	640	0,48	0,307	1,573	0,315
60	620	0,51	0,316	1,564	0,313
65	600	0,51	0,306	1,574	0,315
70	580	0,49	0,284	1,596	0,319
75	560	0,48	0,269	1,611	0,322
80	540	0,48	0,259	1,621	0,324

**Tabela A7 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 9**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,92	1,92	***	***
1	980	0,93	0,911	1,009	0,203
2	960	0,78	0,749	1,171	0,236
3	940	0,75	0,705	1,215	0,244
4	920	0,7	0,644	1,276	0,257
5	900	0,67	0,603	1,317	0,265
7	880	0,64	0,563	1,357	0,273

9	860	0,59	0,507	1,413	0,284
11	840	0,59	0,496	1,424	0,287
13	820	0,54	0,443	1,477	0,297
16	800	0,53	0,424	1,496	0,301
19	780	0,51	0,398	1,522	0,306
23	760	0,48	0,365	1,555	0,313
27	740	0,45	0,333	1,587	0,319
30	720	0,43	0,310	1,610	0,324
35	700	0,41	0,287	1,633	0,329
40	680	0,4	0,272	1,648	0,332
45	660	0,39	0,257	1,663	0,335
50	640	0,37	0,237	1,683	0,339
55	620	0,36	0,223	1,697	0,341
60	600	0,36	0,216	1,704	0,343
65	580	0,36	0,209	1,711	0,344
70	560	0,37	0,207	1,713	0,345
75	540	0,39	0,211	1,709	0,344

**Tabela A8 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em pH 10**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	1,86	1,86	***	***
1	980	1,08	1,058	0,802	0,165

2	960	1,1	1,056	0,804	0,166
3	940	1,06	0,996	0,864	0,178
4	920	1,05	0,966	0,894	0,184
5	900	0,96	0,864	0,996	0,205
7	880	0,97	0,854	1,006	0,208
9	860	0,94	0,808	1,052	0,217
11	840	0,97	0,815	1,045	0,216
13	820	0,94	0,771	1,089	0,225
15	800	0,91	0,728	1,132	0,233
18	780	0,85	0,663	1,197	0,247
22	760	0,82	0,623	1,237	0,255
26	740	0,74	0,548	1,312	0,271
30	720	0,77	0,554	1,306	0,269
35	700	0,79	0,553	1,307	0,269
40	680	0,72	0,490	1,370	0,283
45	660	0,69	0,455	1,405	0,290
50	640	0,64	0,410	1,450	0,299
55	620	0,69	0,428	1,432	0,295
60	600	0,69	0,414	1,446	0,298
65	580	0,68	0,394	1,466	0,302
70	560	0,68	0,381	1,479	0,305
75	540	0,66	0,356	1,504	0,310
78	520	0,74	0,385	1,475	0,304

➤ **Dados do ensaio para verificação da influência da matéria orgânica**

**Tabela A9 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto utilizando lodo de ETA sem orgânicos**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	2,58	2,58	***	***
2	980	1,67	1,637	0,943	0,579
4	960	1,50	1,440	1,140	0,699
6	940	1,51	1,419	1,161	0,712
9	920	1,50	1,380	1,200	0,736
12	900	1,42	1,278	1,302	0,799
17	880	1,31	1,153	1,427	0,876
22	860	1,29	1,109	1,471	0,902
26	840	1,25	1,050	1,530	0,939
31	820	1,21	0,992	1,588	0,974
36	800	1,24	0,992	1,588	0,974
46	780	1,22	0,952	1,628	0,999
56	760	1,24	0,942	1,638	1,005

➤ **Dados de adsorção na água do poço Iperozinho**

**Tabela A10 - Dados obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto em água de poço (Iperozinho)**

t (min)	mL de solução	Concentração da solução (mg.L <sup>-1</sup> )	mg F <sup>-</sup> em solução	mg F <sup>-</sup> adsorvido	Adsorção mg <sub>F</sub> /g <sub>lodo</sub>
0	1000	2,90	2,900	***	***
1	980	1,64	1,607	1,293	0,253
2	960	1,64	1,574	1,326	0,259
3	940	1,55	1,457	1,443	0,282
4	920	1,50	1,380	1,520	0,297
5	900	1,54	1,386	1,514	0,296
7	880	1,53	1,346	1,554	0,304
9	860	1,47	1,264	1,636	0,320
11	840	1,45	1,218	1,682	0,329
14	820	1,45	1,189	1,711	0,335
18	800	1,42	1,136	1,764	0,345
22	780	1,42	1,108	1,792	0,351
26	760	1,40	1,064	1,836	0,359
30	740	1,46	1,080	1,820	0,356
36	720	1,41	1,015	1,885	0,369
42	700	1,42	0,994	1,906	0,373
48	680	1,43	0,972	1,928	0,377
55	660	1,40	0,924	1,976	0,387

62	640	1,40	0,896	2,004	0,392
69	620	1,39	0,862	2,038	0,399
80	600	1,40	0,840	2,060	0,403
90	580	1,97	1,143	1,757	0,344