



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

ADSORÇÃO DE FLUORETO EM SOLUÇÃO AQUOSA E EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO EM CARVÃO ATIVADO À BASE DE CASCA DE CASTANHA-DO-BRASIL

Rodrigo Maia Valença¹; Williane Vieira Macêdo²; Christiano Cantarelli Rodrigues³; Selêude Wanderley da Nóbrega³

RESUMO

Por atuar na proteção contra a cárie dentária, o flúor é mundialmente utilizado em produtos de higiene bucal. Porém sua ingestão em excesso causa diversos problemas à saúde humana, por isso o teor de flúor em águas de abastecimento deve ser controlado. Muitas tecnologias para a desfluoretação de águas têm sido estudadas, e, nesse contexto, a adsorção surge como uma alternativa de elevado custo benefício e aplicabilidade. O presente trabalho analisou a capacidade de desfluoretação por carvão ativado produzido a partir da casca da castanha-do-Brasil (*Barthollesia excelsa*), um resíduo agrícola de grande disponibilidade na região norte do Brasil. Esse carvão foi chamado de CP5, ele foi impregnado com zircônio IV, originando o carvão CP5Zr. Ao longo do estudo foram realizados testes tanto com o uso de água sintética (preparada em laboratório) como com água natural, coletada no município de Capela, Alagoas. A pH 3, em aproximadamente 20 minutos, com uma dose de 2 g/L, os adsorventes CP5 e CP5Zr removeram respectivamente 76,97 e 94,48% do fluoreto em solução aquosa sintética com 4 mgF/L, o que demonstra o potencial do uso de carvão ativado a base de resíduos da castanha-do-brasil como biosorvente para desfluoretação de águas de abastecimento.

Palavras-chave: Fluoreto; adsorção; carvão ativado; casca de castanha-do-Brasil.

FLUORIDE ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION AND DRINKING WATER IN ACTIVATED CARBON BRAZILIAN NUT SHELL BASED

ABSTRACT

Fluoride is worldwide used in oral hygiene products since it acts on tooth decay protection. However, its excess intake causes several problems to human health; therefore the fluoride amount in the water supply must be controlled. Several defluoridation technologies are being studied, and in this context adsorption stands out as a potential solution for that issue. The present paper analysed the defluoridation capacity of an activated carbon produced from Brazilian nut shell (*Barthollesia excelsa*), a very common agricultural residue in the northern region of Brazil. This charcoal was called CP5, it was impregnated with zirconium IV, originating the CP5Zr coal. During this study, both synthetic and drinking water were used (collected in the city of Capela, Alagoas, Brazil). At pH 3, in approximately 20 minutes with a dose of 2 g/L, the adsorbents CP5 and CP5Zr removed respectively 76.97 and 94.48% of the fluoride in aqueous solution initially with 4 mgF/L, which demonstrates the application potential of activated carbon Brazilian nut residues based as biosorbents for the defluoridation of drinking water.

Key words: Fluoride; adsorption; activated carbon; brazilian nut shell.

¹ Mestrando em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Email: rmaiavalenca@gmail.com

² Mestranda em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos.

³ Docentes Associados do Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

1. INTRODUÇÃO

Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais e elevadas concentrações desse íon geralmente são associadas a fontes de água subterrânea (CETESB, 2009). Por atuar na prevenção à cárie dentária, o flúor é mundialmente utilizado em produtos de higiene bucal. E seu uso para este fim foi implementado a partir da observação de que em países com água fluoretada naturalmente (através de rochas e solos que abrigam fontes de flúor) a população apresenta uma quantidade de cárie mínima, como ocorre na Índia, por exemplo (Luoma *et al.*, 1988).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) indica 1,5 mg/L como a máxima concentração de fluoreto recomendada para águas destinadas a potabilidade. O excesso de flúor no organismo humano desorganiza a estrutura do colágeno, comprometendo os tecidos conectivos dos tendões, ligamentos, parede das artérias etc., fazendo com que esses percam flexibilidade e resistência. E, pode causar ainda a hipermineralização óssea, que torna os ossos mais vulneráveis a fraturas, provoca deformações como escoliose, cifose e restringe os movimentos das juntas (Fawell & Bailey, 2006). Desse modo entende-se que a concentração de fluoreto

em águas de abastecimento necessita ser monitorada e controlada.

Muitas tecnologias de desfluoretação têm sido estudadas, como osmose reversa, nanofiltração e destilação solar. Porém, apesar destas cumprirem seu papel na remoção do fluoreto ou são soluções de alto custo ou apresentam dificuldade para tratar grandes volumes de água. Surge, nesse contexto, a adsorção como uma alternativa para atender a essa demanda.

Diversos adsorventes já foram testados com o objetivo de remover fluoretos de matriz aquosa, com destaque para os carvões ativados. Mas ainda há a necessidade de desenvolver adsorventes de baixo custo e de fácil reprodução, para proporcionar maior viabilidade do uso desta técnica em escala real.

O presente trabalho propôs a produção e o uso de carvão ativado, proveniente da casca da castanha-do-Brasil (*Barthollesia excelsa*), como um meio de desfluoretação de águas de abastecimento. Alternativa essa que além do tratamento da água possibilita também dar uma destinação nobre a um abundante resíduo agrícola da região norte do Brasil.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produção dos Adsorventes

O adsorvente utilizado foi produzido a partir da casca da castanha-do-Brasil e ativado com dióxido de carbono (CO₂). A produção consistiu em carbonizar a casca da castanha-do-Brasil em forno com a presença de nitrogênio (N₂) a uma taxa de aquecimento de 8 °C/min até atingir 700 °C. O material foi mantido por 2 h nessa temperatura. Após a carbonização, o material foi ativado substituindo o fluxo de N₂ por CO₂ e mantido a mesma temperatura por mais 2h. A esse material foi dado o nome de carvão CP5, que foi moído e classificado de acordo com a granulometria de 50 a 70 mesh ASTM.

Posteriormente parte de CP5 foi submetida à impregnação de íons de zircônio em sua superfície através de metodologia adaptada da literatura (Velazquez *et al.*, 2013). Essa impregnação se deu na proporção de 5 g de CP5 para 100 g de solução aquosa com oxicloreto de zircônio a 5%. Essa mistura foi mantida em contato por 48 horas a temperatura ambiente, em seguida o carvão foi filtrado, lavado e secado em estufa por 24 h a 70 °C. A esse foi dado o nome de CP5Zr.

2.2 Caracterização dos adsorventes

O pH no ponto de carga zero (pHPZC) dos adsorventes foi determinado

segundo metodologia proposta por Moreno *et al.* (2000) e foram obtidos os valores de 10,31 e 3,15 para CP5 e CP5Zr respectivamente. A área superficial específica do carvão CP5, 248 m²/g, foi determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K em um equipamento ASAP 2020 - Physisorption Analyzer da Micromeritics.

2.3 Testes de Adsorção

Foram utilizadas água sintética (produzida através da dissolução de fluoreto de sódio em água destilada) e água fluoretada naturalmente proveniente de um poço no município de Capela/Alagoas.

Todos os experimentos foram executados à temperatura ambiente (28 °C), tiveram suas amostras filtradas em filtros tipo seringa, com meio filtrante em celulose regenerada e abertura de poro de 0,45 µm. Sempre que necessário, o pH dos meios estudados foi corrigido com a adição de hidróxido de sódio ou ácido nítrico, a concentração do fluoreto foi determinada através do método SPADNS (APHA, 2005) e todos os ensaios conduzidos foram realizados em duplicata.

2.3.1 Influência do pH

A influência do pH na adsorção do fluoreto foi avaliada em ensaios realizados com 1 mg/L de fluoreto e 2g/L de CP5. Os meios reacionais tiveram pH ajustado com

a adição de soluções concentradas de ácido nítrico e de hidróxido de sódio e foram mantidos sob agitação orbital por 24h.

2.3.2 Isoterma

A adsorção de uma substância de uma fase fluida, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A forma mais comum de apresentar esta distribuição é expressando a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, a uma temperatura constante.

Essa representação é chamada de isoterma de adsorção. Dentre os vários modelos existentes de representação de isotermas, destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich, apresentados nas Equações 01 e 02, respectivamente:

$$q_e = \frac{w^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (01)$$

Na qual b é o coeficiente de adsorção de Lagmuir, w^0 a concentração do adsorvato no adsorvente na formação da monocamada e C_e a concentração de adsorvato no meio aquoso ao atingir o equilíbrio.

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (02)$$

Na qual k e n são as constantes de Freundlich e C_e a concentração de adsorvato no meio aquoso ao atingir o equilíbrio.

Apesar de serem modelos teóricos, estes foram ajustados a partir dos dados experimentais obtidos em laboratório. Para a obtenção da isoterma de adsorção do fluoreto sobre CP5 foram realizados testes com 2 g/L de adsorvente e concentrações de fluoreto variando de 1 a 10 mg/L com pH 3, em agitação orbital por 24h.

2.3.3 Cinética

O conhecimento da cinética do processo de adsorção é essencial para entender o mecanismo da adsorção estudada bem como a interação adsorvato-adsorvente. Para isso foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem, que estão apresentadas nas Equações 03 e 04, respectivamente:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (03)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (04)$$

Nas quais q_t e q_e são as quantidades de adsorvato adsorvida no tempo t e no equilíbrio, k_1 e k_2 são as constantes cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

A cinética de adsorção do fluoreto

sobre CP5 foi estudada a partir de soluções com 4 mg/L de fluoreto e concentrações de carvão variando entre 1 e 5 g/L sempre a pH constante e igual a 3. As bateladas foram mantidas sob agitação por 4 horas.

2.3.4 Testes com água

Para avaliar o desempenho dos adsorventes produzidos (CP5 e CP5Zr) em uma situação mais próxima da realidade, foram utilizadas tanto a água natural quanto a água sintética em testes com 4 mg/L de fluoreto e 2 g/L de adsorvente, mantidos em agitação orbital por 24 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do pH

A influência do pH na adsorção do fluoreto pelo carvão CP5 foi estudada experimentalmente em meio sintético na faixa de pH entre 1 e 12 (Figura 1).

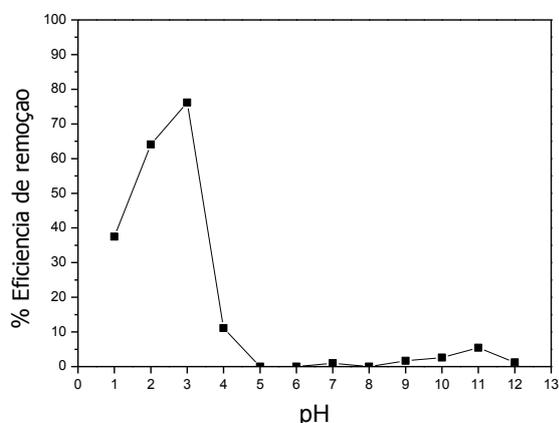


Figura 1. Influência do pH inicial do meio aquoso sobre a adsorção do fluoreto em CP5: $C_{\text{adsorvente}} = 2\text{g/L}$; $C_{\text{fluoreto}} = 1\text{mg/L}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir da análise dos resultados obtidos, observa-se que o pH que mais favoreceu a remoção do fluoreto em CP5 foi o pH 3, onde quase 77% de eficiência de remoção foi alcançada. Seguindo a mesma tendência que na adsorção do fluoreto em carvão a base de osso (Medellin *et al.*, 2014), *moringa indica* (Karthikeyan & Ilango, 2007) e casca da castanha de caju (Alagumuthu & Rajan, 2010) a eficiência de desfluoretação usando o carvão CP5 cai com o aumento do pH do meio.

O pH da fase aquosa é uma importante variável no controle do processo de adsorção, pois afeta a natureza da carga da superfície do adsorvente, bem como a especiação do adsorvato. Dessa forma, a eficiência do processo é fortemente afetada pelo pH do meio, haja vista que em pH abaixo do pH_{PZC} do adsorvente a superfície deste estará carregada positivamente, possibilitando interações eletrostáticas entre a sua superfície e o fluoreto livre.

Por essa razão, como o carvão CP5 tem pH_{PZC} igual a 10,31, já era de se esperar que em meios ácidos a eficiência do processo fosse maximizada. Analogamente, a repulsão eletrostática, predominante em meios com pH mais elevados, pode justificar a baixa eficiência observada nessa faixa. Em pH inferior a

3,1 a espécie HF é mais estável que a forma aniônica (Takeno, 2005), sugerindo uma coerência para a maior remoção ocorrer com o uso do pH inicial igual a 3.

3.2 Isoterma

A Figura 2 apresenta os dados experimentais e os ajustes de isoterma da adsorção do fluoreto sobre o carvão CP5. Observa-se que a tendência das isotermas apresentadas é favorável ao processo, de modo que uma maior concentração de adsorvato se traduz numa maior capacidade de adsorção.

Ambos os modelos utilizados representaram bem o processo de adsorção, porém o modelo de Langmuir foi o que melhor representou a adsorção estudada.

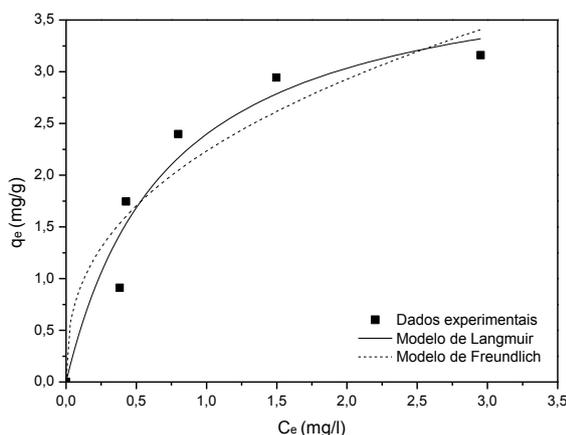


Figura 2. Isoterma da adsorção do fluoreto em meio aquoso sobre o carvão CP5: pH = 3; $C_{\text{carvão}} = 2 \text{ g/L}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{fluoreto}} = 1 \text{ a } 10 \text{ mg/L}$.

A Tabela 1 lista os parâmetros dos modelos e mostra a qualidade dos ajustes pelo coeficiente de correlação R^2 .

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do fluoreto em meio aquoso sintético sobre CP5.

| Langmuir | | |
|--|------------|-------|
| w^0 (mg/g) | b (L/mg) | R^2 |
| 4,14 | 1,38 | 0,95 |
| Freundlich | | |
| k ($\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$) | N | R^2 |
| 2,23 | 2,56 | 0,92 |

3.3 Cinética

A Figura 3 mostra o comportamento das curvas cinéticas, a grande maioria da remoção do fluoreto em solução é obtida nos primeiros 30 minutos de contato, essa taxa de adsorção é considerada rápida (Swain *et al.*, 2011) e pode ser atribuída a forte afinidade do fluoreto com o carvão CP5. Após esse período a taxa decresce até atingir o equilíbrio.

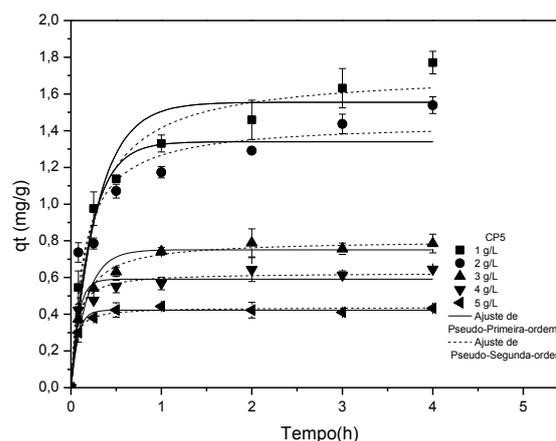


Figura 3. Cinética da remoção do por adsorção no carvão CP-5: $C_{\text{fluoreto}} = 4 \text{ mg/L}$; pH = 3; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inicialmente todos os sítios ativos do adsorvente estão livres e a concentração de soluto é elevada, favorecendo a interação

entre as fases. À medida que a concentração de adsorvato diminui há uma redução na taxa de transferência de massa até que essa tende a zero. Assim, quando o equilíbrio é atingido, a taxa de adsorção é considerada nula, o que sugere a possível formação de uma monocamada de íons fluoreto na superfície externa do carvão CP5 e uma difusão em filme na superfície interna dos poros do adsorvente (Srimurali *et al.*, 1998).

Concomitantemente foi observado um aumento na capacidade de adsorção do carvão à medida que a sua concentração diminuiu. Como a concentração de fluoreto foi mantida constante (4 mg/L), a diminuição da concentração de adsorvente em solução aumentou a diferença de potencial químico entre as fases do sistema de forma a propiciar maior transferência de massa entre os meios, aumentando assim a capacidade de adsorção do carvão CP5. A capacidade de adsorção de fluoreto em cinzas de chá também seguiu a mesma tendência descrita (Mondal *et al.*, 2012).

Ambos os modelos ajustados representaram de maneira satisfatória a cinética de adsorção ao longo das situações avaliadas. Entretanto, é perceptível a superioridade do modelo de pseudo-segunda ordem, que pode ser verificada através da análise dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

| Pseudo-primeira ordem | | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|------------------------------|-----------------|-----------------------------|-------|----------------------|--|-------|
| $C_{\text{carvão}}$ (g/L) | q_e (mg/g) | k_1 (h ⁻¹) | R^2 | q_e (mg/g) | k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹) | R^2 |
| 1 | 1,55 | 3,44 | 0,9 | 1,72 | 2,69 | 0,98 |
| 2 | 1,34 | 4,52 | 0,9 | 1,45 | 4,86 | 0,93 |
| 3 | 0,75 | 5,88 | 1 | 0,8 | 11,5 | 0,99 |
| 4 | 0,59 | 12,98 | 0,9 | 0,63 | 31,79 | 0,98 |
| 5 | 0,42 | 14,08 | 1 | 0,44 | 63,08 | 0,99 |

Isso sugere que o fenômeno da quimissorção é predominante na interação entre o fluoreto e o carvão CP5 (Duran *et al.*, 2011), a mesma tendência também foi constatada na desfluoretação por adsorção em palha de trigo, pó de serragem e bagaço de cana (Yadav *et al.*, 2013). Além disso, a casca da castanha-do-brasil, precursor do carvão CP5, é rica em íons catiônicos como Fe, K, Na e Mn (Inamura *et al.*, 2016) que tem o potencial de aprisionar o fluoreto na superfície do adsorvente, o que corrobora ainda mais com a hipótese da predominância da quimissorção no processo estudado. A presença de cátions na superfície do adsorvente também justificou o predomínio da quimissorção na adsorção de fluoreto em bentonita (Srimurali *et al.*, 1998).

3.4 Eficiência

Objetivando avaliar a viabilidade dos adsorventes produzidos frente a uma situação mais próxima da realidade foram realizados testes de desfluoretação com a

água sintética e com a água coletada em campo, no município de Capela (AL). As características físico-químicas dessa água estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Características físico-químicas da água naturalmente rica em fluoreto.

| Parâmetros | Valor |
|--|-------|
| Cloretos (mg/L) | 83,25 |
| Sólidos dissolvidos totais (mg/L) | 584 |
| Turbidez (NTU) | 6,05 |
| Cor (mg Pt Co/L) | 9 |
| pH | 7,54 |
| Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L) | 194,6 |
| Fluoreto (mg/L) | 3,5 |
| Carbono inorgânico (mg/L) | 71 |
| Carbono orgânico total (mg/L) | 1 |

Os testes ocorreram em pH 3, no qual o carvão CP5 mostrou máxima eficiência, e a pH 7, simulando o pH da água naturalmente fluoretada, coletada em campo.

Nos testes com água sintética (Figura 4), o carvão CP5 alcançou eficiência de 76,94% a pH 3 e de 3,01% a pH natural, confirmando, dessa maneira, os resultados obtidos anteriormente. Já o carvão CP5Zr mostrou resultados mais satisfatórios em ambas as faixas de pH estudadas, chegando a remover 94,48% do fluoreto a pH 3 e 87,95% a pH 7, o que corrobora o esperado a partir da impregnação de zircônio na superfície do adsorvente. Essa tendência, de aumento da capacidade de adsorção, tem sido relatada em diversos trabalhos (Velazquez *et al.*, 2013; Sathish *et al.*,

2007; Liao & Shi, 2005; Alagumuthu & Rajan, 2010).

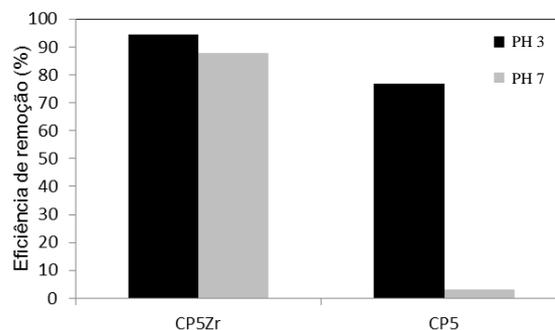


Figura 4. Remoção do fluoreto em meio sintético: $C_{\text{adsorvente}} = 2\text{g/L}$; $C_{\text{fluoreto}} = 4\text{mg/L}$; $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nos testes com a água fluoretada naturalmente (Figura 5), o carvão CP5 teve sua eficiência de adsorção diminuída em função da concorrência de outras substâncias dissolvidas por sítios na superfície do adsorvente, chegando a adsorver 54,54% do fluoreto a pH 3 e 2,35% a pH natural. O carvão CP5Zr, por sua vez, apresentou forte mudança na dinâmica de adsorção, sua eficiência a pH 7 caiu de 87,95% em meio sintético para 6,76% em meio natural. Essa brusca mudança na eficiência de adsorção a pH natural pode ter ocorrido devido à concorrência do íon bicarbonato com o fluoreto livre (Alagumuthu & Rajan, 2010), por possuir pH inferior a 8,3 toda a alcalinidade do meio pode ser atribuída à presença de íons bicarbonato (Sawyer *et al.*, 2003), assim acredita-se que a elevada alcalinidade da água tenha sido

responsável por diminuir a eficiência de desfluoretação nessa situação. Ao se reduzir o pH do meio os íons bicarbonato saem de sua forma dissociada de modo a permitir que o fluoreto seja adsorvido. Assim, o carvão CP5Zr foi capaz de remover 69,39% do fluoreto da água natural a pH 3.

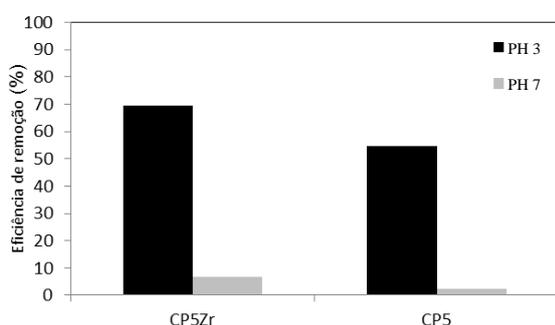


Figura 5. Remoção do fluoreto em meio natural: $C_{\text{adsorvente}} = 2\text{g/L}$; $C_{\text{fluoreto}} = 4\text{mg/L}$; $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$

4. CONCLUSÕES

O presente estudo objetivou verificar a viabilidade do uso de carvão ativado a base de casca da castanha-do-Brasil, um abundante resíduo agroindustrial brasileiro, para a desfluoretação de águas de abastecimento. Com esse intuito, foi produzido o carvão CP5 e posteriormente esse carvão foi impregnado com zircônio IV, originando o carvão CP5Zr. As principais conclusões obtidas ao longo do presente estudo foram:

1. A pH 3, em 20 minutos

aproximadamente, com uma dose de 2 g/L, os adsorventes CP5 e CP5Zr removeram respectivamente 76,97 e 94,48% de fluoreto em solução aquosa inicialmente com 4 mgF⁻/L;

2. A composição química do precursor dos adsorventes produzidos, bem como a superioridade na representação dos dados cinéticos obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem sugerem a predominância do mecanismo da quimissorção na adsorção estudada;

3. A tendência dos modelos de isoterma da adsorção do fluoreto sobre CP5 indica forte afinidade adsorvato-adsorvente;

4. Carvão ativado proveniente de derivados da castanha-do-Brasil apresenta potencial de ser utilizado como biosorvente para desfluoretação de água de abastecimento.

5. REFERÊNCIAS

- ALAGUMUTHU, G.; RAJAN, M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 451-457, 2010.
- APHA, AWWA. WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public

- Health Association, American Water Works Association and **Water Environment Federation**, 2005.
- CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, 2009.
- DURAN, C.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; SENTURK, H. B. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2136-2147, 2011.
- FAWELL, J. K.; BAILEY, K. **Fluoride in drinking-water**. World Health Organization, 2006.
- INAMURA, P. Y.; KRAIDE, F. H.; ARMELIN, M. J.; SCAPIN, M. A.; MOURA, E. A.; MASTRO, N. L. **Characterization of Brazil nut fibers**. In *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications* (pp. 71-85). Springer Netherlands, 2016.
- KARTHIKEYAN, G.; ILANGO, S. S. Fluoride sorption using Moringa Indica-based activated carbon. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 21-28, 2007.
- LIAO, X.; SHI, B. I. Adsorption of fluoride on zirconium (IV)-impregnated collagen fiber. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 12, p. 4628-4632, 2005.
- LUOMA, H.; FEJERSKOV, O.; THYLSTRUP, A. **O efeito do flúor na placa, na estrutura do dente e na cárie**. THYLSTRUP, A.; FEJERSKOV, O. *Tratado de Cariologia*. Trad. e Coord. Sérgio Weyne, v. 1, p. 293-322, 1988.
- MEDELLIN, C. N. A.; LEYVA, R. R.; PADILLA, O. E.; PEREZ, R. O.; FLORES, C. J. V.; BERBER, M. M. S. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4014-4021, 2014.
- MONDAL, N. K.; BHAUMIK, R.; BAUR, T.; DAS, B.; ROY, P.; DATTA, J. K. Studies on defluoridation of water by tea ash: an unconventional biosorbent. **Chemical Science Transactions**, n. 1, v. 2, p. 239-256, 2012.
- MORENO, C. C.; LOPEZ, R. M. V.; CARRASCO, M. F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, 2000.
- SATHISH, R. S.; RAJU, N. S. R.; RAJU, G. S.; NAGESWARA, R. G.; KUMAR, K. A.; JANARDHANA, C. Equilibrium and kinetic studies for fluoride adsorption from water on zirconium impregnated coconut

- shell carbon. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 769-788, 2007.
- SAWYER, C. N., MCCARTY, P. L., PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and Science**, 2003.
- SRIMURALI, M.; PRAGATHI, A.; KARTHIKEYAN, J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. **Environmental Pollution**, v. 99, n. 2, p. 285-289, 1998.
- SWAIN, S. K.; PATNAIK, T.; SINGH, V. K.; JHA, U.; PATEL, R. K.; DEY, R. K. Kinetics, equilibrium and thermodynamic aspects of removal of fluoride from drinking water using meso-structured zirconium phosphate. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1218-1226, 2011.
- TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams**. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, p. 236, 2005.
- VELAZQUEZ, J. L. H.; HURT, R. H.; MATOS, J.; RANGEL, M. J. R. Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr (IV) assembly and adsorption mechanism. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 1166-1174, 2013.
- YADAV, A. K.; ABBASSI, R.; GUPTA, A.; DADASHZADEH, M. Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane. **Ecological Engineering**, v. 52, p. 211-218, 2013.