

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE FLÚOR EM CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM ANIMAL

P. MARIN^{1*}, I. G. V. NOVAIS², M. G. SAUSEN², A. N. MÓDENES³, R. BERGAMASCO¹, P. R. PARAISO¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Graduação em Engenharia Química

³Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
*e-mail: pricila_marin@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o potencial de adsorção do carvão ativado de osso bovino na remoção de íons fluoreto. Para tanto, inicialmente, determinou-se o ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PCZ}). Em seguida, avaliou-se a cinética de adsorção, os efeitos do pH da solução (2 – 12) e da temperatura do sistema (20, 30, 40 e 50°C) e, finalmente, o equilíbrio de adsorção. Todos os testes foram realizados em sistema fechado e batelada sob agitação constante (130 rpm). Os resultados obtidos mostram que o pH_{PCZ} do adsorvente é igual a 6,63. A cinética de adsorção indica que o equilíbrio do sistema foi alcançado em, aproximadamente, 6 horas de operação. Os dois modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais (pseudoprimeira e pseudossegunda ordens) descreveram de forma satisfatória a cinética de adsorção do flúor, com coeficiente de determinação superiores a 0,98. As avaliações dos efeitos do pH e temperatura apontam que as melhores condições de remoção de flúor foram obtidas em pH 2 e temperaturas de 40 e 50 °C para baixas concentrações e 30°C para concentrações acima de 4 mg L⁻¹. No estudo do equilíbrio, verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando capacidade máxima de adsorção de 2,03 mg g⁻¹ em 30°C. Os resultados obtidos demonstraram que o adsorvente estudado apresenta grande potencial para a remoção de flúor, quando comparado a outros materiais adsorventes.

1 INTRODUÇÃO

O aparecimento de teores anômalos de flúor nas águas de algumas regiões do mundo, inclusive no Brasil, vem causando sérios problemas de saúde na população e dispêndio de finanças públicas na busca de alternativas para obtenção de água potável para abastecer as comunidades, sobretudo, rurais.

De acordo com o Anexo VII da Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, a concentração máxima permitida para a presença de íons fluoreto em águas potáveis é de 1,5 mg L⁻¹ (BRASIL,

2011). Contudo, este assunto tem causado intensa discussão, pois, conforme o Conselho Nacional de Pesquisa da Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NRC), os efeitos tóxicos do flúor, mesmo em concentrações consideradas seguras para o consumo humano, podem provocar danos significativos aos dentes e colocar os consumidores em risco elevado de dano ósseo, incluindo fratura óssea e dores nas articulações (NRC, 2006).

A remoção do flúor não é um processo simples e diversos sistemas já foram sugeridos para este propósito, como, adsorção

com alumina ativada (BERGAMASCO, et al., 2014; KAMBLE et al., 2010) e resinas de troca iônica (CASTEL et al., 2000), além de sistemas de osmose reversa (SEHN, 2008), coagulação/floculação (SILVEIRA, et al., 2013), separação por membranas (BAZANELLA; BERGAMASCO, 2010) e nanopartículas de alumínio e carvão (KUMAR et al., 2010; ANSARI et al., 2011).

No entanto, alguns não se aplicam a regiões pouco desenvolvidas em decorrência dos custos de investimento e, em muitas vezes, não podem ser utilizados em grande escala, sendo necessária a adoção de alternativas simplificadas e econômicas (CONCEIÇÃO; FREIRE; CARVALHO, 2013).

O processo de adsorção, além de apresentar baixo custo, fácil operação, projeto simples e capacidade para tratar soluções em uma ampla faixa de concentrações (GÖK et al., 2010), é tido como um dos mais promissores para remoção de flúor das águas (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Contudo, para garantir a eficiência da adsorção, a escolha do material adsorvente é um ponto fundamental.

O carvão de osso bovino apresenta excelentes características adsorventes, como alta porosidade, área superficial específica e alcalinidade da superfície devido aos carbonatos presentes em sua composição. (CHEUNG et al., 2004), sendo, portanto, interessante a sua investigação na remoção de flúor.

Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade de remoção de flúor utilizando carvão ativado de origem animal em sistema fechado e batelada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química da

Universidade Estadual de Maringá – UEM – e no Laboratório de Controle de Poluição (CP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste – *Campus* Toledo.

2.1 Materiais

O adsorvente utilizado neste trabalho foi carvão ativado de osso bovino, cedido pela empresa Purific do Brasil Ltda. Antes da sua utilização, o material foi seco em estufa (Cienlab) à 50°C por aproximadamente 6 h.

As soluções de flúor foram preparadas em diferentes concentrações, variando de acordo com o teste realizado, e seguindo-se o especificado pelo *Standard Methods*, que estabelece que, para o preparo de uma solução com concentração de flúor de 1000 mg L⁻¹, são necessário 2,21 g de fluoreto de sódio (NaF) diluídos em 1000 mL de água ultrapura (Milli-Q, Millipore®) (APHA; AWWA; WEF, 2012).

2.2 Métodos

A determinação da concentração de flúor na solução foi realizada em um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800) utilizando-se comprimento de onda de 570 nm, de acordo com o indicado pelo *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2012).

2.2.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do Adsorvente

Para a determinação do PCZ do carvão ativado, seguiu-se a metodologia proposta por Noh e Schwarz (1989), na qual 50 mg de adsorvente são colocados em contato com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol L⁻¹ sob 11 diferentes condições de pH inicial (2 a 12). O ajuste do pH foi feito com o auxílio de um pHmetro (MPA - 210) utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹. Em seguida, as amostras foram deixadas em incubadora refrigerada com agitação, também conhecida como *shaker* (Tecnal TE-421), sob

agitação orbital à temperatura e rotação fixas de 30°C e 180 rpm, respectivamente, por um período de 24 h. Após, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e analisou-se, novamente, o pH da solução.

Representando-se a diferença entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial, obtém-se o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), correspondente ao ponto onde a variação do pH foi igual a zero.

2.2.2 Cinética de Adsorção

Para o teste cinético foram preparadas soluções de flúor com concentração de 6 mg L⁻¹ e pH próximo a 5,5 (pH da solução). Em erlenmeyers de 125 mL, foram colocados 0,6 mg de adsorvente e 50 mL da solução de flúor. As amostras foram deixadas em *shaker*, sob agitação orbital à temperatura e rotação fixas de 30°C e 130 rpm, respectivamente. As amostras foram retiradas do *shaker* em intervalos de tempo pré-determinados e o teste foi realizado em duplicata.

Ao final deste teste, bem como nos testes de pH da solução e temperatura do sistema, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e a concentração de flúor na solução foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS. A quantidade de flúor adsorvido foi determinada a partir de um balanço de massa no sistema, representado pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (1)$$

Aos dados experimentais, foram ajustado os modelos cinéticos de pseudoprimeira (LAGERGREN, 1898) e pseudossegunda (HO; McKAY, 1998) ordens, descritos pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_t = q_{eq}(1 - \exp(-k_{ps1}t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_{ps2}q_{eq}^2t}{1 + k_{ps2}q_{eq}t} \quad (3)$$

2.2.3 Efeito do pH da Solução

Para analisar o efeito do pH da solução, preparou-se, separadamente, soluções de flúor com pH variando de 2 a 12 e concentração inicial de 6 mg L⁻¹. O pH foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹. Adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em erlenmeyers contendo 0,6 g de adsorvente, deixando-as, em seguida sob agitação orbital de 130 rpm à temperatura de 30°C, por um período de 6 h.

2.2.4 Efeito da Temperatura - Equilíbrio de adsorção

A análise do efeito da temperatura de adsorção foi realizada simultaneamente ao teste de equilíbrio de adsorção. Para tanto, em erlenmeyers de 125 mL foram colocados 0,6 mg de adsorvente e 50 mL de solução de flúor, previamente preparadas com concentração na faixa de 0,5 a 12 mg L⁻¹ e pH próximo a 5,5 (pH da solução). As amostras foram deixadas em *shaker* sob agitação orbital de 130 rpm durante 6 h e temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C.

Aos dados experimentais de equilíbrio, foram ajustadas as isotermas de Langmuir (1918) e Freundlich (1906), apresentadas nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_{máx}bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (4)$$

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^n \quad (5)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

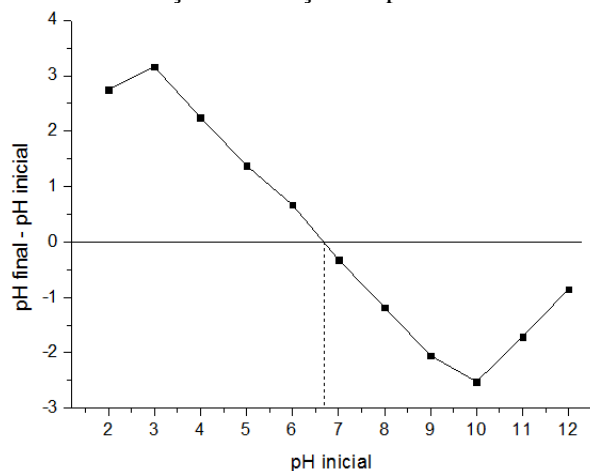
3.1 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do Adsorvente

O valor do pH_{PCZ} foi obtido a partir da representação da diferença entre os pHs final

e inicial da solução em função do pH inicial, como mostrado na Figura 1.

De acordo com a metodologia proposta por Noh e Schwarz (1989), o pH_{PCZ} corresponde ao ponto onde não se observa variação entre os pHs final e inicial. Assim, pela Figura 1, tem-se que o pH_{PCZ} do carvão ativado de origem animal é 6,63.

Figura 1 – Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial.



O ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PCZ}) indica o valor ou faixa de pH no qual a superfície de um sólido apresenta número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas, resultando em carga superficial eletricamente nula (PARK; REGALBUTO, 1995). O estudo deste parâmetro permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque em alguns pHs a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outros.

Sabe-se que, quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície do material fica carregada positivamente e, neste caso, a adsorção de ânions é favorecida. Da mesma forma, se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} , a superfície do material ficará carregada negativamente e este adsorverá, preferencialmente, cátions (TAGLIAFERRO et al., 2011). Baseado nisso, espera-se que a adsorção do ânion fluoreto seja favorecida em

pHs ácidos, fato este que poderá ser confirmado pelo resultado do estudo do pH, apresentado a seguir.

Na literatura, alguns dos valores de pH_{PCZ} já registrados para o carvão ativado estão na faixa de 6,6 a 8,6 (BRUM et al., 2010; DAIFULLAH; YAKOUT, ELREEFY, 2007; RIVERA-UTRILLA, et al., 2001).

3.2 Cinética de Adsorção

A Figura 2 apresenta o ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens aos dados experimentais de adsorção de flúor pelo carvão ativado de origem animal. Os parâmetros ajustados pelos modelos são mostrados na Tabela 1.

Figura 2 – Ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens aos dados experimentais de adsorção do flúor.

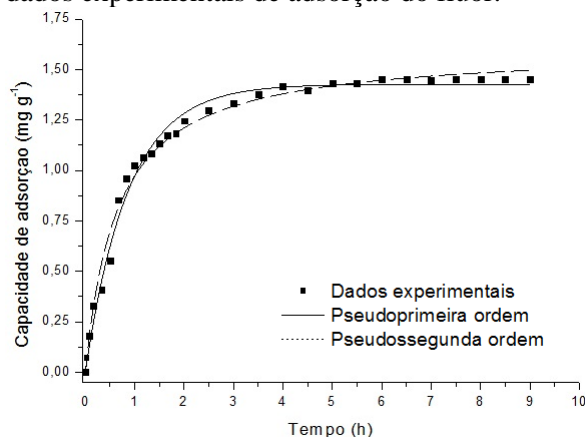


Tabela 1 - Parâmetros ajustados pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens.

Pseudoprimeira ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	1,427
	k_{ps1} (min ⁻¹)	1,143
	r^2	0,9888
Pseudossegunda ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	1,603
	k_{ps2} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,959
	r^2	0,9878

Pela Figura 2, observa-se que a remoção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais

do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, alcançado em, aproximadamente, 6 horas de operação.

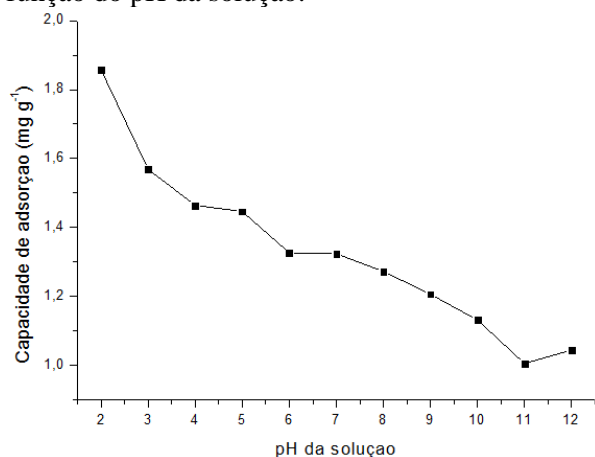
Em comparação com outras pesquisas, verifica-se que o tempo de equilíbrio obtido neste estudo está dentro da faixa comumente encontrada para adsorção de flúor, que varia entre 1 e 10 horas (GAO, CUI, WEI, 2009; RAMANAIAH, MOHAN, SARMA, 2007; JIMENEZ-NÚÑEZ, OLGUÍN, SOLACHE-RÍOS, 2007).

Com base nos dados da Tabela 1, observou-se que tanto o modelo de pseudoprimeira ordem quanto o modelo de pseudossegunda ordem se ajustaram de maneira satisfatória aos dados cinéticos experimentais, apresentando valores de coeficiente de determinação superiores a 0,98.

3.3 Efeito do pH da Solução

A influência do pH na adsorção do flúor pelo carvão ativado de origem animal é mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Capacidade de adsorção do flúor pelo carvão ativado de origem animal em função do pH da solução.



Os resultados mostram que o potencial de remoção de flúor pelo carvão ativado de origem animal aumenta com o decréscimo do pH, tendo-se, portanto, alcançado a maior capacidade de adsorção ($q_{eq} = 1,857 \text{ mg g}^{-1}$) para a solução com pH 2.

O conhecimento do efeito do pH da solução sobre a adsorção do flúor é de extrema importância, uma vez que tal parâmetro afeta o estado iônico e, conseqüentemente, a disponibilidade de ligação nos sítios ativos do adsorvente (NOMANBHAY; PALANISAMY, 2005), o que conduz a uma mudança na cinética da reação e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2005).

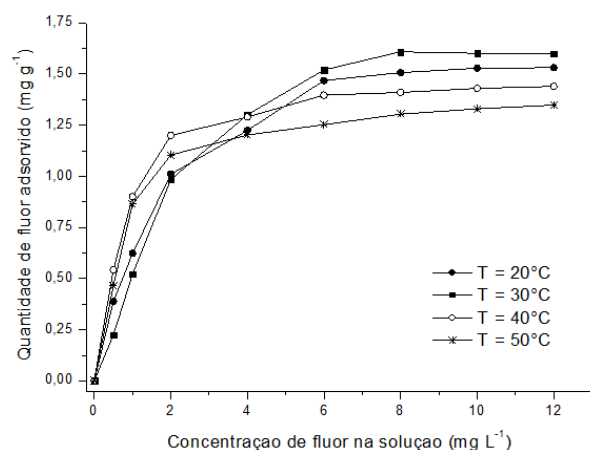
Tal fato está de acordo com os resultados obtidos na análise do pH_{PCZ}, que mostram que a superfície dos adsorventes é carregada positivamente em pHs menores que 6,63. Sendo assim, abaixo desses valores, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o caráter aniônico do fluoreto.

O resultado condiz com o encontrado por Daifullah, Yakout e Elreefy (2007) quando pesquisaram a adsorção de fluoreto sobre carvão ativado modificado com KMnO₄ derivado de pirólise de palha de arroz e concluíram que o processo é fortemente dependente do pH. Entre os pHs 2 a 11, a capacidade de remoção do flúor diminuiu com o aumento de pH, sendo máxima em pH 2. Abe et al. (2004) também pesquisaram a adsorção de íons fluoreto sobre materiais carbonáceos. Em uma comparação entre os carvões ativados de origem animal e vegetal, concluíram que o de origem animal é mais efetivo para a remoção do flúor. A quantidade de flúor adsorvido pelo carvão de osso animal diminuiu com o aumento do pH, apresentando melhores resultados em pHs menores que 7.

3.4 Efeito da Temperatura - Equilíbrio de Adsorção

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos na análise da influência da temperatura na adsorção do flúor pelo carvão ativado de origem animal.

Figura 4 – Capacidade de adsorção do flúor pelo carvão ativado de origem animal em função da temperatura do sistema.



Na Figura 4, observa-se que, para concentrações de flúor menores que 4 mg L⁻¹, as temperaturas de 40 e 50 °C removeram maior quantidade de flúor, quando comparadas às temperaturas de 20 e 30°C. Contudo, para concentrações de flúor superiores à 4 mg L⁻¹ obteve-se maior remoção na temperatura de 30 °C, seguida das temperaturas de 20°C, 40°C e, finalmente, 50°C.

Daifullah, Yakout e Elreefy (2007) avaliaram a remoção de flúor em carvão ativado para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Observaram que, à medida que a temperatura aumentou a remoção de flúor sofreu uma redução, sendo máxima em 25 °C.

Os dados experimentais de equilíbrio foram descritos pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich e os parâmetros ajustados para cada isoterma, bem como os coeficientes de determinação estão expostos na Tabela 2.

Para todas as temperaturas avaliadas, a isoterma de Langmuir foi a que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio, uma vez que apresentou o maior coeficiente de determinação em todos os casos, superior à 0,98.

Tabela 2 - Parâmetros ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

	Langmuir	Freundlich
$T=20^{\circ}\text{C}$	$q_{\text{máx}} = 1,81 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,5754 \text{ L mg}^{-1}$ $r^2 = 0,9946$	$K_F = 0,7054 \text{ L mg}^{-1}$ $n = 0,3485$ $r^2 = 0,9548$
$T=30^{\circ}\text{C}$	$q_{\text{máx}} = 2,03 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,4101 \text{ L mg}^{-1}$ $r^2 = 0,9848$	$K_F = 0,6439 \text{ L mg}^{-1}$ $n = 0,4124$ $r^2 = 0,9285$
$T=40^{\circ}\text{C}$	$q_{\text{máx}} = 1,55 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 1,3050 \text{ L mg}^{-1}$ $r^2 = 0,9929$	$K_F = 0,8840 \text{ L mg}^{-1}$ $n = 0,2237$ $r^2 = 0,9430$
$T=50^{\circ}\text{C}$	$q_{\text{máx}} = 1,44 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 1,2780 \text{ L mg}^{-1}$ $r^2 = 0,9883$	$K_F = 0,8104 \text{ L mg}^{-1}$ $n = 0,2284$ $r^2 = 0,9372$

Observa-se ainda, que a capacidade máxima de adsorção obtida em 30°C foi superior às demais temperaturas estudadas.

Outros estudos apresentam a adsorção de flúor por diferentes materiais adsorventes e as capacidades máximas de adsorção obtidas nestes trabalhos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade máxima de adsorção de flúor por diferentes materiais adsorventes.

Material Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado de osso bovino	2,03	Neste trabalho
Fungo <i>Pleurotus ostreatus</i> 1804	1,272	RAMANAIAH, MOHAN, SARMA, 2007
Composto de cobalto tipo hidrotalcita	0,842	JIMENEZ-NÚÑEZ, OLGUÍN, SOLACHE-RÍOS, 2007
Biomassa <i>Eichhornia Crassipes</i>	0,523	SINHA et al., 2003
Hidroxiapatita sintética	0,489	GAO et al., 2009
Apatita geogénica	0,014	GAO, CUI, WEI, 2009

Comparando-se os dados apresentados na Tabela 3, observa-se que o carvão ativado de osso bovino apresentou elevada capacidade de adsorção de flúor, quando comparado a outros tipos de adsorventes, podendo ser utilizado com êxito no processo de desfluoretação das águas.

CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se a capacidade de remoção de flúor utilizando carvão ativado de origem animal em sistema fechado e batelada.

Os resultados obtidos demonstram que o pH_{PCZ} do adsorvente é em 6,63, indicando que a adsorção de flúor é favorecida abaixo deste valor. Tal fato foi comprovado pelo teste do pH, no qual observou-se que a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou com o decréscimo deste parâmetro, apresentando maior remoção em pH igual a 2 ($q_{eq} = 1,857 \text{ mg g}^{-1}$).

O tempo de equilíbrio do sistema foi atingido em 6 horas. Ambos os modelos cinéticos avaliados (pseudoprimeira e pseudossegunda ordens) representaram de maneira satisfatória os dados experimentais. Nas condições de temperatura estudadas, para concentrações de flúor abaixo de 4 mg L^{-1} a adsorção foi favorecida quando se trabalhou com as temperaturas de 40 e 50°C . Acima dessa concentração, a temperatura de 30°C apresentou maior capacidade de remoção de flúor. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram melhor representados pela isoterma de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção igual a $2,03 \text{ mg g}^{-1}$ em 30°C .

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o carvão de osso bovino foi eficiente na remoção de flúor, apresentando elevada capacidade de adsorção quando comparado a outros tipos de

adsorventes, podendo, portanto, ser utilizado na defluoretação de águas.

NOMENCLATURA

b - constante de afinidade da isoterma de Langmuir (L mg^{-1});

C_0 - concentração inicial de flúor na solução (mg L^{-1});

C_{eq} - concentração de flúor no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F - constante de afinidade da isoterma de Freundlich (L mg^{-1});

k_{ps1} - constante da taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

k_{ps2} - constante da taxa de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

m_{ads} - massa de adsorvente em base seca (g);

n - constante da isoterma de Freundlich (adimensional);

q_{eq} - concentração de equilíbrio do flúor na fase sólida (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ - capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1});

q_t - concentração do flúor na fase sólida no tempo t (mg g^{-1});

t - tempo de operação (min);

T - temperatura do sistema ($^\circ\text{C}$);

V_{sol} - volume de solução (L);

REFERÊNCIAS

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

ANSARI, M.; KAZEMIPOUR, M.; DEHGHANI, M.; KAZEMIPOUR, M. The defluoridation for drinking water using multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 132, p.516-520, 2011.

APHA; AWWA; WEF. American Public Health Association; American Water Works Association; **Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22ª Edição. Washington, DC, 2012.

BAZANELLA, R. L. A. M. ; BERGAMASCO, R. Uso da Moringa Oleífera Lam e do processo de separação por membranas para desfluoretar águas subterrâneas. II **Encontro Nacional de Moringa**. Aracaju/SE, 2010.

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

BERGAMASCO, R.; BELTRAN, L. B.; VIEIRA, A. M. S.; UGRI, M. C. A.; VIEIRA, M. F.; SILVEIRA C. Fluoride ion removal from waster for human supply by adsorption on activated alumina. **36º Symposim on Biotechnolology for Fuels and Chemicals - SBP**. v. 1. p. 1-1. Clearwater beach/FL 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Biblioteca Virtual em Saúde. 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em 15 de maio de 2013.

BRUM, R. F.; MARINUCHI, R.; GOMES, J. M.; OSTROSKI, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; BARROS, M. A. S. D. Equilibrium Studies of Mn(II), Pb(II) and

Cr(III) in Bone Char. **Chemical Engineering Transactions**. v. 21, p. 721-726, 2010.

CASTEL, C.; SCHWEIZER, M.; SIMONNOT, M. O.; SARDIN, M. Selective removal of fluoride ions by two-way ion exchange cyclic process. **Chemical Engineering Science**. v. 55, p.3341-3352, 2000.

CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K. H.; KO, D. C. K.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption equilibria of metal ions on bone char. **Chemosphere**. v. 54, n. 3, p. 273-281, 2004.

CONCEIÇÃO, V.; FREIRE, F. B.; CARVALHO, K. Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dyeby a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **ActaScientiarum Technology**, v. 35, n.1, p. 53-58, 2013.

DAIFULLAH, A. A. M.; YAKOUT, S. M.; ELREEFY, S. A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. **Journal of Hazardous Material**. v. 147, p. 633-643, 2007.

FREUNDLICH H., Over the adsorption in solution (Über die adsorption in Lusungen), **Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift fur Physikalische Chemie)**, v.57, p.385-470, 1906.

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

GAO, S.; SUN, R.; WEI, Z.; ZHAO, H.; LI, H.; HU, F. Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite. **Journal of Fluorine Chemistry**. v. 130, p. 550–556, 2009.

GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A.; Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. **Applied Surface Science**. v 256, p. 5439–5443, 2010.

HO, I. S., McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.

JIMENEZ-NÚÑEZ, M. L.; OLGUÍN, M. T.; SOLACHE-RÍOS, M.; Fluoride removal from aqueous solutions by magnesium, nickel, and cobalt calcined hydrotalcitelike compounds. **Separation Science and Technology**. v. 42, p. 3623–3639, 2007.

KAMBLE, S. P.; DESHPANDE, G.; BARVE, P. P.; RAYALU, S.; LABHSETWAR, N. K.; MALYSHEW, A.; KULKARNI, B. D. Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation. **Desalination**, v. 264, p.15-23, 2010.

KUMAR, E.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, U.; SILLAN PÄÄ, M. Defluoridation from aqueous solutions by nano alumina: Characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1042-1049, 2010.

LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, v.4, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361–1403, 1918.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by

mass titration. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 130, p. 157-164, 1989.

NOMANBHAY, S.M., PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 8, p. 43-53, 2005.

NRC - Conselho Nacional de Pesquisa. **Flúor na água potável: uma revisão científica de Normas da EPA**. Academia Nacional de Ciências. Washington, DC, 2006.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PCZ and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 175, p. 239-252, 1995.

RAMANAIAH, S.V.; MOHAN, S. V.; SARMA, P. N. Adsorptive removal of fluoride from aqueous phase using waste fungus (*Pleurotus ostreatus* 1804) biosorbent: Kinetics evaluation. **Ecological Engineering**. v. 31 p. 47– 56, 2007.

RIVERA-UTRILLA, J.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA M. A.; MORENO-CASTILLA, C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 76, p. 1209-1215, 2001.

SEHN, P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. **Desalination**, v. 223, p.73–84, 2008.

SINHA, S.; PANDEY, K.; MOHAN, D.; SINGH, K. P. Removal of fluoride from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes* biomass and its carbonized form. **Industrial**

& Engineering Chemistry Research. v. 42
p. 6911–6918, 2003.

SILVEIRA, C; MARIN, P.; SILVA, L. S.; SHIMABUKU, Q. L.; CAMACHO, F. P.; SANTOS, T. R. T.; VALVERDE, K. C.; RAIA, R. Z.; BERGAMASCO, R. (2013). Remoção de flúor por meio de Coagulação/Floculação com Extrato de Semente de Moringa Oleífera Lam com e sem adição de polímero aniônico seguida de ultrafiltração. **III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência.** v. 1, p. 1-5. Toledo/PR.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** v. 272, p. 89-104, 2005.

TAGLIAFERRO, G.V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova.** v. 34, p. 101-105, 2011.

AGRADECIMENTOS

À Purific do Brasil Ltda pelo fornecimento do carvão ativado e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da pesquisa.