

II-111 - REMOÇÃO DE FLUORETO CONTIDO EM MATRIZ AQUOSA ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Késsya Rayanne de Araújo Santos

Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Yan Ranny Machado Gomes

Graduando do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Aline Ramos Orsi

Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Associado do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Associada do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽¹⁾: Campus A. C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota S/N - Tabuleiro do Martins - Maceió - AL - CEP: 57072-900 - Tel: (82) 3214 - 1661 - e-mail: swn@ctec.ufal.br.

RESUMO

A adição de flúor nas águas para fins de consumo humana tem como principal objetivo a prevenção da cárie dentária. Entretanto, muitas vezes, águas naturais e superficiais apresentam níveis de fluoreto acima daquele estabelecido pelo padrão de potabilidade, necessitando a sua remoção parcial para que a mesma possa se adequar ao referido padrão. Dentre as técnicas de tratamento, a adsorção tem sido bastante estudada e aplicada com esta finalidade. Neste sentido, este estudo teve por objetivo avaliar a desfluoretação de águas para fins de potabilidade através da adsorção em carvão ativado. Amostras de carvão ativado obtidas de precursores distintos, o endocarpo do coco-da-baía, a juta e a casca da castanha-do-brasil, foram usadas como adsorventes. A análise da viabilidade desses carvões na desfluoretação de água, sintética e natural, deu-se através de testes cinético e de equilíbrio da adsorção, em reatores a banho finito, sob diferentes condições operacionais (pH do meio, concentração de carvão, etc.). O meio aquoso sintético foi produzido pela dissolução do fluoreto de sódio em água destilada e o meio natural foi obtido de um poço artesiano no município de Capela - AL. Os resultados obtidos evidenciaram que carvão ativado obtido do endocarpo do coco-da-baía não é um bom adsorvente do fluoreto, contudo aqueles obtidos da juta e da casca da castanha-do-brasil e ativados fisicamente com dióxido de carbono demonstraram grande potencial para remoção do fluoreto em meio aquoso ácido, sendo o pH 3 aquele que mais favoreceu a remoção do fluoreto. A cinética e o equilíbrio da adsorção do fluoreto, em meio aquoso ácido, são bem representados pelos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem e as isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, fluoreto, carvão ativado.

INTRODUÇÃO

Os diferentes efluentes, tratados ou não, quando introduzidos nos corpos d'água têm provocado alterações diversas nestes ecossistemas. Desta forma, torna-se necessária a utilização de técnicas específicas e mais apropriadas para a remoção de contaminantes nos efluentes e nas águas oriundas destes ecossistemas para as mais diversas finalidades, especialmente aquelas destinadas ao consumo humano.

A presença de flúor na água, para fins de potabilidade, pode apresentar tanto benefícios quanto malefícios, constatados em estudos ao longo dos anos. Um de seus benefícios mais conhecidos é a prevenção da cárie dentária. Entretanto, segundo Alvarinho e Martinelli (2000), o uso de água contaminada com alto teor de flúor é considerado um problema de saúde pública, haja vista que pode resultar numa moléstia conhecida como fluorose, que é uma intoxicação crônica com flúor, promovendo mudanças nos ossos e dentes, e ossificação de tendões e ligamentos.

O flúor presente nos recursos hídricos pode ser de origem natural, em especial nas águas subterrâneas, ou provenientes das ações antrópicas, tais como o lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água. A

utilização das águas subterrâneas como fonte de abastecimento de água tem se constituído muitas vezes em um problema de saúde pública, haja vista serem estas águas aquelas que apresentam as maiores concentrações de fluoreto. Este fato compromete o uso destas águas e exige um tratamento especial destas para que a qualidade da água tratada atinja os padrões exigidos para fins de potabilidade.

A Resolução CONAMA Nº 430/2011 estabelece os padrões de lançamento dos efluentes em corpos d'água receptores e fixa como concentração máxima de fluoreto permitida nestes efluentes o valor de 10 mg/L.

A Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914/2011, que trata dos padrões de potabilidade da água, considera o fluoreto como uma das substâncias químicas que representam riscos à saúde e limita a concentração deste a um máximo de 1,5 mg/L.

Observa-se, portanto, a importância do estudo de técnicas de tratamento de águas e efluentes capazes de evitar/minimizar a presença deste contaminante no meio aquático, bem como o uso destas para descontaminar/enquadrar as águas com fins de potabilidade, em especial, aquelas provenientes de fontes naturalmente ricas em flúor.

A adsorção tem se mostrado um tratamento promissor na remoção de contaminantes em meio aquoso. Neste processo ocorre uma transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo uma separação por transferência de massa.

A adsorção, utilizando o carvão ativado como adsorvente, é muito utilizada devido à sua grande capacidade de remoção dos mais diversificados produtos, como por exemplo a adsorção de fluoretos, conforme mostram os trabalhos publicados recentemente na literatura (Ma et al, 2009; Hernández-Montoya et al., 2012; Sivasankar et al., 2012; Yadav et al., 2013).

Carvão ativado (CA) é o nome dado aos materiais carbonosos que passaram por um processo para aumentar sua porosidade interna e consequentemente sua área superficial específica. Eles podem ser produzidos a partir de diversos materiais precursores, sendo muito comuns os resíduos agroindustriais, tais como o endocarpo do coco-da-baía, caroço de azeitona, casca de castanhas, sisal, juta, entre outros.

A produção de CA, em geral, ocorre por dois diferentes métodos de ativação, a física e a química. A ativação química consiste da impregnação prévia do material carbonáceo (precursor) com um agente químico ativante, seguido de tratamento térmico e posterior lavagem do material produzido, objetivando remover os agentes químicos remanescentes. Os agentes ativantes mais usados são o cloreto de zinco (ZnCl_2) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), cada um responsável por fornecer juntamente com as variáveis do processo produtivo, características específicas ao produto final. Na ativação física o material precursor é inicialmente carbonizado e posteriormente ativado, sendo o vapor de água e o dióxido de carbono os agentes mais utilizados nesta etapa.

Os materiais precursores das amostras de carvão ativado utilizados neste estudo foram casca da castanha-do-brasil, endocarpo do coco-da-baía e juta, resíduos agroindustriais muito comuns nas regiões Norte e Nordeste do Brasil.

Dentro deste contexto, este estudo tem por finalidade testar a viabilidade do uso de amostras de carvão ativado, obtidas a partir de diferentes precursores, tais como o endocarpo do coco-da-baía, a casca da castanha-do-Brasil e a Juta, na remoção do fluoreto contido em meio aquoso, através de ensaios de adsorção em banho finito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Meio aquoso contaminado com fluoreto:

Foram usados dois meios aquosos contendo fluoreto: um sintético e um natural. O meio aquoso sintético foi produzido a partir da dissolução do fluoreto de sódio anidro (NaF) em água destilada, na concentração desejada. O meio aquoso naturalmente rico em fluoreto foi obtido de um poço artesiano no município de Capela - AL. Quando necessário, o pH do meio aquoso foi ajustado utilizando-se soluções concentradas de NaOH ou HNO_3 .

Determinação do fluoreto:

Em todos os ensaios, a determinação do fluoreto foi feita mediante o uso do método colorimétrico SPADNS, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

Adsorventes:

Carvões ativados obtidos de diferentes precursores (endocarpo do coco-da-baía, juta e casca da castanha-do-brasil) foram usados como adsorventes neste estudo. A Tabela 1 apresenta um resumo do processo de ativação destes carvões, bem como algumas das suas características.

Tabela 1: Características dos carvões ativados

Carvão	Precursor	Ativação	pH _{pzc}	Área de BET (m ² /g)
CB	Casca da castanha-do-brasil	Física com CO ₂	10,0	250
JT	Juta	Física com CO ₂	8,4	230
EC1	Endocarpo do coco-da-baía	Física com CO ₂	10,0	644
EC2		Química com H ₃ PO ₄	3,6	1622
EC3		Química com ZnCl ₂	7,0	1607

Testes de remoção:

O sistema experimental usado está esquematizado na Figura 1, o qual é composto de um reator em batelada, um agitador e uma seringa para amostragem. Todos os ensaios foram realizados em batelada e o sistema reacional era mantido em agitação magnética constante e em ambiente climatizado, cuja temperatura era aproximadamente igual a 25 °C.

Nos ensaios de adsorção o carvão era usado em suspensão no meio aquoso, com concentrações variadas. O acompanhamento da cinética de remoção do fluoreto neste sistema era feito coletando-se amostras do meio, em tempos pré-estabelecidos, para posterior análise da concentração do fluoreto remanescente no meio aquoso. Todas as amostras eram imediatamente filtradas em filtros tipo seringa, com meio filtrante em celulose regenerada e abertura de poro de 0,45 µm, para separação do carvão ativado.

Para a obtenção da isoterma de adsorção, uma dada massa de carvão ativado era adicionada a recipientes contendo um determinado volume de solução aquosa com concentração de fluoreto variada. Esses sistemas ficaram em contato até o equilíbrio ser atingido, sendo em seguida determinada a concentração remanescente de fluoreto.

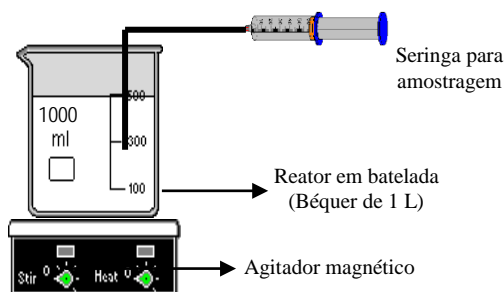


Figura 1: Desenho esquemático da unidade experimental

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este estudo testou a viabilidade do uso de amostras de carvão ativado, obtidas de diferentes precursores, na remoção do fluoreto em meio aquoso através de ensaios de adsorção em banho finito. Testes realizados com as

amostras de carvão ativado obtidas do endocarpo do coco-da-baía demonstraram que estas amostras não são adsorventes promissores do fluoreto em todas as situações testadas. Entretanto, as amostras de carvão ativado obtidas da casca da castanha-do-Brasil (CB) e da juta (JT) apresentaram um grande potencial de remoção deste íon, conforme podemos constatar nos resultados apresentados a seguir.

A influência do pH inicial do meio aquoso sobre a remoção do fluoreto foi avaliada. A Figura 2 apresenta os resultados da remoção obtida em função do pH inicial. Destes resultados é possível observar que o pH inicial que mais favoreceu a adsorção do fluoreto sobre as amostras de carvão ativado é o 3. Esse resultado corrobora com aqueles observados na literatura como, por exemplo, o trabalho recente de Medellin-Castillo et al. (2013).

O pH da solução aquosa é uma variável importante no controle do processo da adsorção por afetar a natureza da carga da superfície do adsorvente bem como a especiação do adsorvato em água. 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 com os íons de flúor presentes na água. Considerando que as amostras de carvão em questão, CB e JT, têm pH_{PZC} iguais a 10 e 8,4, respectivamente, era esperado que em pH ácido a eficiência do processo fosse maximizada. Observando a Figura 2, vê-se que a adsorção foi favorecida em pH inicial do meio sintético igual a três, e que em pH inicial superior a este a adsorção foi praticamente nula. Segundo Takeno (2005), em pH abaixo de 3,1 a espécie HF é mais estável que a forma aniônica, justificando a menor remoção do fluoreto em pH inferior a 3. A nulidade da adsorção na faixa de pH inicial entre 4 e 7, se deve provavelmente à grande alteração do pH do meio aquoso ao longo do processo de adsorção (Figura 3) devido ao contato com o carvão ativado, tornando a sua superfície mais neutra e desfavorecendo a atração eletrostática

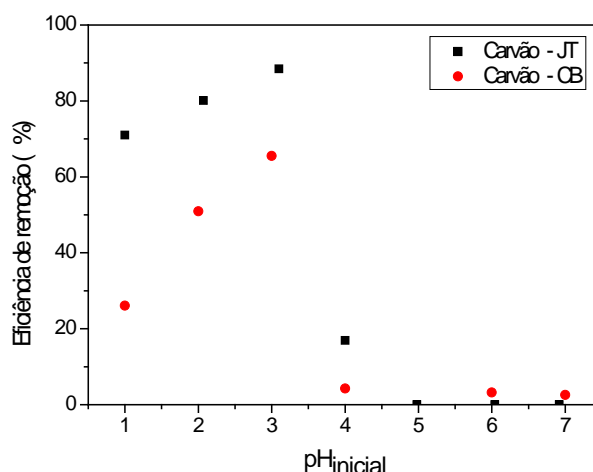


Figura 2: Influência do pH inicial do meio aquoso sintético sobre a adsorção do fluoreto:
 $C_{\text{carvão}} = 2 \text{ g/L}$, $C_{\text{fluoreto}} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

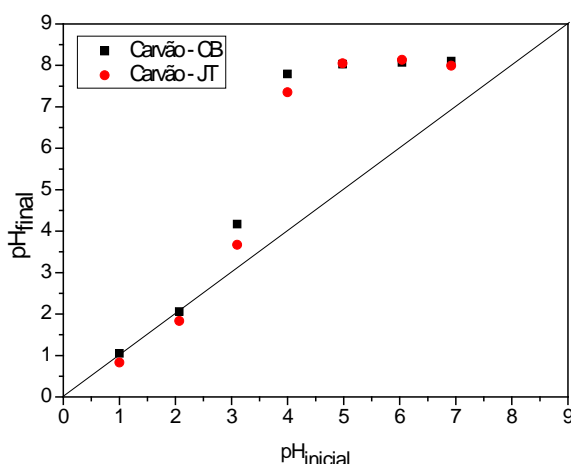


Figura 3: Variação do pH inicial do meio aquoso sintético após 24 h de contato com o carvão ativado:
 $C_{\text{carvão}} = 2 \text{ g/L}$, $C_{\text{fluoreto}} = 1 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Observada a influência do pH sobre a adsorção, a cinética do processo passou a ser avaliada, e em todos os testes cinéticos o pH inicial do meio foi igual a três, haja vista ser este o mais favorável à remoção do fluoreto para as condições estudadas.

O conhecimento da cinética do processo de adsorção é importante para se avaliar o quão longo ou curto é o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. A cinética de remoção do fluoreto em meio aquoso sintético e natural por adsorção sobre os carvões CB e JT estão apresentadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente, para diferentes condições experimentais. Em todos esses testes o pH do meio foi inicialmente ajustado a 3 e mantido constante através da adição de solução concentrada de ácido nítrico.

Nestas figuras estão apresentados também os ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem, cujas equações estão apresentadas nas Equações 1 e 2, respectivamente (Özacar & Sengil, 2005).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (01)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (02)$$

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

Observando-se o comportamento destas curvas, vê-se que o processo ocorre de forma rápida, sendo a maior parte da remoção obtida logo na primeira meia hora de contato. Observa-se também que ambos os modelos representam muito bem a cinética do processo em todas as situações avaliadas. Entretanto, vê-se uma ligeira superioridade do modelo de pseudo-segunda ordem, o que pode ser melhor constatado através dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 2, bem como pela maior concordância entre os valores experimentais das quantidades de adsorvato adsorvida no equilíbrio (q_e) e aquelas calculadas pelo modelo.

Em relação à adsorção do íon fluoreto contido em água natural e em água sintética, é possível observar que houve diferenças no comportamento cinético entre as duas situações especialmente quando do uso do carvão CB, sugerindo haver interferências dos demais constituintes da água natural na adsorção do fluoreto sobre o carvão ativado em questão. Observa-se neste caso que as taxas de remoção foram mais significativas quando do uso de meio aquoso sintético, comparando-se situações experimentais semelhantes, devido, muito

provavelmente, à maior competitividade pelos sítios ativos do adsorvente por outras substâncias naturalmente presentes no meio.

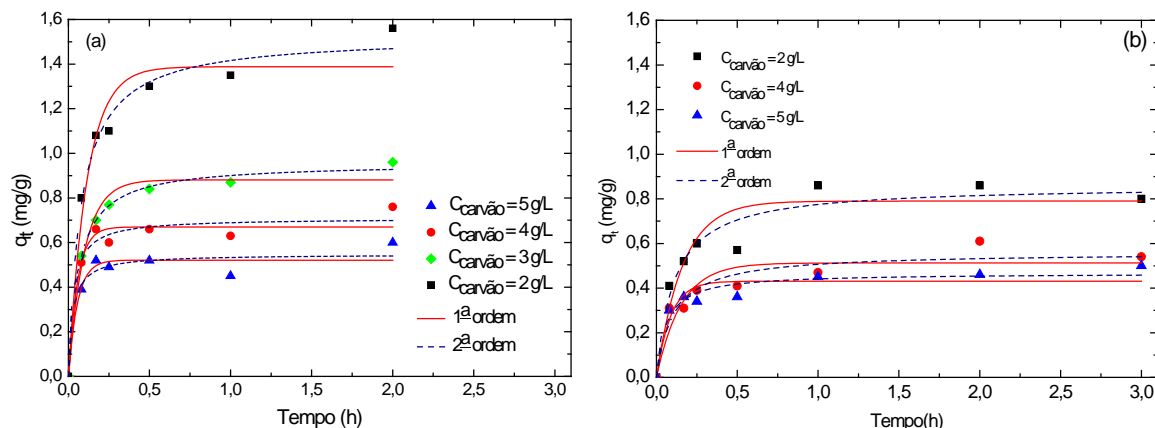


Figura 4: Cinética da adsorção do fluoreto: carvão CB, $C_{\text{fluoreto}} = 3,8 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$ e $T = 25^\circ \text{C}$
(a) em meio aquoso sintético; (b) em meio aquoso natural.

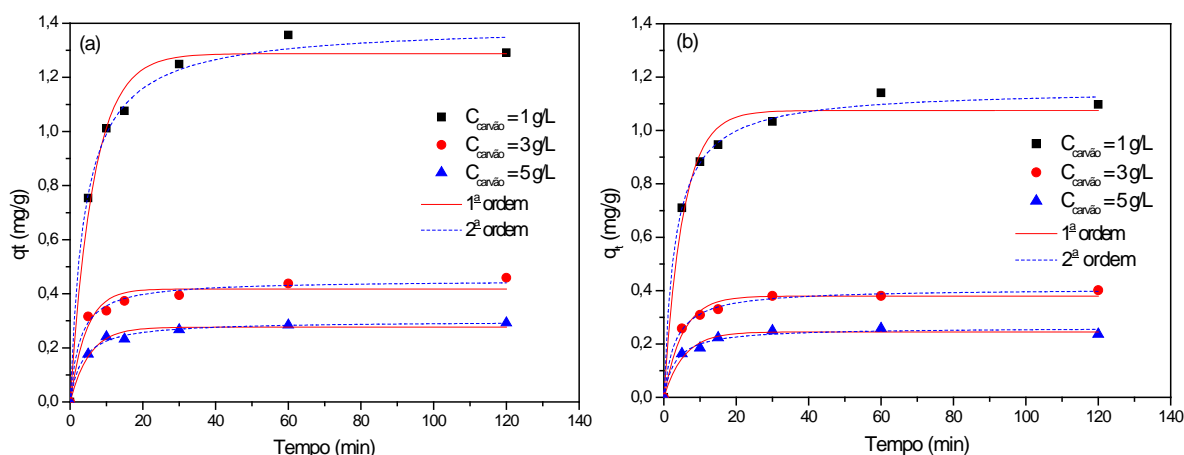


Figura 5: Cinética da adsorção do fluoreto: carvão JT, $C_{\text{fluoreto}} = 3,8 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$ e $T = 25^\circ \text{C}$
(a) em meio aquoso sintético; (b) em meio aquoso natural.

Embora as taxas de remoção de fluoreto tenham sido superiores quando a adsorção ocorreu em meio sintético, o uso da adsorção possibilitou enquadrar a água proveniente do poço artesiano do município de Capela - AL no padrão de potabilidade, podendo assim evitar sérios problemas de saúde para a população que se utiliza de águas dessa natureza. Isso demonstra que a juta e a casca da castanha-do-brasil, resíduos agroindustriais renováveis, reúnem características particulares que os tornam precursores promissores para a obtenção de carvão ativado para o uso na desfluoretação de águas com fins de consumo humano. Contudo, faz-se necessários novos estudos nos quais amostras de carvão ativado obtidas por diferentes processos sejam avaliadas de modo a otimizar o processo da adsorção, buscando o uso de menores concentrações de adsorventes e não necessidade de correção do pH natural da água.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para a adsorção do fluoreto contido em água natural e sintética sobre os carvões JT e CB

Carvão	C _{carvão} (g/L)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Água natural	1	1,075 ± 0,029	0,189 ± 0,023	0,982	1,155 ± 0,018	0,276 ± 0,029	0,996
	3	0,380 ± 0,011	0,192 ± 0,026	0,978	0,407 ± 0,006	0,805 ± 0,078	0,997
	5	0,245 ± 0,026	0,180 ± 0,026	0,975	0,261 ± 0,010	1,244 ± 0,317	0,979
Água sintética	1	1,288 ± 0,033	0,155 ± 0,016	0,985	1,394 ± 0,030	0,177 ± 0,023	0,993
	3	0,418 ± 0,018	0,225 ± 0,050	0,950	0,450 ± 0,013	0,839 ± 0,182	0,986
	5	0,276 ± 0,009	0,188 ± 0,027	0,980	0,299 ± 0,007	1,027 ± 0,163	0,991

Carvão	C _{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
Água natural	2	0,79 ± 0,05	6,21 ± 1,54	0,89	0,86 ± 0,05	10,66 ± 3,46	0,94
	4	0,51 ± 0,04	6,59 ± 1,90	0,85	0,56 ± 0,04	17,07 ± 6,21	0,92
	5	0,43 ± 0,03	11,51 ± 3,45	0,89	0,47 ± 0,02	36,51 ± 12,38	0,95
Água sintética	2	1,39 ± 0,06	8,76 ± 1,65	0,95	1,53 ± 0,05	8,35 ± 1,55	0,99
	3	0,88 ± 0,03	10,22 ± 1,40	0,98	0,96 ± 0,01	16,70 ± 1,55	0,99
	4	0,67 ± 0,02	17,92 ± 4,44	0,96	0,71 ± 0,03	48,95 ± 21,32	0,96
	5	0,52 ± 0,02	17,88 ± 5,35	0,94	0,55 ± 0,03	68,45 ± 42,69	0,93

A adsorção de uma substância de uma fase fluida na superfície do adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A forma mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante. A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção. Dentre os diversos modelos de isotermas, destacam-se os modelos de Langmuir e Freundlich, os quais estão apresentados nas Equações 3 e 4, respectivamente. Estes modelos apresentam alguma base teórica, mas quando aplicados na sua maioria, são ajustados de forma empírica a partir de dados experimentais para cada sistema em particular.

$$q_e = \frac{W^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (03)$$

em que 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 do adsorvato no meio aquoso depois de ter atingido o equilíbrio.

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (04)$$

em que k e n são as constantes de Freundlich e C_e a concentração do adsorvato no meio aquoso depois de ter atingido o equilíbrio.

A Figura 6 mostra as isotermas de equilíbrio da adsorção do fluoreto sobre os carvões CB e JT obtidas experimentalmente usando-se água sintética, de onde se observa que a mesma é do tipo favorável. Nesta figura são apresentadas também as curvas de ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich. Considerando as

curvas e os valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos, pode-se afirmar que ambos os modelos se mostraram satisfatórios na representação dos dados experimentais obtidos, concordando com a literatura.

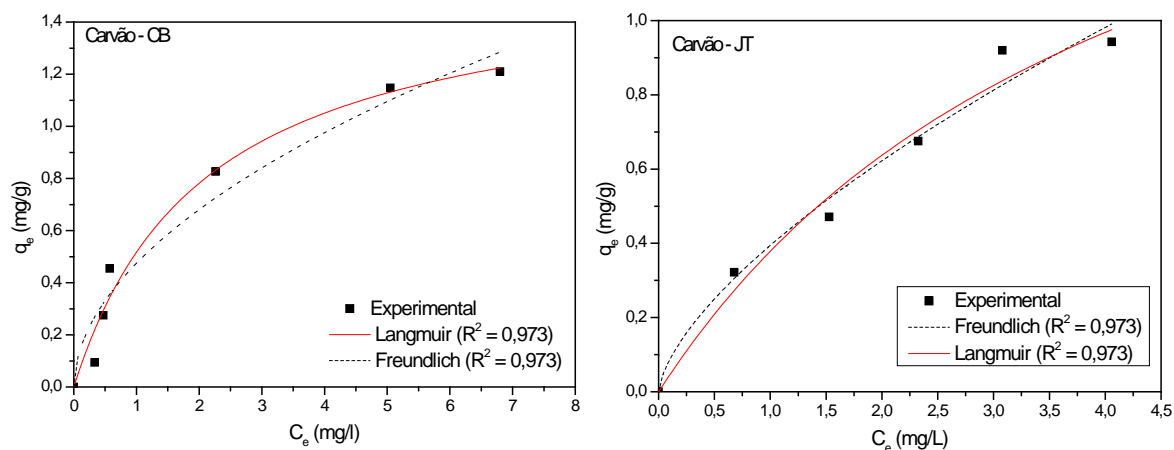


Figura 6: Isoterma da adsorção do fluoreto contido em meio aquoso sintético sobre os carvões ativados CB e JT: $pH_{inicial} = 3,0$ e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

Carvões ativados obtidos do endocarpo do coco-da-baía e ativado por processos diversos (químicos e físicos) não se mostraram bons adsorventes para o fluoreto em meio aquoso, sob diferentes condições;

Carvões obtidos da casca da castanha-do-brasil (CB) e da juta (JT) e ativados fisicamente com o CO_2 , se mostraram bons adsorventes para remoção do fluoreto em meio aquoso ácido ($pH = 3$), tanto sintético quanto natural, tornando possível o enquadramento da água inicialmente contaminada com fluoreto no padrão de potabilidade;

O pH do meio aquoso é um parâmetro fundamental para a eficiência do processo, sendo o $pH\ 3$, nas condições experimentais testadas, o mais adequado para maximizar a remoção do fluoreto;

Altas taxas de remoção de fluoreto foram obtidas tanto para o meio aquoso sintético quanto natural, demonstrando ser a adsorção em carvão ativado um possível método para o tratamento de águas contaminadas por fluoreto e consequentemente o seu enquadramento no padrão de potabilidade;

Em todas as situações testadas os modelos de Langmuir e Freundlich se mostraram apropriados para representar os dados de equilíbrio do processo, assim como os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem representaram muito bem a cinética do processo;

Carvões ativados obtidos da casca da castanha-do-Brasil e da Juta são excelentes adsorventes para remoção de fluoreto em meio aquoso sob condições ácidas. Entretanto, é necessário preparar e testar novas amostras, sob diferentes processos de ativação para verificar qual destes processos produz um carvão com características ainda mais favoráveis à remoção do fluoreto em condições de pH próximo ao natural do meio aquoso, eliminando a necessidade de correção do pH do meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVARINHO, S.B.; MARTINELLI, J.R. Utilização de alumina para a remoção de fluoretos em águas e efluentes. *Cerâmica*, 46 (298) (2000) 104-117.
2. APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. (1998), USA.
3. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; RAMÍREZ-MONTOYA, L.A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M.A. Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell. *Biochemical Engineering Journal*, 62 (2012) 1-7.
4. MA, Y.; WANG, S-G.; FAN, M.; GONG, W-X.; GAO, B-Y. Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1140-1146.
5. MEDELLIN-CASTILLO, N.A.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; OCAMPO PEREZ, R.; FLORES-CANO, J.V.; BERBER-MENDOZA, 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*, 20 (2014) 4014-4021.
6. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 2.914/2011.
7. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 430/2011.
8. ÖZACAR, M.; SENGİL, I.A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 40 (2005) 565-572.
9. SIVASANKAR, V.; RAJKUMAR, S.; MURUGESH, S.; DARCHEN, A. Influence of shaking or stirring dynamic methods in the defluoridation behavior of activated tamarind fruit shell carbon. *Chemical Engineering Journal*, 197 (2012) 162-172.
10. TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagram. *Geological Survey of Japan*, Open File, Report n.419 (2005).
11. 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*, 52 (2013) 211-218.