



# ESTUDOS DE EQUILÍBRO E MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL VERMELHO RB SOBRE ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR SURFACTANTE

D. A. FUNGARO<sup>1</sup>, S. I. BORRELY<sup>2</sup>, C. P. MAGDALENA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química e Meio Ambiente - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
e-mail: dfungaro@ipen.br

<sup>2</sup>Centro de Tecnologia das Radiações - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
e-mail: sborrely@ipen.br

**RESUMO** – A superfície de zeólita de cinzas de carvão (ZCC) foi modificada por amina quaternária visando melhorar a eficiência de remoção de azocorantes aniônicos de solução aquosa. A zeólita modificada (ZMS) foi preparada pela mistura de ZCC com brometo de hexadeciltrimetilamônio e usada na adsorção do remazol vermelho RB. Os parâmetros cinéticos foram calculados e a adsorção do corante apresentou um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem. O modelo de transferência de massa indicou que a difusão intrapartícula não era a etapa determinante da velocidade. Os dados de equilíbrio foram ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich e comparados com aqueles obtidos com ZCC. O modelo de Langmuir foi mais compatível para os dois adsorventes apresentando capacidades de adsorção máxima de 0,196 mg g<sup>-1</sup> para ZCC e 5,66 mg g<sup>-1</sup> para ZMS. O aumento da eficiência de remoção pode ser atribuído ao fato de que a zeólita modificada exibe cargas positivas que interagem com os grupos sulfonatos do corante.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinza leve de carvão; zeólita; corante azo reativo; adsorção.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Guaratini e Zanoni, 2000; Zanoni e Carneiro, 2001).

Os azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N- ligados à sistemas aromáticos, representam cerca de 60% dos corantes utilizados para tingimento de fibras têxteis (Vandevivere *et al.*, 1998). Alguns azocorantes apresentam reconhecido efeito

carcinogênico e mutagênico, além da toxicidade.

Entre vários tipos de tratamento de efluentes, a adsorção usando carvão ativado é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes (Kunz *et al.*, 2002). Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Sanghi e Bhattacharya, 2002).

As usinas termelétricas a carvão geram toneladas de cinzas e a sua disposição inadequada causa a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. O



principal destino destas cinzas é a comercialização para o setor de construção, mas isto ocorre em pequena escala (~ 30%).

Uma das formas de reduzir o impacto ambiental decorrente da disposição destes resíduos consiste na ampliação do seu aproveitamento. Uma alternativa de reciclagem destes resíduos sólidos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro *et al.*, 2004, 2005; Fungaro e Izidoro 2006a, 2006b).

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. (Querol *et al.*, 2002, Rayalu *et al.*, 2006).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina apresentando propriedade de troca catiônica.

As aminas quaternárias, como o hexadeciltrimetilamônio, são surfactantes catiônicos de cadeia longa que possuem carga permanente positiva e, quando em contato com as zeólitas podem ser trocadas quantitativamente com os cátions da superfície externa formando uma estrutura de bi-camada (Bowman, 2003). A carga superficial externa da zeólita passará de negativa para positiva e o material adsorvente apresentará capacidade de troca aniônica.

O objetivo deste estudo foi determinar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo de adsorção do azocorante reativo aniônico remazol vermelho RB sobre zeólita sintetizada a partir das cinzas modificada por surfactante.

## 1.1. Modelagem Cinética

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996), e de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

onde  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de corante adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). A constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log (q_e - q)$  versus  $t$ .

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

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

onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). A partir da reta do gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_2$  e  $q_e$  podem ser calculados.

A constante  $k_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), para  $t \rightarrow 0$ , como segue:



$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{dif}$ ) pode ser obtido da seguinte equação:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (4)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $k_{dif}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ .

## 1.2. Isoterma de adsorção

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações matemáticas simples que relacionam diretamente a quantidade do material adsorvido em função da concentração do material na solução. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais freqüentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Faust e Aly, 1987, Perrich, 1981).

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (5)$$

onde  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_o$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são constantes relacionadas com

a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O gráfico linear de  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a  $1/Q_o$  e coeficiente linear correspondente a  $1/Q_o b$ .

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

onde  $K_f$  [ $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $n$  são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de  $K_f$  e  $n$  podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ .

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição do reagente p.a com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. As cinzas de carvão retidas no filtro ciclone foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira no estado do Paraná. Mesa agitadora Quimis - modelo Q-225M, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE - Varian foram utilizados. O corante Remazol Vermelho RB grau 133% (RV) foi fornecido pela empresa DyStar (grau de pureza 75%). A estrutura química e as características gerais do RV estão sumarizadas na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.

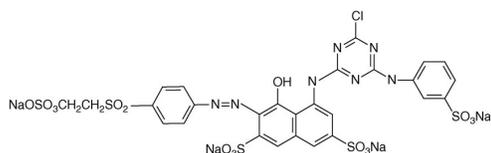


Figura 1 - Estrutura química do corante RV

Tabela 1 - Características gerais do corante RV

|                         |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|
| Fórmula molecular       | $C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$ |
| Massa molar (g/mol)     | 984,82                           |
| Número do "Color Index" | Reativo Vermelho 198             |
| $\lambda_{max}$ (nm)    | 518                              |

## 2.2. Métodos

**2.2.1. Preparação da zeólita de cinzas de carvão:** A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L<sup>-1</sup> e aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 11 e seco em estufa a 80 °C. O material obtido foi denominado ZCC e foi identificado por difração de Raios- X (não mostrado) como uma mistura de zeólita hidroxissodalita (ICDD/JCPDS 011-0401) com quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) e mulita (ICDD/JCPDS 002-0430) provenientes das cinzas que não foram convertidas.

**2.2.2. Preparação da zeólita modificada por surfactante:** A zeólita modificada com surfactante (ZMS) foi preparada pela mistura de 25 g de zeólita de cinzas de carvão com 0,5 L de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 7 h à 120 rpm em temperatura ambiente com agitador mecânico. A

suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50 °C. A análise por difração de Raios- X (não mostrada) indicou que a natureza cristalina da ZCC permaneceu intacta após a adsorção do HDTMA-Br.

**2.2.3. Estudos sobre a remoção do corante:** A remoção do corante em solução aquosa (pH = 5) pela ZMS foi realizada por processo em batelada. Alíquotas de 10 mL da solução do RV 25,7 mg L<sup>-1</sup> foram colocadas em béqueres com 0,1 g de ZMS. As suspensões foram agitadas em mesa agitadora à 120 rpm por intervalos de tempo de 1, 5, 15, 35, 120 e 150 min. Após cada intervalo de tempo, o sobrenadante foi separado por centrifugação (3 min a 2000 rpm). A concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria UV/Visível no comprimento de onda correspondente à absorbância máxima. A capacidade de adsorção do adsorvente (q em mg g<sup>-1</sup>) foi calculada conforme a equação:

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (7)$$

onde V (L) é o volume da solução de corante, C<sub>o</sub> (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial da solução de corante, C<sub>f</sub> (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de adsorção (ou remoção) foi calculada usando-se a equação:

$$R = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (8)$$

onde R é a eficiência de adsorção (%); C<sub>o</sub> é a concentração inicial de corante (mg L<sup>-1</sup>); C<sub>f</sub> é



a concentração final de corante no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,1 g de zeólita em 10 mL de solução do corante. As concentrações variaram de 30 a 124  $\text{mg L}^{-1}$  para ZMS e de 2 a 8  $\text{mg L}^{-1}$  para ZCC. As amostras foram agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Estudos da cinética de adsorção

O efeito do tempo de agitação na adsorção do RV pela zeólita modificada por surfactante foi investigado (Figura 2). A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 60 min e o processo apresentou uma eficiência de remoção de 100%. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que o adsorvente é eficiente e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

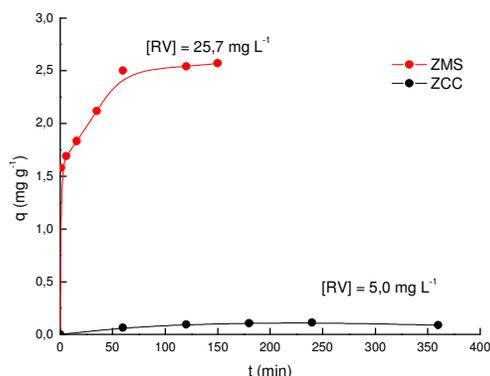


Figura 2 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RV sobre ZMS e ZCC.

Utilizando-se a ZCC como material adsorvente e as mesmas condições experimentais, o equilíbrio de adsorção do RV foi atingido em 240 min (Figura 2) e a remoção só foi efetiva para concentrações menores que 6  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 3.2. Modelagem cinética

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante RV sobre a ZMS foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 2). Os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente também são mostrados na Tabela 2.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação ( $R$ ). O processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem.

O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem foi também confirmado pela comparação dos valores de  $q_e$  determinados experimentalmente ( $q_e \text{ exp}$ ) com os valores de  $q_e$  calculados ( $q_e \text{ calc}$ ) pelos modelos e pelo teste não linear do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) (Ho, 2004).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV 25,7 mg/L sobre zeólita ZMS

| Pseudo- 1ª ordem            |   |                          |                      |          |          |
|-----------------------------|---|--------------------------|----------------------|----------|----------|
| $k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $q_e \text{ calc}$ (mg/g)                     | $q_e \text{ exp}$ (mg/g) | $R_1^2$              | $\chi^2$ |          |
| $3,18 \times 10^{-2}$       | 1,03  | 2,57                     | 0,963                | 2,30     |          |
| Pseudo- 2ª ordem            |   |                          |                      |          |          |
| $k_2$ (g/mg min)            | $h^1$   | $q_e \text{ exp}$ (mg/g) | $q_e \text{ calc}^2$ | $R_2^2$  | $\chi^2$ |
| $9,17 \times 10^{-2}$       | 0,625   | 2,57                     | 2,61                 | 0,998    | 0,0006   |
| Difusão Intrapartícula      |   |                          |                      |          |          |
| $C$ (mg/g)                  | $k_{\text{dif}2}$ ( $\text{mg/g min}^{0,5}$ ) | $R_2^2$                  |                      |          |          |
| 1,44                        | $1,50 \times 10^{-2}$                         | 0,987                    |                      |          |          |

(1)  $\text{mg/g min}$ ; (2)  $\text{mg/g}$



### 3.3. Estudos do equilíbrio de adsorção

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção do RV sobre ZMS, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

A isoterma de equilíbrio para o sistemas RV/ZMS apresentou curva na forma sigmoïdal com comportamento correspondente à classe do Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação (Giles *et al.*, 1960).

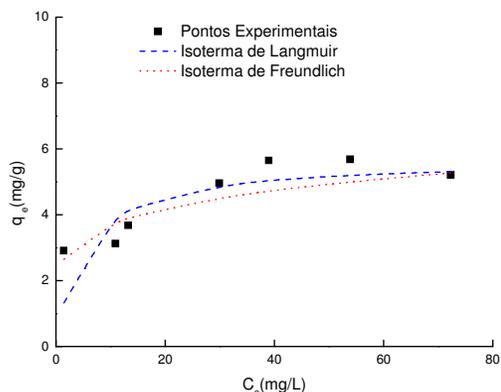


Figura 3 - Isotherma de adsorção do RV sobre ZMS (T = 25 °C; t agitação = 60 min).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão listados na Tabela 3. Os parâmetros obtidos no equilíbrio de adsorção do corante

sobre a zeólita não modificada (ZCC) são apresentados para comparação.

A comparação dos coeficientes de correlação (R) e do teste não linear do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) mostrados na Tabela 3 foram usados na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção do sistema corante/zeólita. Os dados experimentais da isoterma se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir para as zeólitas ZMS e ZCC.

A capacidade máxima de adsorção do corante, segundo Langmuir, foi 97% maior sobre a zeólita modificada por surfactante ZMS do que sobre a zeólita não modificada ZCC. Este fato pode ser atribuído à superfície carregada positivamente que se forma no material adsorvente modificado com surfactante e a conseqüente retenção da molécula aniônica do corante via mecanismo de interação eletrostática.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre ZCC e ZMS

| Adsorvente | Langmuir                             |                         |        |          |
|------------|--------------------------------------|-------------------------|--------|----------|
|            | Q <sub>o</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) | b (L mg <sup>-1</sup> ) | R      | $\chi^2$ |
| ZMS        | 5,66                                 | 0,212                   | 0,9914 | 0,468    |
| ZCC        | 0,196                                | 1,08                    | 0,9935 | 0,0766   |
|            | Freundlich                           |                         |        |          |
|            | K <sub>r</sub> *                     | n                       | R      | $\chi^2$ |
| ZMS        | 2,49                                 | 5,71                    | 0,8798 | 2,26     |
| ZCC        | 0,103                                | 3,47                    | 0,9693 | 0,989    |

(\*) (mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

### 4. CONCLUSÃO

A zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do azocorante aniônico remazol vermelho RB em solução aquosa. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos. A isoterma de adsorção pode ser ajustada ao modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção máxima foi de 5,66 mg g<sup>-1</sup> e apresentou um valor 97%



maior do que para a zeólita de cinzas de carvão não modificada.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão.

## REFERÊNCIAS

Bowman, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microp. Mesop. Mat.*, v. 61, p. 43-56, 2003.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. *Adsorption processes for water treatment*. London: Ed. Butterworth Publishers, 1987.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quim. Nova*, v. 25, p. 1081-1085, 2002.

FUNGARO, D.A.; FLUES, M. S-M; CELEBRONI, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Quim. Nova*, v. 27, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Eclética Quim.*, v. 30, p. 1-8, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão. *Tchê Química*, v.3, p. 21-30, 2006a.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quim Nova*, v.29, p. 735-740, 2006b.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Quím. Nova*, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption - Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc. London*, p. 3973-3993, 1960.

HO, Y.S. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon* v. 42, p. 2115-2116, 2004.

HO, Y.S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environm. Technol.*, v.17, p. 71-77, 1996.

KUNZ, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Quim Nova*, v.25, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, v. 24, p. 1-39, 1898.

PERRICH, J. R. *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1981.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal ash: an overview. *Inter. J. Coal Geology*, v. 50, p. 413-423, 2002.



RAYALU, S. S.; BANSIWAL, A. K.;  
MESHAM, S. U., LABHSETWAR, N.;  
DEVOTTA, S. Fly ash based zeolite  
analogues: versatile materials for energy and  
environment conservation. *Catal. Sur. Asia*,  
v.10, p.74-88, 2006,

SANGUI, R., BHATTACHARYA. Review  
on decolorisation of aqueous dye solutions  
by low cost adsorbents. *Color. Technol.*, v.  
118, p. 256–269, 2002.

VANDEVIVERE, P. V.; BIANCH, R.;  
VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of  
wastewater from the textile wet-processing  
industry: review of emerging technologies. *J.  
Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 72, p. 289-  
303, 1998.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of  
adsorption carbon from solutions. *J. Sanit.  
Eng. Div., American Society Chemical  
Engineering*, v. 89, p. 31–60, 1963.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O  
descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*,  
v. 29, p. 61–64, 2001.