



O USO DE MATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO ORGANOMODIFICADO NA REMOÇÃO DE AZUL DIRETO 71 DE SOLUÇÕES AQUOSAS.

R. R. Alcântara¹; D. A. Fungaro¹; T. C. R. Bertolini¹; C. P. Magdalena¹

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000
São Paulo – SP – Brasil
Telefone: (055 11 31339315) – Email: rreisa@hotmail.com

RESUMO: Material zeolítico a partir de cinzas leves de carvão geradas em usinas termelétricas foi utilizado na remoção de corante Azul Direto 71 (DB71) de águas. A zeólita foi modificada por surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio e usada como alternativa de adsorvente de baixo custo. O tempo de equilíbrio foi de 40 min. A cinética de adsorção foi testada para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. A isoterma da adsorção foi analisada usando equações lineares e não lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich e o critério de melhor ajuste foi avaliado usando funções erros. A alta eficiência de remoção do DB71 (60-80%) e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo foram indicações que zeólita organomodificada é um material adsorvente eficiente e também possibilita que o tratamento do efluente seja mais econômico.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita, Azul Direto 71, adsorção, cinzas de carvão.

ABSTRACT: Zeolitic material from coal fly ash generated in thermal power plants was used for removal of dye Direct Blue 71 (DB71) from water. The zeolite was modified by surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide used as an alternative inexpensive adsorbent. The equilibrium time was 40 min. The adsorption kinetics was tested for models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. The adsorption isotherm was analyzed using linear and nonlinear equations of Langmuir and Freundlich models and the criteria of best fit was evaluated using error functions. A high removal efficiency of DB71 (60-80%) and reach equilibrium in a short period of time were indications that organomodified zeolite is an efficient adsorbent material and also enables treatment of the effluent is more economical.

KEYWORDS: Zeolite, Direct Blue 71, adsorption, coal ash.

1. INTRODUÇÃO

Um grande volume de efluentes contaminados com corantes é gerado de indústrias têxteis diariamente, onde cerca de 5 a 50 % dos corantes que não fixaram ao tecido são eliminados. A remoção da coloração é um dos parâmetros de qualidade mais importante de descontaminação das águas (Cooper, 1993).

A toxicidade, a degradação da fauna e flora são algumas das conseqüências da presença destes corantes em efluentes, os quais impedem a penetração da luz solar degradando o ecossistema (Kant, 2012; Schneider *et al.*, 2000). Entre os corantes presentes em efluentes encontram-se os do tipo azo, os quais formam o maior grupo de corantes sintéticos, são preponderantes em quase todas as



aplicações sendo considerados cancerígenos e mutagênicos (Kayranli, 2011).

O corante Azul Direto 71 (DB71) é um azo corante pertencendo ao subgrupo tri-azo, utilizado para corar os anticorpos imobilizados de membrana e proteínas. É solúvel em água com grande aplicação no tingimento de algodão, celulose, poliéster, seda, couro e papel. A estrutura molecular e as principais características do DB71 (nome segundo a IUPAC: tetrasódio 3 - 4 - 4 - (2e) - 2 - (6 - amino - 1 - oxo - 3 - sulfonatonaftalen - 2 - ylidene) hidrazinil - 6 - sulfonatonaftalen - 1 - yldiazetilnaftalen - 1 - yldiazetilnaftalene - 1,5 - disulfonate) estão apresentadas na Figura 1 e Tabela 1, respectivamente (Bulut *et al.*, 2007):

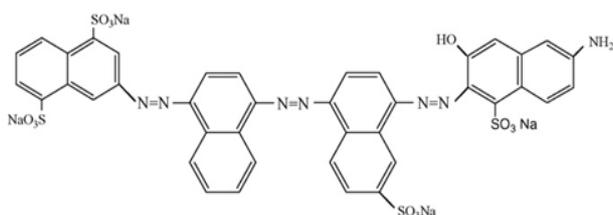


Figura 1. Estrutura molecular do corante Azul Direto 71

Tabela 1: Características gerais do corante Azul Direto 71

Número Genérico	CI 34140*
Absorbância máxima no comprimento de onda	587 nm
Massa Molecular	1.029,9 g
Fórmula Química	C ₄₀ H ₂₃ N ₇ Na ₄ O ₁₃ S ₄
Classe Ionização	Direto
Classe química	Triazo

*CI = Número de classificação em Português (Color Index em inglês)

Os tratamentos convencionais para remoção de corantes de água não se mostram totalmente eficientes e, alguns apresentam alto custo. Entre os processos físicos de tratamento, a adsorção tem sido considerada superior a

outras técnicas em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto e facilidade de operação (Grassi *et al.*, 2012). O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe seu uso.

Uma alternativa mais econômica é o uso de adsorventes de baixo custo como a zeólita de cinzas de carvão. Estima-se que 600 milhões de toneladas ao ano de cinzas de carvão são produzidas no mundo, e apenas de 3 a 57% destas cinzas são utilizadas (Ahmaruzzaman, 2010). Em usinas termelétricas a carvão do sul do Brasil, são geradas cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão ao ano, as quais são tóxicas poluindo o meio ambiente (Kalkreuth e Levandowski, 2009).

As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão tem se mostrado um adsorvente eficiente para a remoção de corantes de solução aquosa. Este material modificado por surfactantes catiônicos apresenta propriedade organofílica, aumentando a afinidade por ânions e compostos orgânicos como os corantes (Bowman, 2003; Fungaro e Borrelly, 2012; Fungaro & Magdalena, 2012).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o uso de zeólita de cinzas de carvão organomodificada como adsorvente na remoção do corante Azul Direto 71 de solução aquosa. A cinética e o equilíbrio de adsorção do corante sobre a zeólita foram analisados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e preparados a partir de solução estoque com água bi-destilada. O corante utilizado neste estudo foi o Azul Direto 71 da empresa Aldrich com grau de pureza de 50%. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) da Merck foi usado na modificação da zeólita. Mesa agitadora (Quimis - modelo Q-225M), centrífuga (Quimis - modelo Q-222), estufa Fanem Orion



515 e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados. A amostra de cinzas leve de carvão foi coletada na Usina Termelétrica de Presidente Médici - Fase A, localizada no município de Candiota, Rio Grande do Sul.

2.2. Síntese da zeólita de cinzas de carvão (ZCC)

A zeólita foi preparada a partir de 20 g de cinza de carvão misturadas com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida em estufa à 100 °C por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente com água bi-distilada até pH ~ 11. O resíduo foi seco em estufa a 80 °C por 12 h (Henmi, 1987). A solução remanescente do processo após filtração foi recolhida em frasco separado para tratamento ou para ser reutilizada.

2.3. Síntese da zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante (ZMS)

A concentração micelar crítica (CMC) do HDTMA-Br é 0,9 mmol L⁻¹ (Li e Bowman, 1997). Neste estudo, uma concentração de 1,8 mmol L⁻¹ (2 vezes > CMC) foi usada para modificação da ZCC. A zeólita modificada foi preparada pela mistura de 10 g de ZCC com 200 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L⁻¹. A mistura foi agitada por 7 horas a 120 rpm em temperatura ambiente em mesa agitadora. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50 °C (Fungaro e Borrelly, 2012). O material obtido foi denominado ZMS. A caracterização da ZCC e das cinzas de carvão que serviu de matéria-prima na síntese está descrita em artigo prévio (Izidoro *et al.*, 2012).

2.4. Estudos sobre a remoção de corante

Os estudos para remoção do corante pela zeólita modificada por surfactante foram realizados por processos descontínuos sob agitação. Alíquotas de 10 mL de solução do DB71 a 5, 10 e 20 mg L⁻¹ foram colocadas em béqueres com 0,1 g de ZMS. As suspensões foram agitadas a 120 rpm em intervalos de tempo de 5 a 120 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 5 min à 3000 rpm. Alíquotas do sobrenadante foram analisadas por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 587\text{nm}$).

A capacidade de adsorção do corante sobre o adsorvente (q em mg g⁻¹) e a eficiência de remoção (R) foram calculadas usando-se as Equações (01) e (02):

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (01)$$

$$R = \frac{100(C_o - C_f)}{C_o} \quad (02)$$

Onde C_o é a concentração inicial de corante (mg L⁻¹), C_f é a concentração final de corante (mg L⁻¹), V é o volume da solução de corante (L), M é a massa da zeólita modificada (g).

O comportamento transiente do processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (P1O) (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (P2O) (Ho e McKay, 1999), difusão intrapartícula (DIP) (Weber e Morris, 1963) e Elovich (Elovich e Zahbrova, 1939). As equações linearizadas dos modelos e seus respectivos gráficos estão na Tabela 2:

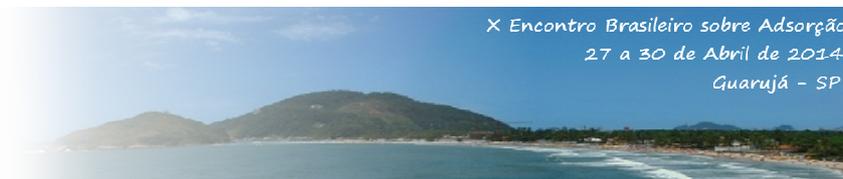


Tabela 2: Equações e gráficos lineares dos modelos cinéticos

Modelo	Equação	Gráfico
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\log(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t vs t
Difusão intrapartícula	$q_t = k_q \sqrt{t} + C$	q_t vs $t^{1/2}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	q_t vs t

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,1 g de zeólita em 10 mL da solução do corante. As concentrações iniciais, do DB71, variaram de 5 a 24 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas até alcançarem o tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos em 19 ± 2 °C.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando os

modelos de Langmuir e Freundlich (Foo e Hameed, 2010). As expressões matemáticas linearizadas e não linearizadas dos modelos das isotermas e seus respectivos gráficos lineares são dados pela Tabela 3:

Tabela 3: Equações e gráficos lineares e não lineares dos modelos de isotermas

Modelo	Equação Não Linear	Equação Linear	Gráfico Linear
Langmuir	$q_e = \frac{(Q_0 \cdot b_L \cdot C_e)}{(1 + b_L \cdot C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b_L} + \frac{C_e}{Q_0}$	C_e/q_e vs. C_e
Freundlich	$q_e = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	$\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$

Na avaliação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais usaram-se os coeficientes de correlação de Pearson (R²). O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará valor de R² mais alto e mais próximo de um. Além do valor de R², analisou-se 6 estimativas de desvio, sendo que os menores valores serão usados para

validar ainda mais a aplicabilidade das isotermas testadas. As equações usadas mostradas na Tabela 4 (abreviadas como ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X²) estão descritas na literatura (Foo e Hameed, 2010; Ho, 2004; Ncibi *et al.*, 2007; Ng *et al.*, 2002).



Tabela 4: Equações das estimativas de desvio

Função de erro	Expressão
Erro médio relativo	$ARE = \frac{100}{N} \sum \left \frac{q_{eexp} - q_{ecal}}{q_{eexp}} \right $
Desvio padrão percentual de Marquardt	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N - P} \sum \left \left(\frac{q_{eexp} - q_{ecal}}{q_{eexp}} \right)^2 \right }$
Função híbrida fracionária	$HYBRID = \frac{100}{N - P} \sum \left \frac{q_{eexp} - q_{ecal}}{q_{eexp}} \right $
Soma dos quadrados dos erros	$SSE = \sum (q_{ecal} - q_{eexp})^2$
Estimativa de erro da soma	$SAE = \sum q_{eexp} - q_{ecal} $
Qui-quadrado	$X^2 = \sum \frac{(q_{eexp} - q_{ecal})^2}{q_{ecal}}$

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1. Estudos cinéticos

O efeito do tempo da agitação e da concentração inicial na adsorção do DB71 pela zeólita modificada foram investigados (Figura 2). O tempo de equilíbrio encontrado foi de 40 min. A eficiência de adsorção da ZMS aumentou com o aumento da concentração inicial do corante devido à maior competição das moléculas de DB71 pelos sítios ativos do adsorvente resultando em mais corante adsorvido por grama de adsorvente.

Os mesmos estudos também foram realizados com as cinzas leves de carvão e com a zeólita não modificada e os resultados indicaram que não houve adsorção significativa do corante sobre esses materiais. Assim, comprovou-se que a modificação da zeólita de cinzas de carvão com surfactante é necessária para o alcance de uma efetiva remoção do DB71 de solução aquosa.

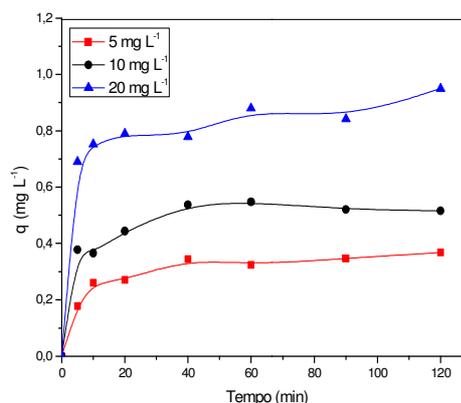


Figura 2: Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do DB71 pela ZMS (T= 19 ± 2 °C).

3.2.1. Modelagem cinética

A Tabela 5 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do DB71 pela ZMS obtidos pelas regressões lineares das curvas de cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente, também são mostrados para comparação.



Tabela 5: Parâmetros cinéticos para a remoção do DB71 sobre a ZMS

Pseudo-primeira ordem					
[DB71] mg L ⁻¹	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	R ² ₁ ^a	
5	2,35 x 10 ⁻²	0,143	0,344	0,867	
10	2,00 x 10 ⁻²	0,167	0,538	0,951	
20	1,13 x 10 ⁻²	0,226	0,779	0,793	
Pseudo-segunda ordem					
[DB71] mg L ⁻¹	k ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	R ² ₂ ^a
5	4,16 x 10 ⁻¹	0,060	0,379	0,344	0,998
10	8,26 x 10 ⁻¹	0,236	0,535	0,538	0,998
20	2,55 x 10 ⁻¹	0,225	0,939	0,779	0,996
Difusão Intrapartícula					
[DB71] mg L ⁻¹	k _{DIP} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	R ² _{DIP}		
5	1,85 x 10 ⁻²	0,181	0,904		
10	1,95 x 10 ⁻²	0,350	0,826		
20	2,45 x 10 ⁻²	0,656	0,926		
Elovich					
[DB71] mg L ⁻¹	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ² _E		
5	0,431	18,4	0,958		
10	6,29	17,1	0,893		
20	388	14,9	0,914		

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R²) de pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os valores de coeficiente de correlação (R²) mais próximos da unidade. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e determinados experimentalmente (q_{e,exp}) com os valores de q_e calculados (q_{e,calc}). Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever a cinética do sistema DB71/ZMS.

Os valores obtidos da espessura da camada de difusão (C) mostrados na Tabela 5 foram diferentes de zero, o que indica que as retas do gráfico q vs t^{1/2} (não mostrado) não passam pela origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa e outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (Weber e Morris, 1963).

3.2. Estudos do equilíbrio de adsorção

As Figuras 3 e 4 mostram as isotermas de adsorção do DB71 sobre ZMS, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich a partir das regressões linear e não linear, são apresentados.

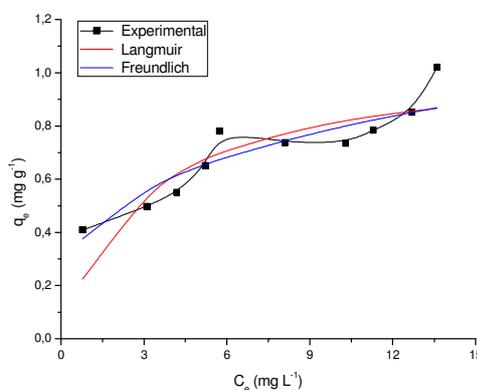


Figura 3: Isotherma de Adsorção do DB71 sobre a ZMS (T= 19 ± 2 °C) a partir da regressão linear

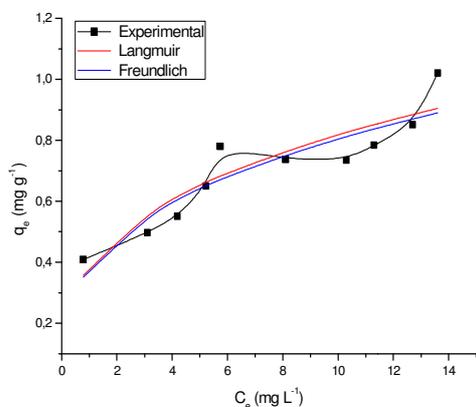


Figura 4: Isoterma de Adsorção do DB71 sobre a ZMS ($T = 19 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) a partir da regressão não linear

O corante DB71 apresentou uma curva partindo da origem com duas regiões favoráveis à adsorção e uma região desfavorável, confirmando a isoterma do Tipo L4. Esta classificação é típica de uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente e, normalmente, ocorre em processo de quimissorção (Giles *et al.*, 1960).

A Tabela 6 mostra os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para DB71 sobre ZMS nos ajustes linear e não linear.

Tabela 6: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para DB71 sobre a ZMS nos ajustes linear e não linear

	Langmuir	Não linear	Linear
$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$		97,0	1,05
$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$		0,004	0,347
Freundlich			
$k_F \text{ (mg g}^{-1}\text{) (Lm g}^{-1}\text{)}^{1/n}$		0,380	0,404
n		3,07	3,41

A Tabela 7 mostra os valores das estimativas de desvio e os coeficientes de correlação para cada isoterma do sistema DB71/ZMS obtidos a partir da regressão linear e não linear. Quando dois modelos são comparados, a partir da regressão linear, observa-se o maior valor de coeficiente de correlação (R^2) e os valores mais baixos para ARE, SSE, MPSD, HYBRID, SAE e X^2 . Para a comparação dos modelos a partir da regressão não linear, consideram-se os menores valores de cada estimativa de desvio.

Tabela 7: Estimativa de desvio de melhor ajuste ao modelo de isoterma de adsorção do DB71 sobre ZMS

Regressão	Modelo	R^2_{Linear}	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X^2
Linear	Langmuir	0,960	12,1	0,084	18,9	15,2	0,747	0,216
	Freundlich	0,929	7,77	0,050	10,6	9,72	0,542	0,068
Não linear	Langmuir	-	9,21	0,049	11,3	11,5	0,628	0,068
	Freundlich	-	8,37	0,047	10,9	10,5	0,573	0,068

Os valores apresentados, a partir da regressão linear, mostraram que as isotermas apresentaram altos valores de correlação ($R^2 \geq 0,90$), sendo o valor de Langmuir maior do que aquele de Freundlich. Pode-se constatar pelo parâmetro n de Freundlich ($1 < n < 10$) que a

adsorção é favorável demonstrando que há uma elevada afinidade do corante DB71 sobre o material zeolítico organomodificado.

Embora o modelo de Langmuir tenha apresentado o valor de coeficiente de correlação mais próximo da unidade, os



valores mais baixos para ARE, SSE, MPSD, HYBRID, SAE e X^2 foram observados no modelo de equilíbrio de Freundlich tanto no ajuste linear, quanto no ajuste não linear. Assim, confirmou-se estatisticamente que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para descrever o processo de adsorção do sistema em estudo.

Os principais mecanismos envolvidos na adsorção de compostos orgânicos sobre superfícies minerais são: troca de ligante, troca iônica, ligação de hidrogênio, interações de Van der Waals e efeitos hidrofóbicos e atração eletrostática.

Provavelmente, a partição das moléculas do corante DB71 dentro do grupo “cauda” hidrofóbico da molécula do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada, seja na forma monocamada ou bicamada, é o principal mecanismo envolvido na adsorção. As propriedades da superfície da zeólita modificada com surfactante mudaram de hidrofílica para organofílica atraindo o corante.

A remoção do cátion da DB71 não foi efetiva sobre a superfície negativa da zeólita não modificada indicando que a atração eletrostática não é o mecanismo principal do processo de adsorção.

3.3. Estudo termodinâmico

A partir do valor da constante da isoterma de Langmuir obtido no estudo de equilíbrio é possível calcular a energia livre de adsorção, ΔG°_{ads} , também conhecida como energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}) segundo a equação abaixo (Liu, 2009):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - R T \ln b \quad (03)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T a temperatura em Kelvin ($19 \text{ }^{\circ}\text{C} = 292 \text{ K}$) e b é a constante de Langmuir (em L mol^{-1}).

O valor de $\Delta G^{\circ} = - 31,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi encontrado usando-se a isoterma de Langmuir.

O valor negativo de ΔG° indicou que a natureza do processo de adsorção do corante DB71 sobre ZMS é espontânea.

4. CONCLUSÃO

Zeólita sintetizada a partir de cinzas leve de carvão foi modificada com o surfactante HDTMA-Br. Os resultados do estudo mostraram a que esse material pode ser usado como um prático e efetivo adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente contaminado com Azul Direto 71. A remoção estava entre 60 a 80%. A cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos.

5. REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 327–363, 2010.

BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, p. 43-56, 2003.

BULUT, Y., GÖZÜBENLI, N. e AYDIN, H. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazard us Materials*, v. 144, p. 300–306, 2007.

COOPER, P. Removing colour from dye house waste water – a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Colour*, v. 109, p. 97 – 100, 1993.

ELOVICH, S. Y. & ZAHBROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. *J. Phys. Chem.*, v. 13, p. 1761-1764, 1939.

FOO, K.Y & HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *J. Chem. Eng.*, v.156, p. 2-10, 2010.



- FUNGARO, D. A., & BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.
- FUNGARO, D. A. & MAGDALENA, C. P. Adsorption of reactive red 198 from aqueous solution by organozeolite from fly ash. *IJCEES*, v. 3, p. 74-83, 2012.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N. e SMITH, D. J. *Chem. Soc. London*, 3973, 1960.
- GRASSI, M., KAYKIOGLU, G., BELGIORNO, V. e LOFRANO, G. *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*. G. Lofrano (ed.), Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, 2002.
- HENMI, T. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Science & Plant Nutrition.*, v. 33, p. 517-522, 1987.
- HO, Y-S. Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, v.42, p. 2115–2116, 2004.
- HO, Y.S. & MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health*, v. a 34 (5), p. 1179-1204, 1999.
- IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A., SANTOS, F. S. e WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 38–44, 2012.
- KALKREUTH, W. & LEVANDOWSKI, J. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 77, p. 269-281, 2009.
- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, v.4, p. 22-26, 2012.
- KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 782– 791, 2011.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LI, Z. & BOWMAN, R.S. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol*, v.31, p.2407-2412, 1997.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *J. Chem. Eng.*, v. 54, p. 1981–1985, 2009.
- NCIBI, M. C., MAHJOUR, B. e SEFTEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. of Harz. Mat*, v. 139, p. 280 – 285, 2007.
- NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H. e MCKAY, G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 255, p. 64–74, 2002.
- SCHNEIDER, I. A. H.; PIZZOLATO, T. M.; MACHADO, Ê. L. e CARISSIMI, E. I-028 - Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2000.
- WEBER, W. J. & MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*, v. 89, p. 31-60, 1963.