

Academicth

INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante

ALCÂNTARA, R. R.^{a*}, IZIDORO, J. C.^a, FUNGARO, D. A^a

*a. Nuclear and Energy Research Institute (IPEN – CNEN/SP),
Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000
rreisa@hotmail.com

Resumo

Material zeolítico sintetizado a partir de cinzas pesadas de carvão foi modificado por surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio. Zeólita modificada por surfactante (ZMSPB) foi usada como alternativa de adsorvente de baixo custo para remoção de corante Rodamina B (RB) de solução aquosa. O equilíbrio de adsorção foi atingido após 40 min de tempo de contato. A cinética de adsorção foi testada para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. A isoterma da adsorção foi analisada usando equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) e o critério de melhor ajuste foi avaliado usando funções erros. Os dados de adsorção obtidos foram melhores descritos pelo modelo D-R. Os resultados mostraram que ZMSPB é um bom adsorvente para a remoção de RB de efluente aquoso.

Palavras-chave: Zeólita, Adsorção, Rodamina B, Cinzas pesadas de Cavão

1. Introdução

Nos diversos setores industriais são utilizadas substâncias na confecção de seus produtos para fornecer aos consumidores melhor condição de acabamento, sabor, entre outros. Nestas indústrias são gerados efluentes com alta carga de contaminantes, como os corantes, que comprometem as condições da água dos rios onde são descartados (Machado et al. 2012). Conseqüentemente, a legislação ambiental fica, cada vez mais, rigorosa em suas normas e leis.

A existência dos corantes nas águas altera o ecossistema, pois impedem a incidência da luz solar no meio aquático, além de serem cancerígenos e mutagênicos (Kayranli, 2011; Kant, 2012; Böer, 2013). Sendo assim, a remoção da coloração das águas é um dos principais objetivos nos tratamentos de qualidade das águas (Souza e Zamora, 2005; Pereira et al, 2010)

Um dos corantes bastante utilizados é o Rodamina B (nome segundo IUPAC é cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamonio), cujas principais características estão apresentadas na Tab. 1 e a estrutura molecular na Fig. 1. É altamente solúvel em água, pertence à classe dos xantenos apresentando aplicação em indústrias de tingimento de ágatas, indústria de alimentos para animais, indústrias têxteis, como traçador fluorescente em água e na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser (Schneider et al, 2000; Richardson et al, 2004; Jain et al, 2007; Chen, 2007). A sua toxicidade está associada às irritações em olhos, vias respiratórias e peles de animais e seres humanos. Estudos mostraram que esse corante possui carcinogenicidade e

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

neurotoxicidade (Rochat et al, 1978; McGregor et al, 1991; Shimada et al, 1994).

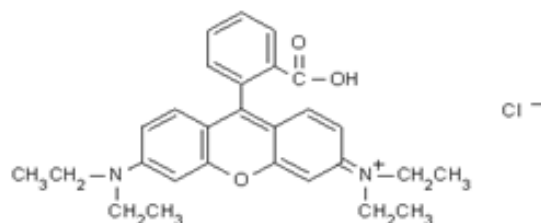


Fig.1: Estrutura molecular do corante Rodamina B

Tab. 1: Características gerais do corante Rodamina B

Número genérico	CI 45107*
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinóide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543-557 nm
Massa Molecular	479,02 g
Fórmula Química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno

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

Alguns procedimentos convencionais para remover os corantes de água apresentam alto custo e não são totalmente eficientes. Uma das técnicas de descoloração das águas que tem sido promissora para tratamentos de efluentes é o método de adsorção. Este envolve os mecanismos adsorção e troca iônica sendo que, vários fatores influenciam o processo, tais como: temperatura, área superficial, propriedades do adsorbato, propriedades do adsorvente, pH, potencial de carga zero, equilíbrio das espécies, etc (Neto, 2002). Entre as suas vantagens estão custo baixo, flexibilidade e simplicidade de projeto e facilidade de manuseio (Grassi et al., 2012; Kyzas et al., 2013).

O uso de adsorventes de baixo custo torna a técnica de adsorção ainda mais econômica. Entre esses adsorventes, as zeólitas de cinzas de carvão têm se mostrado altamente eficientes para a remoção de corantes de efluentes, além de promover o reuso das cinzas de carvão geradas em termelétricas (Bertoli et al, 2013; Fungaro e Magdalena, 2014). No sul do Brasil, cerca de 4 milhões de toneladas ao ano de cinzas são produzidas, sendo que, 34% leves são utilizadas (Kalkreuth e Levandowski, 2009; Ahmaruzzaman, 2010). Já as cinzas pesadas não apresentam utilidade alguma (Leandro, 2005).

Existe uma grande preocupação com relação à inalação destas cinzas, devido à sua composição química rica em metais pesados, e a forma de exposição a céu aberto, nos arredores das termelétricas indústrias (Silva e Boit, 2010).

O material zeolítico apresenta carga superficial negativa e propriedade hidrofílica. Uma vez modificado por surfactante catiônico poderá ter partes organofílicas e carga superficial positiva, melhorando a afinidade por ânions e compostos orgânicos como os corantes (Bowman, 2003; Fungaro e Borrelly, 2012; Fungaro e Magdalena, 2012).

O objetivo deste estudo foi investigar a potencialidade do uso de zeólita modificada com surfactante sintetizada a partir de cinzas pesadas de carvão como adsorvente baixo custo para a adsorção do corante RB de solução aquosa. Modelos cinéticos de adsorção foram utilizados para analisar a cinética

e o mecanismo de adsorção do corante sobre o material adsorvente. Os melhores ajustes às isothermas de equilíbrio foram determinados pela aplicação de vários modelos de isothermas de adsorção.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e preparados a partir de solução estoque com água bi-distilada. O corante utilizado neste estudo foi Rodamina B (RB) da empresa Casa Americana com grau de pureza de 100%. 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 pesadas de carvão foi coletada na Usina Termelétrica de Presidente Médici - Fase B, 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 cinzas 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 (Fungaro e Borrelly, 2012).

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

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 h 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 ZMSPB. A caracterização da ZCC e das cinzas de carvão que serviu de matéria prima na síntese está descrita em literatura (Izidoro et al., 2012).

2.4. Estudos sobre a remoção de corante

Através de processos descontínuos sob agitação os estudos para remoção do corante pela zeólita modificada por surfactante foram desenvolvidos. Alíquotas de 10 mL de soluções do corante RB a 5, 10 e 20 mg L⁻¹ foram colocadas em béqueres com 0,1 g de ZMSPB. 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 ($\lambda = 554$ nm).

A capacidade de adsorção de cada corante sobre o adsorvente (q em mg g⁻¹) e a eficiência de remoção (R) foram calculadas usando-se as Eq. 1 e Eq. 2:

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{100 (C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

onde C_0 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 (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999) e Elovich (Elovich e Zahbrova, 1939). As equações linearizadas dos modelos e seus respectivos gráficos estão na Tab. 2:

Tab. 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
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, para o corante RB, variaram de 5 a 24 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas até alcançarem o tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos em 25 ± 2°C.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Foo e Hameed, 2010). As expressões matemáticas não linearizadas dos modelos das são dadas pela Tab. 3:

Tab. 3: Equações não lineares dos modelos de isotermas

Modelo	Equação Não Linear
Langmuir	$q_e = \frac{(Q_o \cdot b_L \cdot C_e)}{(1 + b_L \cdot C_e)}$
Freundlich	$q_e = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$
Temkin	$q_e = B_T \ln (k_T C_e)$
D-R	$q_e = k_{D-R} \exp^{(-\beta \epsilon^2)}$ $\epsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$

Para a avaliação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais, será o modelo que apresentar o valor mais próximo de zero de X². 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 Tab. 4 (abreviadas como ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X²) estão descritas na literatura (Ng et al., 2002; Ho, 2004; Ncibi et al., 2007; Foo e Hameed, 2010).

Tab. 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	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum \left(\frac{q_{eexp} - q_{ecal}}{q_{eexp}} \right)^2}$
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

Os efeitos do tempo de agitação e da concentração inicial do corante foram avaliados sobre o processo de adsorção do sistema RB/ZMSPB. O aumento da eficiência de adsorção da ZMSPB com o aumento da concentração inicial do corante foi devido à maior concorrência das moléculas de RB pelos sítios ativos do adsorvente resultando em mais corantes adsorvidos por grama de adsorvente. O tempo de equilíbrio foi alcançado após 40 min de contato entre adsorvente e o corante em todas as concentrações estudadas (ver Fig. 2).

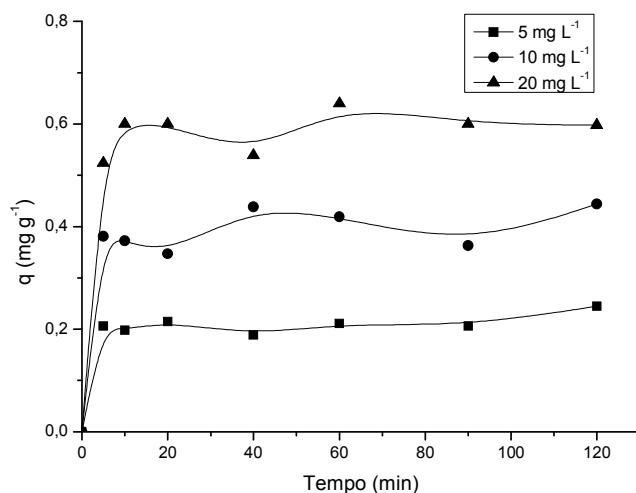


Fig. 2: Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RB pela ZMSPB ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

A remoção do corante também foi verificada usando-se as cinzas pesadas de carvão e a zeólita não modificada como material adsorvente. A adsorção do corante foi bastante baixa para ambos os materiais indicando que a modificação da zeólita de cinzas de carvão com surfactante é necessária para o alcance de uma remoção significativa do RB de soluções aquosas.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RB pela ZMSPB obtidos por regressões lineares das curvas de cada modelo estão apresentados na Tab. 5.

Tab. 5: Parâmetros cinéticos para a remoção do RB sobre a ZMSPB

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 _{1a}	
5	4,24 x 10 ⁻³	0,011	0,211	0,219	
10	4,21 x 10 ⁻³	0,064	0,438	0,251	
20	4,40 x 10 ⁻³	0,069	0,640	0,405	
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 _{2a}
5	1,02	0,056	0,235	0,211	0,990
10	1,17	0,208	0,422	0,419	0,989
20	2,52	0,922	0,605	0,640	0,998
Elovich					
[DB71] mg L ⁻¹	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ² _E		
5	4,12 x 10 ⁹	145,6	0,452		
10	2,92 x 10 ⁷	65,8	0,486		
20	1,49 x 10 ¹¹	56,7	0,515		

Os valores dos coeficientes de correlação (R²) de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram comparados pra avaliar quantitativamente os modelos. Os valores de q_e determinados experimentalmente também são mostrados na Tab. 5 para comparação.

O coeficiente de correlação (R²) do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores mais próximos da unidade. A proximidade entre os valores de q_e determinados experimentalmente (q_eexp) com os valores de q_e calculados (q_ecalc) também confirmou o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Portanto, o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais indicado para descrever a cinética do sistema RB/ZMSPB.

3.2. Estudos do equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção do RB sobre ZMSPB são apresentadas na Fig. 3, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) são mostrados.

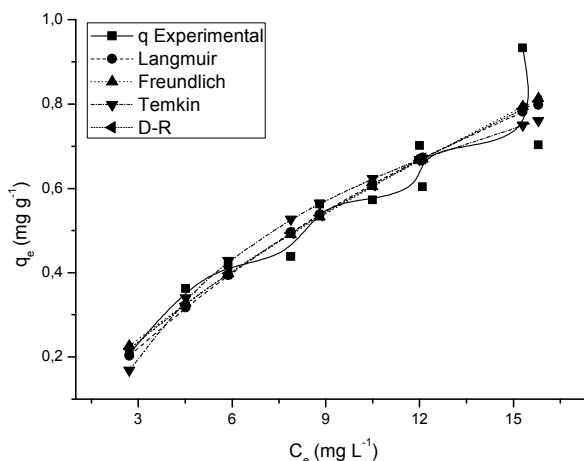


Fig. 3: Isotherma de Adsorção do RB sobre ZMSPB ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$) a partir da regressão não linear

A isoterma do Tipo L4 é confirmada pela curva característica partindo da origem com três regiões favoráveis à adsorção. Esse comportamento mostra uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente (Giles et al., 1960).

Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R sobre a ZMSPB no ajuste linear são apresentados na Tab. 6.

Tab. 6: Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para RB sobre ZMSPB no ajuste não linear

Langmuir	NãoLinear
$Q_0(\text{mg g}^{-1})$	2,03
$b(\text{L mg}^{-1})$	0,041
Freundlich	
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{Lm g}^{-1})^{1/n}$	0,110
n	1,38
Temkin	
$k_T(\text{L g}^{-1})$	0,609
B_t	0,336
DR	
$k_{DR}(\text{mol g}^{-1})$	$5,65 \times 10^{-5}$
$\beta(\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	$5,37 \times 10^{-9}$

A Tab. 7 mostra os valores das estimativas de desvio para cada isoterma do sistema RB/ZMSPB obtidos a partir da regressão não linear. Quando mais de dois modelos são comparados, a partir da regressão não linear consideram-se os menores valores de cada estimativa de desvio (ARE, SSE, MPSD, HYBRID, SAE e X^2).

Tab. 7: Estimativa de desvio de melhor ajuste ao modelo de isoterma de adsorção do RB sobre ZMSPB

Modelo	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Langmuir	9,02	0,045	11,3	11,3	0,540	0,067
Freundlich	9,28	0,044	11,2	11,6	0,539	0,063
Temkin	10,1	0,055	13,7	12,6	0,554	0,088
D-R	8,97	0,044	11,0	11,2	0,533	0,063

Uma alta afinidade do corante RB sobre o material zeolítico organomodificado pode ser constatada pelo valor de n de Freundlich ($1 < n < 10$), o qual demonstra que a adsorção é favorável.

Os valores mais baixos para ARE, SSE, MPSD, HYBRID, SAE e X² foram observados no modelo de equilíbrio de D-R, confirmando-se estatisticamente que foi o modelo 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, efeitos hidrofóbicos e atração eletrostática. Geralmente, mais do que uma força atuará no processo de adsorção.

No presente estudo, o principal mecanismo envolvido na adsorção é provavelmente, a partição das moléculas do corante RB dentro do grupo hidrofóbico da molécula do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada. Devido à modificação da zeólita com o surfactante, a sua superfície poderá apresentar partes hidrofílicas e hidrofóbicas, bem como partes carregadas negativamente e positivamente. O mecanismo de atração eletrostática não é o mecanismo principal do processo de adsorção, já que a adsorção do cátion RB não foi efetiva sobre a superfície negativa da zeólita.

3.3. Estudo termodinâmico

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

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln b \quad (3)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T a temperatura em Kelvin ($25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$) e b é a constante de Langmuir (em L mol^{-1}).

O valor de $\Delta G^{\circ} = -24,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi encontrado usando-se a isoterma de Langmuir. O valor negativo de ΔG° indicou que a natureza do processo de adsorção do corante RB sobre ZMSPB é espontânea.

4. Conclusão

Os resultados obtidos indicaram que a zeólita de cinzas pesadas modificada com o surfactante HDTMA-Br pode ser considerada uma boa alternativa para a remoção do corante Rodamina B presente em meio aquoso. Neste caso, a adição do surfactante mostrou-se relevante, uma vez que o processo de adsorção foi dependente da partição das moléculas do corante no grupo "cauda" hidrofóbico do surfactante. O mecanismo cinético de adsorção foi prioritariamente identificado como de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de adsorção D-R mostrou o melhor ajuste aos os dados experimentais.

5. Referências

- Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*. 36, 327–363.
- Böer, S. C., 2013. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão.
- Bertolini, T. C. R., Izidoro, J. C., Magdalena, C. P., Fungaro, D. A., 2013. Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 5, n. 3, 179-191.
- Bowman, R. S., 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61, 43-56.
- Chen, Ph. D, H., 2007. Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry. *Forensic Science Journal*, 6, n. 1, 21-37.
- Elovich, S. Y., Zahbrova, G. M., 1939. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. *J. Phys. Chem*. 13, 1761-1764.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *J. Chem. Eng*. 156, 2-10.
- Fungaro, D. A., Borrely, S. I., 2012. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*. 58, 77-83.
- Fungaro, D. A., Magdalena, C. P., 2012. Adsorption of reactive red 198 from aqueous solution by organozeolite from fly ash. *IJCEES*. 3, 74-83.
- Fungaro, D. A., Magdalena, C. P., 2014. Counterion Effects on the Adsorption of Acid Orange 8 from Aqueous Solution onto HDTMA-Modified Nanozeolite from Fly Ash. *Environment and Ecology Research*. 2, n. 2, 97-106.
- Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., 1960. *J. Chem. Soc. London*, 3973.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G., 2012. 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*. 15-35.
- Ho, Y-S., 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*. 42, 2115–2116.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *J. Environ. Sci. Health*. a 34, n. 5, 1179-1204.
- Izidoro, J. C., Fungaro, D. A., Santos, F. S., Wang, S., 2012. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*. 97, 38–44.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A., 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*. 85, 956–964.
- Kalkreuth, W., Levandowski, J., 2009. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 77, 269-281.

- Kant, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. 4, 22-26.
- Kayranli, B., 2011. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 782-791.
- Kyzas, G. Z., Fu, J., Matis, K. A., 2013. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. *Materials*. 6, 5131-5158.
- Lagergren, S., 1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39.
- Leandro, R. P., 2005. Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis. *Dissertação (Mestrado)*.
- Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *J. Chem. Eng.* 54, 1981-1985.
- McGregor, D. B., Brown, A. G., Howgate, S., McBride, D., Riach, C., Caspary, W. J., 1991. Responses of the I5178y mouse lymphoma cell forward mutation assay. 5.27 coded chemicals. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 17, 196-219.
- Machado, Ê. L., Dambros, V. S., Kist, L. T., Lobo, E. A. A., Tedesco, S. B., Moro, C. C., 2012. Use of Ozonation for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. *Water Air Soil Pollut.* 223, 1753-1764.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seften, M., 2007. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanic* (L.) fibres. *J. of Harz. Mat.* 139, 280-285.
- Neto, V. O. S., 2012. Modificação química da casca do coco bruto (*cocos nucifera*) para remoção de Cu(ii) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. *Tese (Doutorado)*.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., McKay, G., 2002. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*. 255, 64-74.
- Pereira, A. R. B., Bueno, S. C. S., Lima, C. A. A., Dias, A. L. T., 2010. Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos. *HOLOS Environment*. 10, N. 2, 165.
- Richardson, S. D., Wilson, C. S., Rusch, K. A., 2004. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*. 42, n. 5, 678-688.
- Rochat, J., Demenge, P., Rerat, J. C., 1978. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. *Toxicological European Research*. 1, 23-26.
- Shimada, T., Yamazaki, H., Mimura, M., Inui, Y., Guengerich, F. P., 1994. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapy*. 270, 414-423.
- Schneider, I. A. H., Pizzolato, T. M., Machado, Ê. L., Carissimi, E., 2000. 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.
- Silva, L. F. O., Boit, K. M., 2010. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. *Enviro. Monit. Assess.* 174, 187-197.

Souza, C. R. L., Zamora, P. P., 2005. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. Química Nova. 28, n. 2, 226-228.