



São Paulo - Brazil - May - 22nd to 24th - 2013

Acc4th INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“INTEGRATING CLEANER PRODUCTION INTO SUSTAINABILITY STRATEGIES”

Adsorção de Ácido Laranja 8 de Solução Aquosa sobre Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas Leves de Carvão Modificadas por Surfactante

BERTOLINI, T. C. R. ^{a*}, MAGDALENA, C. P. ^a, IZIDORO, J. C. ^a, CUNICO, P. ^a, FUNGARO D. A. ^a

a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000

* *thacolachite@yahoo.com.br*

Resumo

A adsorção do corante ácido laranja 8 (AL8) sobre zeólitas de cinzas leves de carvão modificadas por surfactante foi avaliada. As cinzas de carvão utilizadas na síntese da zeólita (ZCC) por tratamento hidrotérmico alcalino foram coletadas nas Usinas Termelétricas Jorge Lacerda (SC) e Figueira (PR). A modificação das zeólitas foi realizada pela mistura de ZCC com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio e os materiais obtidos foram zeólita modificada de Jorge Lacerda (ZMJ) e zeólita modificada de Figueira (ZMF). O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido após 90 min para a ZMJ e a ZMF. Os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para ambos adsorventes. O equilíbrio de adsorção foi descrito em termos das isotermas de Langmuir e Freundlich e o modelo de Freundlich foi o mais compatível com os dados experimentais para ZMJ e ZMF. As capacidades de adsorção máximas foram 5,29 mg g⁻¹ para o sistema AL8/ZMJ e 1,79 mg g⁻¹ para o sistema AL8/ZMF.

Palavras-chave: zeólita; cinzas leves de carvão; zeólitas modificadas; corante ácido; adsorção.

1. Introdução

As indústrias de tingimento consomem cerca de 7x10⁵ toneladas/ano de corantes e pigmentos em todo mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil e cerca de 5 a 50% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o ambiente (Guaratini e Zanoni, 2000; Oliveira, 2005; Nigam et al., 1996; Nam e Renganathan, 2000).

Os corantes sintéticos têm proporcionado uma ampla gama de tonalidades fortes e luminosas. Contudo, a sua natureza tóxica tornou-se um motivo de séria preocupação para os ambientalistas (Kant, 2012).

Dentre vários tipos de corantes, os corantes azóicos são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais (Oliveira, 2005; Nigam et al., 1996). Estes corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos e podem, sob certas condições, se reduzir e formar aminas aromáticas carcinogênicas (Funk e Gutterres, 2008).

“INTEGRATING CLEANER PRODUCTION INTO SUSTAINABILITY STRATEGIES”

São Paulo - Brazil - May 22nd to 24th - 2013

O corante ácido laranja 8 (AL8) é um importante corante comercial têxtil e pertence a família dos azo corantes. Segundo Elizalde-Gonzalez e Garcia-Dias (2010), a sua principal aplicação está no tingimento de couro e coloração de papel, e a segunda principal aplicação é no tingimento de lã, o que torna seus resíduos uma importante questão econômica regional.

O AL8 não possui excelentes propriedades de cor entre os corantes ácido monoazo, mas se distingue pelo brilho de seu tom e custo de produção particularmente baixo. Corantes aniônicos monoazois ainda são usados em quantidades maiores para artigos baratos e, conseqüentemente, são abundantes nas águas residuais (Hunger, 2003).

O processo de adsorção é uma das técnicas que tem sido bastante utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes.

O carvão ativado, em grânulos ou em pó, é o adsorvente mais utilizado, por sua excelente capacidade de adsorver moléculas orgânicas. No entanto, o seu alto custo e sua baixa recuperação têm levado os pesquisadores a buscar adsorventes substitutos (Alkan et al., 2005).

Um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume são as cinzas de carvão geradas pelos processos de combustão do carvão em usinas termelétricas. As cinzas de carvão são resíduos sólidos potencialmente poluidores, tanto devido ao pH da sua drenagem, quanto à solubilização dos elementos presentes na sua composição química.

Assim, novas alternativas de utilização são necessárias, uma vez que somente uma pequena porcentagem dessas cinzas é aproveitada nas indústrias de material de construção. As cinzas que não são aproveitadas são depositadas em locais impróprios, trazendo riscos ao homem e ao meio ambiente devido à lixiviação de metais tóxicos presentes nas cinzas que atingem o solo e contaminam os lençóis freáticos.

O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser no sentido de ampliar as potencialidades de utilização.

A reciclagem das cinzas é uma proposta de baixo custo, pois transforma um problema de disposição, em economia, limpeza e proteção ambiental. Neste contexto é que se propõem estudos da transformação das cinzas de carvão em material zeolítico, o qual é considerado um produto de valor agregado.

As zeólitas provenientes de cinzas de carvão têm sido bastante utilizadas como um material adsorvente de baixo custo para remoção de corantes de solução aquosa (Magdalena et al., 2012), (Carvalho et al., 2011), (Cunico et al., 2011), (Fungaro e Bruno, 2009).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo SiO_4 e AlO_4 unidos nos vértices através dos átomos de oxigênio (Breck, 1984).

Esse material possui carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina, a qual é balanceada pelas cargas positivas de cátions trocáveis. Além da carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas, e portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. As propriedades químicas superficiais da zeólita podem ser modificadas pelo processo de adsorção de surfactantes catiônicos. Os surfactantes catiônicos mais usados para modificar as zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, principalmente o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) devido a sua disponibilidade e baixo custo. Estes compostos possuem carga permanente positiva de nitrogênios pentavalentes e alto grau de hidrofobicidade (Haggerly e Bowman, 1994; Bowman, 2003).

O processo de adsorção do surfactante catiônico sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas (Xu e Boyd, 1995). Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas catiônicas do surfactante formam uma monocamada na superfície

externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Quando a concentração do surfactante aumenta excedendo a CMC, forma-se uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante devido às forças coercivas fracas de Van der Waals. Frequentemente observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas antes da formação da bicamada completa (Sullivan et al., 1997; Rosic et al., 2009). Quando ocorre a formação de bicamada completa, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva. Quando uma bicamada do surfactante carregada positivamente é criada e as propriedades superficiais da zeólita passam de hidrofílica para organofílica, e como consequência, há um aumento da afinidade por ânions e compostos orgânicos (Bowman, 2003).

Os surfactantes possuem moléculas de dimensões muito grandes para entrar na estrutura porosa interna das zeólitas e, portanto, os sítios zeolíticos de troca internos permanecem disponíveis para adsorver íons catiônicos. Sendo assim, a zeólita modificada por surfactante é capaz de adsorver as três principais classes de contaminantes em água: ânions, cátions e molécula orgânica apolar, simultaneamente, melhorando o custo-efetividade do produto.

O propósito deste estudo foi investigar a eficiência de remoção do corante Ácido Laranja 8 (AL8) de solução aquosa utilizando zeólitas modificadas por surfactante sintetizadas a partir de cinzas de carvão como material adsorvente. A razão da seleção do AL8 é por ser um corante muito utilizado pelo setor têxtil. A isoterma de adsorção e os estudos cinéticos foram investigados.

2. Métodos

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 foram coletadas nas Usinas Jorge Lacerda e Figueira, localizadas no município de Capivari de Baixo (SC) e no município de Figueira (PR), respectivamente. Mesa agitadora Quimis - modelo Q-225M, estufa Fanen Orion 515, centrífuga Quimis e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. O corante Ácido Laranja 8 (AL8) foi adquirido da Aldrich (grau de pureza ~65%).

As características gerais do AL8 encontram-se na Tabela 1 e a estrutura molecular encontra-se na Fig. 1

Tabela 1 - Características Gerais do Ácido Laranja 8 (AL8)

Nome genérico	CI 15575
Grupo Cromóforo	-N=N-
Absorbância máxima no comprimento de onda	λ_{max} , nm 488
Massa Molecular	364,35 g mol ⁻¹
Fórmula Química	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S
Classe	Ácido
Tipo	aniônico

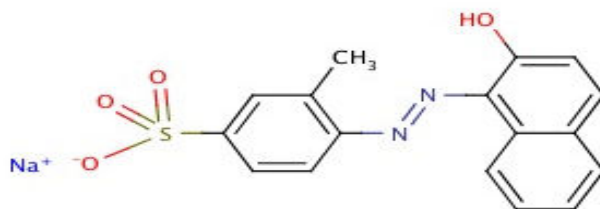


Fig. 1. Estrutura molecular do AL8

2.1 Síntese das zeólitas de cinzas de carvão (ZCC)

A amostra contendo 20g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa à 100°C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol⁻¹. A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH ~ 10 e seco em estufa a 50°C por 12h (Henmi, 1987). O material obtido foi denominado ZCC.

2.2 Síntese das zeólitas modificadas por surfactante

A concentração micelar crítica (CMC) do HDTMA-Br é 0,9 mmol.L⁻¹ (Bowman e Li, 1997). Neste estudo, uma concentração de 1,8 mmol.L⁻¹ (2 vezes >CMC) foi usada para modificação da ZCC.

As zeólitas modificadas foram preparadas pela mistura de 10g de ZCC com 200 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L⁻¹. As misturas foram agitadas por 7 horas a 120 rpm em temperatura ambiente com agitador mecânico. As suspensões foram filtradas e os sólidos foram secos em estufa a 50°C (Fungaro e Borrelly, 2012). Os materiais obtidos foram denominados ZMJ para a zeólita modificada preparada com as cinzas leves da Termelétrica Jorge Lacerda e ZMF para a zeólita modificada preparada com as cinzas leves da Termelétrica de Figueira.

2.3 Estudo sobre a remoção de corante

O estudo da remoção do corante pelas zeólitas modificadas com surfactante foi realizado por processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota de 10 mL de solução do corante de concentração de 50 mg L⁻¹ foi colocada em um béquer com 0,1 g de zeólita para ZMJ, e 50 mg L⁻¹ e 0,2 g para ZMF. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por intervalos de tempo entre 5 a 120 min para ZMJ e entre 10 a 240 min para ZMF. Após tempo de contato desejado, o sobrenadante foi separado por centrifugação (3000 rpm por 30 min) e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria em $\lambda = 491$ nm. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C ± 2°C.

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação:

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

onde q é a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (qe em mg g⁻¹), V (L) é o volume da solução de corante, C_o (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de corante, C_f (mg L⁻¹) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de remoção em porcentagem foi calculada pela seguinte equação:

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

onde R é a eficiência de remoção (%); C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de corante no tempo t (mg L^{-1}).

2.4 Estudos de equilíbrio

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,1 g do adsorvente em 10 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 10 a 252 mg L^{-1} para ZMJ, e 10 a 100 mg L^{-1} com 0,2g para ZMF, agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

3. Resultados

3.1 Estudos cinéticos

O efeito do tempo de agitação na adsorção do AL8 sobre ZMJ (Fig. 2) e sobre ZMF (Fig. 3) foi investigado. A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 90 min para ambas as zeólitas. O processo apresentou uma eficiência de remoção de 67,4% e 58,4% com ZMJ e ZMF, respectivamente. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante nas superfícies dos adsorventes.

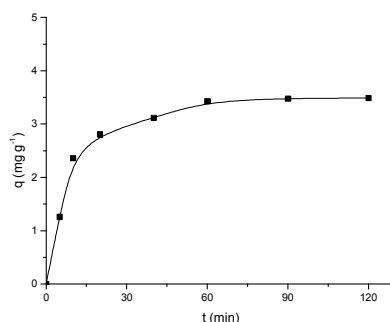


Fig. 2. Efeito do tempo de contato na remoção do corante AL8 sobre ZMJ ($C_0 = 53 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$; $T = 25^\circ\text{C}$)

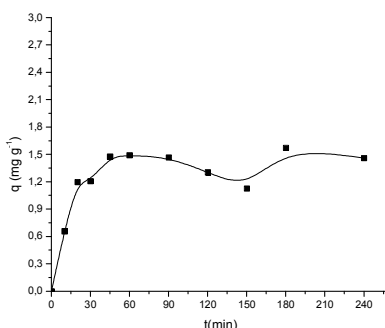


Fig. 3. Efeito do tempo de contato na remoção do corante AL8 sobre ZMF ($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 5$; $T = 25^\circ\text{C}$)

3.2 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:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 t / 2,303 \quad (3)$$

onde q_e e q são as quantidades de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (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:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

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 (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_0 , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. 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 definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (6)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (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 $t^{0,5}$.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante AL8 sobre zeólitas ZMJ e ZMF 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 para comparação.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 50 mg L⁻¹ sobre as ZMJ e ZMF

Adsorventes	Pseudo-primeira-ordem				
	k_1 (min) ⁻¹	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R_1	
ZMJ	$1,46 \times 10^{-1}$	2,68	16,9	0,673	
ZMF	$2,67 \times 10^{-3}$	0,290	1,46	0,155	
	Pseudo-segunda-ordem				
	k_2 (g mg ⁻¹ min) ⁻¹	h (mg g ⁻¹ min) ⁻¹	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R_2
ZMJ	$1,42 \times 10^{-1}$	41,7	17,1	16,9	0,999
ZMF	$1,04 \times 10^{-1}$	0,222	1,46	1,46	0,980
	Difusão intrapartícula				
	C	k_{dif}	R_i		
ZMJ	1,91	0,294	0,877		
ZMF	0,310	$0,883 \times 10^{-1}$	0,831		

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R). Os valores de R_2 foram maiores que aqueles de R_1 para os sistemas AL8/ZMJ e AL8/ZMF, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem para ambos adsorventes.

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) pelos modelos (Tabela 2).

O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos q_t vs $t_{1/2}$ não passaram pela origem para os sistemas AL8/ZMJ e AL8/ZMF. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (Weber e Morris, 1963).

3.3 Estudos do equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich (Faust e Aly, 1987).

As Fig. 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção do AL8 sobre ZMJ e ZMF, respectivamente, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

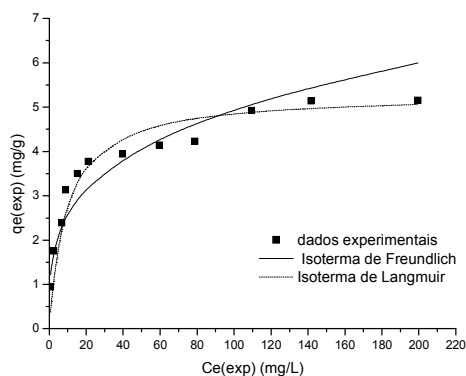


Fig. 4. Isoterma de adsorção do AL8 sobre ZMJ (T = 25 °C; t agitação = 90 min).

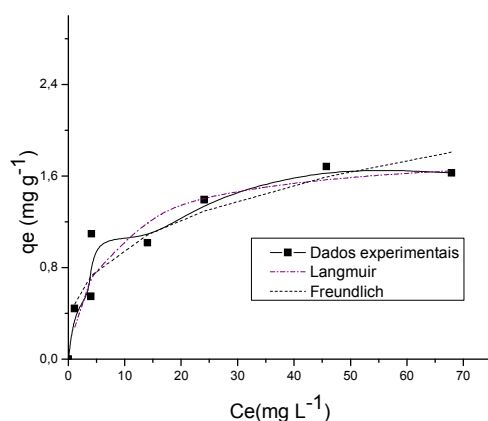


Fig. 5. Isotherma de adsorção do AL8 sobre ZMF (T = 25 °C; t agitação = 90 min).

As isothermas de equilíbrio para os sistemas AL8/ZMJ e AL8/ZMF apresentaram curva na forma sigmoideal 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., 1974).

Os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o corante AL8 sobre os adsorventes ZMJ e ZMF e valores de Qui-quadrado (χ^2)

Adsorvente	Langmuir			χ^2
	Q_0 (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R	
ZMJ	5,29	0,112	0,997	1,41
ZMF	1,79	0,557	0,992	0,381
	Freundlich			χ^2
	K_f^*	n	R	
ZMJ	1,36	3,57	0,962	0,614
ZMF	0,463	3,09	0,913	0,263

(*) (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}

A comparação dos coeficientes de correlação (R) e do teste não linear do Qui-quadrado (χ^2) mostrados na Tabela 3 foram usados na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção dos sistemas AL8/ZMJ e AL8/ZMF. Quanto mais baixo é o valor de χ^2 , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo da isoterma (Ho, 2004). O valor mais baixo de χ^2 confirmou estatisticamente um melhor ajuste à isoterma de Freundlich para as zeólitas. A eficiência de adsorção estava entre 21 a 93,6 % para ZMJ e 32,4 a 88,7% para ZMF, no tempo de equilíbrio.

A capacidade máxima de adsorção, segundo Langmuir, foi aproximadamente 3 vezes maior para a ZMJ em relação à ZMF. Apesar da relação massa/volume usada nos ensaios para o sistema AL8/ZMF ser o dobro daquela do sistema AL8/ZMJ, ainda assim o adsorvente ZMF apresentou uma menor eficiência de adsorção do corante. Este fato indicou que as características físico-químicas das cinzas de carvão influenciam o comportamento da adsorção, já que os parâmetros usados na síntese da zeólita e sua posterior modificação foram iguais.

É proposto que múltiplos mecanismos estejam envolvidos na adsorção do AL8 sobre zeólitas modificadas devido à grande variedade de grupos funcionais que a molécula do corante possui e às propriedades superficiais dos adsorventes.

A partição das moléculas do corante 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 das moléculas orgânicas do corante em solução aquosa. As propriedades da superfície da zeólita modificada com surfactante mudam de hidrofílica para organofílica.

O ambiente hidrofóbico existe sobre a superfície da ZMJ e ZMF mesmo quando há uma cobertura incompleta do HTDMA (Li e Bowman, 1998). Efeitos hidrofóbicos envolvem as porções apolares da molécula orgânica que interagem desfavoravelmente com a água e são expelidas da solução para a superfície do sólido, a qual relaxa a estrutura da água imposta ao redor dessas porções resultando em um favorável ganho na entropia do sistema (Tipping, 1990).

4. Conclusão

Cinzas leves de carvão das Usinas Termelétricas de Jorge Lacerda e de Figueira foram usadas como matéria prima na síntese de zeólitas modificadas com surfactante (ZMJ e ZMF, respectivamente). As zeólitas modificadas puderam ser aplicadas como adsorvente de baixo custo efetivo na remoção do corante ácido laranja 8 de solução aquosa. O modelo de pseudo-segunda-ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para ambos adsorventes. A equação da isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção para as zeólitas estudadas. As capacidades de adsorção máximas foram de 5,29 mg g⁻¹ para ZMJ e 1,79 mg g⁻¹ para ZMF, indicando que o processo de adsorção foi dependente das características individuais das cinzas leves.

5. Referências

- Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbas, O., Dogan, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*.65, 251-259.
- Bowman, R. S., 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61,43-56.
- Breck, D. W., 1984. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company.
- Carvalho, T. E. M., Fungaro, D. A., Magdalena, C. P., Cunico, P. 2011. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.289, 617-626.
- Cunico, P., Fungaro, D. A, Magdalena, C. P., 2011. Adsorção do reativo preto 5 de solução aquosa por zeólita de cinzas de carvão: estudos cinéticos e de equilíbrio. *Tchê Química*.8,17-24.
- Elizalde-Gonzalez M.P. , Garcia-Diaz L.E., 2010. Application of a Taguchi L16 orthogonal array for optimizing the removal of Acid Orange 8 using carbon with a low specific surface area. *Chemical Engineering Journal*.163,55–61.
- Faust, S. D., Aly, O. M., 1987. *Adsorption Process for Water Treatment*. Butterworths, Stoneham.
- Fungaro, D., Borrelly, S.I., 2012. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*. 58, 77-83.
- Fungaro, D. A., Bruno, M., 2009. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para remoção de azul de metileno em água. *Orbital*.1,49-63.
- Funk, W.F., Gutterres, M., 2008. Produtos químicos perigosos e de uso restrito no couro. *Tecnicouro*. 82-89.

- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 755-765.
- Guaratini, C.C.I., Zanoni, M.V., 2000. Corantes têxteis. *Química Nova*. 23, 71-78.
- Haggerly, G. M., Bowman, R. S., 1994. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology*. 28, 452-458.
- Henmi, T., 1987. Synthesis of hydroxy-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. *Soil Science & Plant Nutrition*., 33, 517-522.
- Ho, Y. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F., 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77.
- Ho, Y-S., 2004. Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*. 42, 2115–2116.
- Hunger K., 2003. *Industrial dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Germany.
- Kant, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. 4, 22-26.
- Lagergren, S., 1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39.
- Li, Z., Bowman, R. S., 1998. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals *Environmental Science & Technology*. 32, 2278-2282.
- Li, Z., Bowman, R.S., 1997. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science & Technology*. 31, 2407-2412.
- Magdalena, C. P., Fungaro, D. A., Cunico, P., 2012. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. *Tchê Química*. 9, 48-59.
- Nam, S., Renganathan, V., 2000. Non-enzymatic reduction of azo dyes by NADH. *Chemosphere*. 40, 351-357.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. *Process Biochemistry*. 31, 435-442.
- Oliveira, D. P., 2005. Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso. Tese (mestrado)- FCFarmac, USP- Ribeirão Preto.
- Rozic, M., Sipusic, D.I., Sekovanic, L., Miljanic, S., Curkovic, L., Hrenovic, J., 2009. Sorption phenomena of 21 modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 331, 295-301.
- Sullivan, E.J., Hunter, D.B., Bowman, R.S., 1997. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. *Clays Clay Minerals*. 45, 45.
- Tipping, E. (Eds.), 1990. *Interactions of organic acids with inorganic and organic surfaces*. New York.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*. 89, 31-60.
- Xu, S., Boyd, S., 1995. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*. 11, 2508-2514.