



ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO DO CORANTE ÁCIDO LARANJA 8 SOBRE ZEÓLITA MODIFICADA COM SURFACTANTE

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

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000 São Paulo – SP – Brasil – Email: carinapitwakmagdalena@yahoo.com.br

RESUMO: Neste trabalho, a eficiência de adsorção de zeólita modificada com surfactante brometo de hexadeciltrimetilamonio (ZMS) para remover o corante ácido laranja 8 (AL8) de solução aquosa foi investigada usando-se coluna de leito fixo. Os efeitos da concentração de entrada (20-30 mg L⁻¹), vazão (4,0 - 5,3 mL min⁻¹) e a altura do leito (5,5-6,5 cm) sobre as características da curva de ruptura no sistema de adsorção foram determinados. A maior capacidade do leito de 3,54 mg g⁻¹ foi obtida utilizando a concentração de corante de 30 mg L⁻¹ de entrada, altura 5,5 cm e uma vazão de alimentação de 5,3 mL min⁻¹. Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados aos dados de adsorção. A ZMS se mostrou um adsorvente de baixo custo eficiente para a remoção do AL8 de água usando-se sistema de coluna de leito fixo.

PALAVRAS-CHAVE: coluna de leito fixo; adsorção; ácido laranja 8, zeólita modificada.

ABSTRACT: In this work, the efficiency of adsorption of zeolite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide surfactant (ZMS) to remove the orange acid dye 8 (AO8) from aqueous solution was investigated using a fixed bed column. The effects of concentration of inlet (20-30 mg L⁻¹), flow (4.0 to 5.3 mL min⁻¹) and bed height (5.5-6.5 cm) on the breakthrough characteristics of the system adsorption were determined. The highest capacity of 3.54 mg g⁻¹ was obtained using 25mg L⁻¹ inlet dye concentration, 5.5 cm bed height and 5.3 mL min⁻¹ flow rate. The ZSM adsorbents proved to be an efficient low cost for removal of AO8 from of water using a fixed-bed column system.

KEYWORDS: fixed bed column; adsorption; acid orange 8, modified zeolite.

1. INTRODUÇÃO

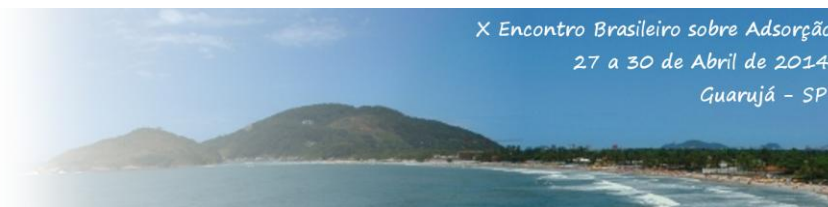
Nos processos indústrias têxteis, um grande volume de efluentes contaminado por corante é descartado sendo que foi estimado que 5-11% dos corantes ácidos são perdidos no efluente (Barreto, 2006).

A contaminação com corantes em efluentes aquosos de origem industrial é um grave problema porque não são biodegradáveis e tendem a suprimir a atividade fotossintética em habitats aquáticos, impedindo a penetração luz solar. Corantes também têm características toxicológicas que são as principais questões para os ambientalistas e têm sido objeto de atenção crescente em alguns anos. A remoção de corantes têxteis de efluentes industriais

é uma dos principais problemas em tecnologia de tratamento de águas (Balci *et al.*, 2011).

Métodos de tratamento tradicionais, tais como troca iônica, precipitação química, e de separação por membrana são muitas vezes ineficazes e de alto custo quando utilizados para a remoção de corantes (Balci *et al.*, 2011).

Entre os vários tipos de tratamentos 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 (Gupta e Suas, 2009).



As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão tem se mostrado um adsorvente de baixo custo eficiente quando usadas na remoção de corantes de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2009; Magdalena *et al.*, 2012).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa e propriedades hidrofílicas apresentando pouca afinidade para ânions e substâncias orgânicas. Esse material pode ser modificado por surfactantes catiônicos, como o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). 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).

Experimentos em batelada são realizados para medir a eficácia de adsorção para a remoção de adsorbatos, bem como para determinar a capacidade máxima de adsorção. Por outro lado, a adsorção em coluna de leito fixo é muitas vezes desejada a partir do ponto de vista industrial. É simples de operar e a escala pode ser aumentada a partir de um processo de laboratório (Chern e Chien, 2009).

O corante ácido laranja 8 (AL8) é um importante corante têxtil comercial. É um eletrólito forte estando completamente dissociado nas condições ácidas utilizadas no processo de tingimento. A sua principal aplicação é no tingimento de couro e coloração do papel, e a segunda aplicação principal é no tingimento de lã. O seu descarte é um problema econômico regional importante. O AL8 não possui nenhuma propriedade de coloração excepcional entre os corantes ácido monoazo, mas distingue-se pelo brilho de sua sombra e, particularmente, pelo baixo custo de produção. Corantes aniônicos monoazo são também usados em grande quantidade em artigos baratos e, conseqüentemente, são abundantes em águas residuais (Hunger, 2003).

O AL8 pertence à família dos azo corantes, a qual representa cerca de 50% da produção mundial de um milhão de toneladas de corantes (Gregory, 2007).

Neste trabalho, a eficiência de remoção do azo corante AL8 de solução aquosa sobre zeólita modificada por coluna de leito fixo foi investigada. Parâmetros como a concentração de entrada de solução de corante, a altura de leito e vazão de alimentação foram analisados. As curvas de ruptura para a adsorção de AL8 foram analisadas utilizando os modelos de Thomas e Yoon-Nelson.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram preparados a partir da diluição da solução estoque com água bidestilada. O corante utilizado foi o Ácido Laranja 8 (AL8) da empresa Aldrich e brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) –Merk.

Bomba peristáltica (Modelo Milton Roy-A173257) e espectrofotômetro UV-Visível (Cary IE – Varian) foram utilizados. A amostra de cinzas leve de carvão retida no filtro manga foi coletada na Usina Termelétrica de Figueira (PR).

2.1. Preparação da zeólita de cinzas de carvão (ZCC)

A zeólita foi preparada a partir de 20g 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 deionizada até pH ~11. O resíduo foi seco em estufa a 50°C por 12 h (Hemni, 1987).

2.2. Síntese da zeólita modificada com surfactante

A zeólita modificada com surfactante foi preparada pela mistura de 20g de ZCC com 400 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L⁻¹. A mistura foi agitada em agitador mecânico por 7h a 120 rpm. Após esse período, o sólido foi filtrado e levado à estufa para secagem por 12h a 50°C. Os sólidos foram denominados ZMS (Fungaro e Borrelly, 2012).

2.3 Estudos em coluna de leito fixo

O sistema de leito fixo foi constituído de uma coluna de vidro (Sigma-Aldrich) com dimensões de 10 cm de altura e 1cm de diâmetro acoplada a uma bomba peristáltica.

Na coluna foi colocada lã de vidro para dar suporte ao adsorvente e uma quantidade conhecida de ZMS. Em seguida, a coluna foi preenchida com a solução aquosa do AL8 e essa solução foi bombeada em fluxo descendente usando-se uma bomba peristáltica. As soluções do AL8 foram coletadas em intervalos regulares de tempo, e as concentrações, após ajuste para pH 5, foram obtidas no comprimento de onda de absorvância máxima de 491 nm. Os experimentos foram realizados com altura do leito de 5,5, 5,7 e 6,5 cm;



concentração inicial do AL8 de 20, 25, 30 mg L⁻¹; e vazão de alimentação de 4,0, 5,2 e 5,3 mL min⁻¹. A temperatura dos ensaios foi de 25 ± 1 °C.

2.3.1 Análise de dados de coluna de leito fixo

O tempo de ruptura e a forma da curva são características muito importantes para a determinação da operação e da resposta dinâmica de uma adsorção em coluna de leito fixo (Ahmad, 2010). A capacidade total de remoção (Q_T) do AL8 na coluna é dada pela seguinte Equação:

$$Q_T = \frac{C_0 V}{1000 m} \int_0^t (1 - C_t/C_0) dt \quad (01)$$

onde, C_t concentração do corante na saída da coluna no tempo t (mg L⁻¹); C₀ concentração de alimentação do corante na coluna (mg L⁻¹); V vazão volumétrica da solução (mL min⁻¹); m massa seca do adsorvente (g); t tempo de ensaio (min).

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito da concentração inicial do corante

O efeito da variação da concentração de entrada do AL8 de 20 a 30 mg L⁻¹ utilizada com a mesma altura do leito de adsorvente de 5,5 cm e a uma mesma vazão de 5,3 mL min⁻¹ é mostrado pela curva de ruptura na Figura 1.

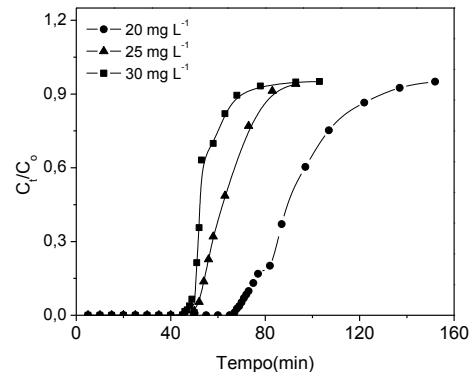


Figura 1. Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZMS em diferentes concentrações de entrada. Condições do Sistema: C₀ = 20-30 mg L⁻¹; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); 5,3 mL min⁻¹.

O tempo de ruptura para as concentrações 20, 25 e 30 mg L⁻¹ foram 70, 52, 49 min, respectivamente, que corresponde à condição onde a zona de transferência de massa atinge o topo do leito e o adsorbato não pode ser adsorvido pelo sólido, o qual na prática ocorre quando a concentração da solução de saída da coluna atinge 5% da concentração inicial (C_t = 0,05x C₀). Como podemos observar na Figura 1 o tempo de ruptura diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de entrada do AL8. Na menor concentração do AL8, a curva de ruptura ocorreu de forma mais lenta. Curvas de ruptura mais íngremes foram obtidas à medida que a concentração inicial de entrada aumentou. Isto pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da concentração inicial, a força motriz para que a adsorção ocorra aumenta, o que implica na redução do tamanho da zona de transferência de massa (Goel et al., 2005).

Os valores da capacidade total de remoção do AL8 obtidos com os diferentes parâmetros de operação da coluna estão apresentados na Tabela 1.

A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de entrada porque uma concentração mais alta proporciona uma maior força motriz para que processo de adsorção ocorra.

Pode-se observar que a maior capacidade do leito de 3,54 mg g⁻¹ foi obtida utilizando a concentração de corante de 30 mg L⁻¹ de entrada, altura 5,5 cm e uma vazão de alimentação de 5,3 mL min⁻¹.



Tabela 1. Parâmetros da coluna obtidos com diferentes concentrações de entrada do AL8, altura do leito e vazão

[AL8] (mg L ⁻¹)	Altura do leito (cm)	Vazão (mL min ⁻¹)	Q _T (mg g ⁻¹)
20	5,5	5,3	2,83
25	5,5	5,3	1,85
30	5,5	5,3	3,54
25	6,5	5,3	1,46
25	5,7	5,3	1,44
25	5,5	4,0	2,11
25	5,5	5,2	1,90

3.2. Efeito da vazão

Para estudar o efeito da vazão na adsorção do ácido laranja 8, mantiveram-se constantes a concentração da solução do AL8 25 mg L⁻¹ e a altura do leito de 5,5 cm. Três ensaios com diferentes vazões 4, 5,2 e 5,3 mL min⁻¹ foram realizados, e os seguintes tempos de ruptura foram alcançados 82, 69, 52 min, respectivamente. As curvas de ruptura experimentais estão apresentadas na Figura 2 e os parâmetros obtidos estão descritos na Tabela 1

O ponto de ruptura foi atingido em um menor intervalo de tempo com o uso de vazão mais alta. Este comportamento pode ser atribuído ao menor tempo de residência do fluido no leito, o que desfavorece o contato do corante com as partículas do material zeolítico e aumenta a dispersão axial (Padmesh *et al.*, 2005; Aksu, *et al.*, 2007).

No presente caso, o desempenho das colunas foi próximo para as três vazões, conforme os valores de Q_T mostrados na Tabela 1. Em um sistema em equilíbrio (C/C₀=1), o Q_T não deve variar com a vazão, pois uma variação no fluxo de alimentação afeta apenas a difusão do adsorbato no filme líquido, e não no adsorvente (Ko *et al.*, 2001).

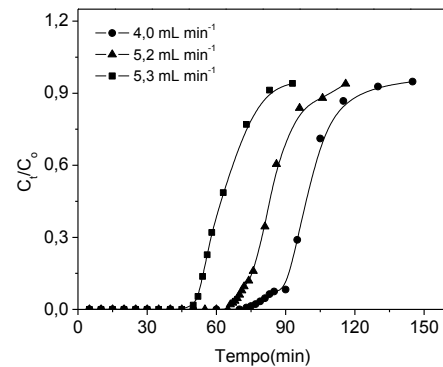


Figura 2. Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZMS em diferentes vazões. Condições do Sistema: C₀ = 25 mg L⁻¹; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); 4-5,3 mL min⁻¹.

3.3. Efeito da altura do leito de ZMS

A Figura 3 mostra a curva de ruptura obtida por adsorção do AL8 na ZMS para diferentes alturas de leito de 5,5, 5,7 e 6,5 cm (massa de zeólita de 2, 2,25, e 2,5g, respectivamente), a uma taxa de fluxo constante de 5,3 mL min⁻¹ e uma concentração de entrada de 25 mg L⁻¹.

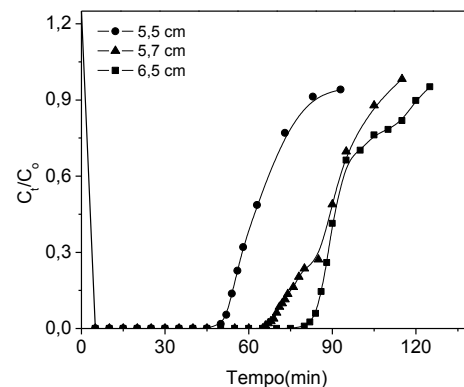


Figura 3. Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZMS em diferentes alturas do leito. Condições do Sistema: C₀ = 25 mg L⁻¹; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5-6,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); 5,3 mL min⁻¹.

O tempo de ruptura para as alturas 5,5, 5,7 e 6,5 cm foram 52, 70, 84 min, respectivamente. À medida que aumentou a altura do leito, ou seja, que

aumentou a massa de adsorvente na coluna, o tempo de ruptura aumentou e a inclinação da curva de ruptura diminuiu. Este fato ocorre porque desta forma o AL8 tem tempo suficiente para difundir em toda a zeólita modificada.

De acordo com a Tabela 1, à medida que aumentou a altura do leito, o valor de Q_T mostrou uma tendência a diminuir, assim a quantidade total adsorvida por massa de adsorvente foi influenciada pela variação da altura do leito. Observou-se que as curvas tornaram-se mais íngremes com o aumento da massa de adsorvente, assim não mostraram uma tendência em atingir a saturação.

3.4. Dinâmica dos modelos de adsorção

3.4.1. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (Thomas, 1944) tem a vantagem de fornecer informação relativa à capacidade do adsorvente. Este modelo, embora originalmente tenha sido desenvolvido para representar a permuta iônica em zeólitas é aplicado de forma generalizada, sendo também conhecido por modelo de reação, uma vez que descreve bem sistemas cuja cinética de adsorção seja de 2ª ordem. A forma linear do modelo de Thomas pode ser expressa como (Equação 2):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{th} q_0 W - K_{th} C_0 t}{Q} \quad (02)$$

onde k_{th} ($\text{mg mL}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante Thomas; q_{th} (mg g^{-1}) é a quantidade do adsorbato removido no equilíbrio por grama do adsorvente; C_0 (mg L^{-1}) é a concentração de entrada do adsorbato; C_t (mg L^{-1}) é a concentração de saída no tempo t ; W (g) a massa de adsorvente, Q (mL min^{-1}) é a vazão e t_{total} (min) representa o tempo de fluxo. O valor de C_t/C_0 é a razão da saída e entrada de concentrações do adsorbato. O gráfico linear de $[\ln(C_0/C_t) - 1]$ vs o tempo (t) é empregado para determinar os valores de k_{th} e q_0 pela intersecção e inclinação do gráfico. Os valores de k_{th} e q_{th} estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas

C_0 (mg L^{-1})	Altura do leito (cm)	Vazão (mL min^{-1})	K_{th} ($\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	q_{th} (mg mg^{-1})	R^2
20	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^{-3}$	5,45	0,952
25	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	$5,75 \times 10^{-3}$	4,51	0,945
30	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	$4,63 \times 10^{-3}$	5,3	0,807
25	6,5	$5,3 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-3}$	5,32	0,917
25	5,7	$5,3 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-3}$	5,25	0,982
25	5,5	4×10^{-3}	$4,58 \times 10^{-3}$	5,40	0,964
25	5,5	$5,2 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$	5,82	0,972

O modelo de Thomas não foi adequado para representar o sistema nas seguintes condições: concentração inicial de 30 mg L^{-1} , vazão de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$ e altura de $5,5 \text{ cm}$.

Aumentando-se a concentração de entrada do corante, o valor de q_{th} diminuiu, mas o valor da K_{th} aumentou.

À medida que aumentou a quantidade de adsorvente na coluna e conseqüentemente a sua altura efetiva, a K_{th} mostrou uma tendência à diminuir e o valor de q_{th} aumentar.

Quando a vazão aumentou, a K_{th} aumentou, e o valor de q_{th} diminuiu, porque o tempo de contato entre o AL8 e a ZMS é menor, e assim há menos tempo para ocorrer a transferência do soluto para a superfície da ZMS (Oliveira, 2009).

3.4.2. Modelo de Yoon Nelson

Yoon e Nelson (Yoon e Nelson, 1984) desenvolveram um modelo baseado na suposição que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção da molécula do adsorbato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorbato e à concentração do adsorbato no tempo de ruptura. O modelo linearizado Yoon-Nelson para um sistema de componente único é expresso pela Equação 03:

$$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (03)$$

onde K_{YN} (min^{-1}) é constante da taxa de velocidade, τ (min) é o tempo necessário para reduzir a concentração inicial do adsorbato a 50%. C_0 (mg L^{-1}) é a concentração de entrada do adsorbato; C_t (mg L^{-1}) é a concentração de saída.

O gráfico linear de $\ln [C_t/(C_0 - C_t)]$ vs o tempo dos ensaios (t) determina os valores de K_{YN} e τ



pela intersecção e inclinação do gráfico. Os valores de K_{YN} e τ estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros determinados pelo modelo de Yoon-Nelson

C_o (mg L ⁻¹)	Altura do leito (cm)	Vazão (mL min ⁻¹)	K_{yn} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2
20	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	0,0820	102	0,952
25	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	0,143	68,4	0,945
30	5,5	$5,3 \times 10^{-3}$	0,139	66,6	0,807
25	6,5	$5,3 \times 10^{-3}$	0,141	100	0,917
25	5,7	$5,3 \times 10^{-3}$	0,151	89,2	0,982
25	5,5	4×10^{-3}	0,114	107	0,964
25	5,5	$5,2 \times 10^{-3}$	0,136	89,5	0,972

A expressão do modelo de Yoon e Nelson é matematicamente análoga à equação que representa o modelo de Thomas. Assim, não é adequado para representar o mesmo sistema daquele apontado no modelo de Thomas (Tabela 3).

Como pode ser observado na Tabela 3, a constante K_{yn} aumentou e o tempo de τ de ruptura a 50% diminuiu com o aumento tanto da vazão, quanto da concentração de entrada AL8. À medida que aumentou altura do leito, os valores de τ aumentaram, enquanto os valores de K_{yn} tenderam a diminuir.

Relativamente ao parâmetro τ , a sua diminuição com o aumento da concentração pode ser atribuída ao aumento da carga da solução, ou seja, existe um maior número de moléculas do ácido laranja 8. Como existem mais moléculas, a superfície do adsorvente, ou seja, os sítios de adsorção vão ser ocupados e desta forma a saturação ocorre rapidamente, diminuindo o tempo de serviço da coluna. O aumento da vazão também proporcionou uma diminuição do parâmetro τ , porque com o aumento da vazão o tempo de contato do AL8 com a ZMS fica reduzido. Pelo contrário, com o aumento da altura do leito, o tempo de contato entre o soluto e o adsorvente aumenta. Assim, a transferência de soluto entre a fase líquida e sólida dá-se lentamente, aumentando o tempo de serviço da coluna e a sua eficiência.

CONCLUSÃO

Este estudo revelou que a ZMS preparada a partir de cinzas leves de carvão foi eficiente para a remoção do AL8 em solução aquosa utilizando

coluna de adsorção de leito fixo. O sistema de leito fixo de adsorção apresentou um melhor desempenho quando a capacidade do leito foi de $3,54 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando uma concentração de entrada do AL8 de 30 mg L^{-1} , altura de 5,5 cm e uma vazão de alimentação de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$.

6. REFERÊNCIAS

- Barreto, N.S.E. Descoloração e Detoxificação do Azo Corante Alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* Isolados e em Cultura Mista. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2006.
- Balci, B.; Keskin, O.; Avci, M. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system. *Expert Syst Appl*, v. 38, p. 949–956, 2011.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.
- Gupta, V.K.; Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- Fungaro, D. A.; Bruno, M.; Grosche, L. C. Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. *Desalin. Water Treat*, v. 2, p. 231-239, 2009.
- Magdalena, C.P.; Fungaro, D.A.; Cunico, P. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. *Tchê Quim*, v. 9, p. 48-59, 2012.
- Bowman, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microp. Mesop. Mat*, v. 61, p. 43-56, 2003.
- Chern, J.M.; Chien, Y.W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, *Water Res*, v. 36, p. 647–655, 2002.
- Hunger, K. Industrial dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Germany, 2003.



Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Garg, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.*, v. 125, p. 211–220, 2005.

Gregory, P. Toxicology of textile dyes, in: R.M. Christie (Ed.), *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publishing Textiles, p. 44–72, 2007.

Henmi, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 33, p. 517-521, 1987.

Fungaro, D., Borrely, S.I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v.58, p.77-83, 2012.

Ahmad; A.A.; Hameed, B.H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, v.175, p. 298–303, 2010.

Padmesh, T.V.N.; Vijayaraghavan, K.; Sekaran, G.; Velan, M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *J. Hazard. Mater.*, v.125, p. 121–129, 2005.

Aksu, Z.; Çagatay, S.S.; Gonen, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, *J. Hazard. Mater.*, v.143, p.362–371, 2007.

Ko, D. C. K., Porter, J. F., McKay, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research*, v.35, p. 3876-3886, 2001.

Oliveira, P.S.A. *Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada*. Dissertação de mestrado, FEUP, Portugal, 2009.

Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.*, v.66, p.1466–1664, 1944.

Yoon, Y.H.; Nelson, J.H. Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, v.45, p. 509–516, 1984.