

AVALIAÇÃO DO USO DE ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA METALÚRGICA*

Gabriela Grespan Câmara¹
Liane Bianchini²
Rejane Tubino³

Resumo

O processo de galvanização a zinco utiliza como principal passivante o metal cromo na sua forma hexavalente. O presente trabalho estuda a remoção por zeólitas do íon cromo (VI) do efluente de uma indústria metalúrgica. Devido a grande concentração de Cr (VI) na amostra, primeiramente foi realizada uma redução deste metal utilizando metabissulfito de sódio, que é o agente redutor e de precipitação ideal para efluentes contendo concentrações de Cr(VI) acima de 100 mg L⁻¹. Em concentrações menores o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, necessitando de um polimento com um tratamento terciário. Este estudo foi realizado em coluna de leito fixo contendo zeólitas, onde foram filtradas soluções com concentrações de Cr(VI) variando de 0,5 a 10 mg L⁻¹. O efluente tratado foi aplicado no topo da coluna e retirado pelo fundo. A partir dos dados de adsorção foram calculados as isotermas de adsorção (Langmuir e Freundlich). O modelo de Langmuir obtido mostrou-se significativo e preditivo com 97,93% de confiabilidade. A capacidade máxima da zeólita em remover cromo (VI) foi estimada em 0,02 mg de Cr(VI) g⁻¹ de zeólita.

Palavras-chave: Adsorção; Cromo hexavalente; Zeólita; Leito fixo.

EVALUATION OF THE USE OF ZEOLITES IN THE REMOVAL OF CHROMIUM (VI) OF WASTEWATER METALS INDUSTRY

Abstract

The process of zinc plating uses as the main passivating the metal hexavalent chromium. This paper studies the removal of chromium (VI) of the wastewater from a metallurgical industry by zeolites. Due to the high sample concentration in Cr (VI), was first performed a reduction of this metal using sodium metabisulfite, which is the ideal reduction and precipitating agent for wastewater containing concentrations of Cr(VI) above 100 mg L⁻¹. At lower concentrations the precipitate has a low sedimentation kinetics, requiring a polish with a tertiary treatment. This study was conducted in fixed-bed column where were filtered solutions with concentrations of Cr(VI) ranging from 0.5 to 10 mg L⁻¹. The wastewater was applied at the top of the column and removed from the bottom. From the adsorption data was calculated the adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich). The Langmuir model obtained was significant and predictive with 97.93 % reliability. The maximum capacity of the zeolite to remove chromium (VI) was estimated at 0.02 mg Cr(VI) g⁻¹ zeolite..

Keywords: Adsorption; Chromium hexavalent; Zeolite; Fixed bed.

¹ Eng^a Industrial Química, mestranda no Programa de Pós Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Dr^a em Ciência do Solo, UFRGS, Professor Adjunto Nível I da Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

³ Prof^a Dr^a do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Metais, UFRGS, Professor Associado III PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de galvanização a zinco possui um processo de apassivação que utilizam um banho contendo cromo hexavalente, formando um filme protetivo. O cromo hexavalente é um metal pesado altamente tóxico e a exposição a esse metal representa um grave perigo para os seres humanos e outros sistemas biológicos.

Os compostos de Cr(VI) são corrosivos e reações alérgicas na pele ocorrem após o contato, independente da dose. Exposições breves a níveis elevados de cromo (VI) podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações no trato respiratório e na irritação do trato gastrintestinal [1].

Nos últimos anos o nível deste metal em águas superficiais vem aumentando devido a poluição causada pelo despejo de efluentes, dentre os quais se destacam aqueles das indústrias galvanicas, de mineração, de plantas de geração de energia e curtumes.

O desenvolvimento sustentável é responsável pela concentração dos esforços na investigação sobre os efeitos dos metais tóxicos sobre o meio ambiente, sabendo-se que eles acumulam em animais e tecidos humanos. De acordo com os padrões de qualidade de água utilizados em muitos países, os íons de metais pesados em águas residuárias devem ser controlados e seus valores reduzidos [2].

Para a adequação de efluentes líquidos industriais aos padrões estabelecidos pela legislação vigente, geralmente é necessário o desenvolvimento e a implantação de processos de tratamentos terciários, que irão trazer a remoção mais específica dos contaminantes persistentes.

Existem inúmeros processos para remoção de íons de metais pesados a partir de soluções líquidas, incluindo precipitação química, troca iônica e filtração por membranas. No entanto, estes processos frequentemente não promovem a remoção completa do metal e são de alto custo. A adsorção tem sido considerada um dos processos mais efetivos e utilizados para remoção de metais pesados.

O processo de adsorção pode ser realizado utilizando zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, de estrutura cristalina tri-dimensional infinita. As zeólitas são caracterizadas pela habilidade de perder e ganhar água reversivelmente e de trocar alguns de seus elementos constituintes sem maiores mudanças na estrutura. Existem aproximadamente 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, e mais de 100 espécies sintetizadas em laboratório.

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. No presente caso 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 TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti...$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio, e podem ser representados pela fórmula química por célula unitária [3]:



Onde:

M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência n ;

m é o número de moléculas de água

$x+y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos.

As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão

parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Dentre elas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita [4]. Na Figura 1 [3] são vistas fotografias de zeólitas naturais do Rio Grande do Sul:



Figura 1. Zeólitas naturais encontradas em pedreiras do Rio Grande do Sul

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos, no entanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita. Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço intercrystalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra [3].

A Figura 2 ilustra a estrutura básica das zeólitas⁽⁴⁾. Nos casos (a) e (b) tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. Devido à valência do Si, O e Al, o tetraedro SiO_4 é neutro, enquanto o AlO_4 possui uma carga negativa. Por essa razão, encontra-se fora da rede cristalina do sólido um cátion compensador de carga quando a rede possui um átomo de Al (ver figura 2(b) e 2(c)). Estes cátions podem ser Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , NH_4^+ , entre outros. Sendo situados fora da rede cristalina, esses cátions podem ser trocados por outros cátions em solução [5]. Esta característica confere à zeólita a propriedade de trocadora iônica [6].

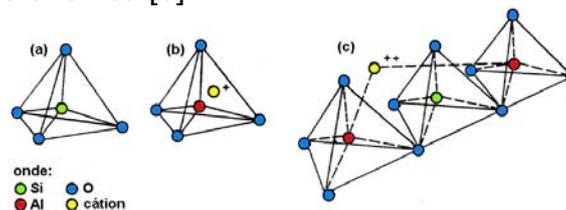


Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas.

Adsorção é o processo de acumulação em uma interface adequada (reativa) de substâncias que se encontram em solução. Consiste numa operação de transferência de massa no qual o constituinte da fase líquida é transferido para a fase sólida [7]. A adsorção é considerada um fenômeno de superfície porque ocorre nas interfaces, zonas de separação entre as fases do sistema fluido-sólido. Então, na adsorção distinguem-se duas fases: o adsorvente e o adsorbato (também chamado de adsorbato ou adsorvido). Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície (interna e/ou externa) se produz o fenômeno da adsorção e adsorbato a espécie retida pelo adsorvente. Sob o ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um processo espontâneo, portanto $\Delta G_{T,P} < 0$. Por outro lado, a

substância adsorvida se encontra mais organizada que a não adsorvida, o que permite afirmar que se trata de um processo que ocorre com diminuição de entropia, ou seja, $\Delta S < 0$. Lembrando que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, é fácil concluir que na adsorção $\Delta H < 0$. A adsorção é um processo exotérmico e o calor despreendido é chamado calor de adsorção [8].

As isotermas de adsorção são modelos termodinâmicos que representam o processo em uma determinada temperatura após um tempo de equilíbrio [9]. As isotermas podem ser determinadas a partir de experimentos em que a massa do material adsorvente é agitada em um volume de uma solução com concentração inicial de soluto em uma determinada temperatura após um tempo até o equilíbrio [10]. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente usados para descrever isotermas correspondentes ao tratamento de águas e efluentes [11].

Essas isotermas que podem apresentar diversos perfis permitem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas isotermas típicas estão apresentadas na Figura 3 [12].

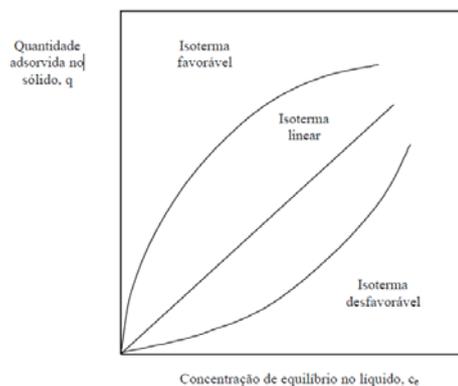


Figura 3. Formato de isotermas

Os resultados devem ser expressos em massa de íons trocados (q) e os dados experimentais ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, amplamente utilizadas para analisar dados relacionados a tratamentos de efluentes [13]. Pela análise dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se qual modelo representa melhor o mecanismo de adsorção. A expressão linear de Langmuir é dada pela Equação (1):

$$\frac{C_t}{q} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_t}{Q_0} \quad (1)$$

onde C_t é a concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1}), q é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_0 (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente, sendo b chamada de constante de Langmuir. O gráfico linear de C_t/q vs C_t confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0 b$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0$. A característica essencial da isoterma pode ser expressa

pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida pela Equação (2):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (2)$$

onde C_o é a concentração inicial do metal mais alta (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável. A forma linear da equação de Freundlich é dada pela Equação (3),

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_t \quad (3)$$

onde K_F (mg g^{-1}) e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q$ versus $\log C_t$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável [11].

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH da solução e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do solvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta seu grau de adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a quantidade adsorvida é maior [9].

Neste trabalho objetivou-se avaliar o uso de zeólitas no tratamento do efluente industrial contendo cromo (VI), propor uma metodologia experimental em escala de laboratório, visando avaliar o desempenho das zeólitas na remoção deste metal pesado, propor um experimento em escala piloto e verificar a viabilidade técnica e econômica deste método de tratamento de efluentes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do Efluente Contendo Cr (VI)

A amostra de efluente industrial contendo cromo foi coletada no processo de apassivação de uma galvanização a zinco, em uma bombona plástica limpa com capacidade de 50 L.

A concentração de Cr (VI) foi determinada por um método colorimétrico indireto pela reação com a difenilcarbazida em solução ácida⁽¹⁴⁾. Um complexo vermelho-violeta estável e seletivo é gerado. A reação é muito sensível, a absorvidade molar do cromo é cerca de $40.000 \text{ L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 540 nm. As análises foram realizadas em espectrofotômetro no ultravioleta visível marca Shimadzu modelo UV-1650 PC.

2.2 Caracterização das Zeólitas

Foi realizada uma busca por tipos de zeólitas comerciais, especificamente para o tratamento de efluentes contendo Cr (VI).

A zeólita avaliada foi a zeólita natural Clinoptilolita de nome comercial Redutor CC da empresa BWE, cuja composição básica consiste de Aluminossilicatos hidratados ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Este tipo de zeólita remove contaminantes de água, efluentes urbanos, industriais e de lodos, combina processo de adsorção e intercâmbio iônico. É altamente seletiva a metais pesados como o cromo. A

granulometria utilizada foi de 0,4 a 1,0 mm com capacidade de troca catiônica (CTC) de 1,57 meq g⁻¹.

2.3 Execução dos Ensaios de Adsorção

Foi avaliada a concentração inicial de cromo (VI) na amostra do banho e a seguir foi feita uma redução inicial com metabissulfito de sódio. A partir desta solução foram preparadas 6 soluções com diferentes concentrações variando de 0,5 a 10 mg L⁻¹ para avaliar a eficiência da zeólita na retenção dos íons.

Foi realizado um experimento com leito fixo com fluxo descendente, pois nesse caso, tinha-se a intenção de testar a eficiência do processo de adsorção de cromo VI sem o auxílio de uma bomba peristáltica.

O efluente tratado foi aplicado no topo da coluna e retirado pelo fundo, os grãos das zeólitas foram retidos com auxílio de um tecido filtrante colocado no fundo da coluna. A instalação para a realização do processo, em nível de laboratório, consistiu de uma coluna de adsorção. A coluna proposta no experimento tem uma altura de 11,5 cm e um diâmetro de 3 cm, contendo 40g do material filtrante com granulometria entre 0,25 a 1,0 mm. A altura útil da coluna é de aproximadamente 8,5 cm (Figura 4). Foi filtrado um volume de 100 mL de efluente contendo Cr (VI).



Figura 4. Colunas de adsorção do teste piloto.

As alíquotas da fase líquida foram retiradas após a execução dos ensaios e analisadas para determinar as concentrações finais de Cr(VI). Para calcular a porcentagem de remoção de íons pelas zeólitas, utilizou-se a Equação (4):

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

onde C_0 é a concentração inicial do íon metálico na fase aquosa (mg L⁻¹) e C_t é a concentração final (mg L⁻¹) no tempo t , ou seja, antes e depois do tratamento com a zeólita, respectivamente [15].

Nos testes de adsorção em batelada, uma quantidade de adsorvente (zeólita) de massa conhecida (m) foi misturada em um volume (V) de uma solução aquosa (efluente) de concentração inicial de soluto (C_0). A solução foi filtrada em um coluna de leito fixo contendo material adsorvente, no filtrado temos a concentração final de soluto na solução (C_t) [12]. A quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente é neste trabalho denominada (q), ou seja, a capacidade de adsorção (concentração do soluto no sólido), é expressa por mg íon.g⁻¹ de zeólita, e é obtida pela Equação (5) [15]:

$$q = \frac{[(C_0 - C_t) \cdot V]}{m} \quad \text{Equação (5)}$$

Representando os valores de q em função de C_t (q na ordenada e C_t na abcissa), obteve-se o gráfico chamado isoterma de adsorção.

Após determinada a isoterma de adsorção, esta foi linearizada para se verificar se a adsorção é favorável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração inicial de Cr(VI) no efluente da indústria metalúrgica, determinado por EAM (espectrometria de absorção molecular) por reação com difenilcarbazida, foi avaliada em 2.828,4 mg L⁻¹. A seguir foi feita uma redução inicial com metabissulfito de sódio adicionando 4 g deste sal em 500 mL do efluente. Com esta redução o efluente passou a uma concentração de Cr(VI) de 361,13 mg L⁻¹. A Tabela 1 mostra os resultados da concentração final deste efluente (C_t) após a adsorção e o percentual de remoção de cromo (VI).

Tabela 1: Resultados da concentração de Cr(VI) após a adsorção.

Amostra	Co	Ct	Remoção
	-----mg L ⁻¹ -----		%
1	0,5	0,00	100
2	1,0	0,00	100
3	2,5	0,00	100
4	5,0	0,45	91
5	7,5	1,20	84
6	10,0	2,40	76

Pode-se observar que as zeólitas possuem um potencial de adsorção em concentrações menores e que à medida que a concentração da solução aumenta, o percentual de remoção de cromo diminui.

3.1 Isoterma de Langmuir

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 foi possível a determinação da quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente (q), conforme Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros para obtenção da isoterma de Langmuir

Amostra	Co	Ct	q	Ct q ⁻¹
	-----mg L ⁻¹ -----		mg g ⁻¹	mg g ⁻¹
1	0,5	0,00	0,001250	0,0000
2	1,0	0,00	0,002500	0,0000
3	2,5	0,00	0,006250	0,0000
4	5,0	0,45	0,011375	39,5604
5	7,5	1,20	0,015750	76,1905
6	10,0	2,40	0,019000	126,3158

Representando os valores de q em função de C_t (q na ordenada e C_t na abcissa), obtém-se o gráfico da isoterma de adsorção de Langmuir. A Figura 5 mostra a isoterma de adsorção obtida.

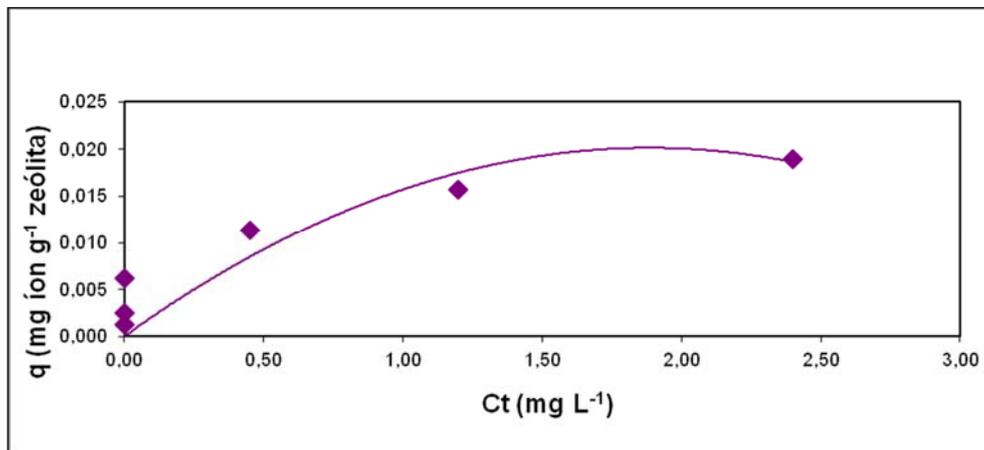


Figura 5. Gráfico da isoterma de adsorção de Langmuir.

Após foi realizada a linearização da isoterma do modelo de Langmuir para verificar a linearidade dos dados obtidos, conforme mostra a Figura 6.

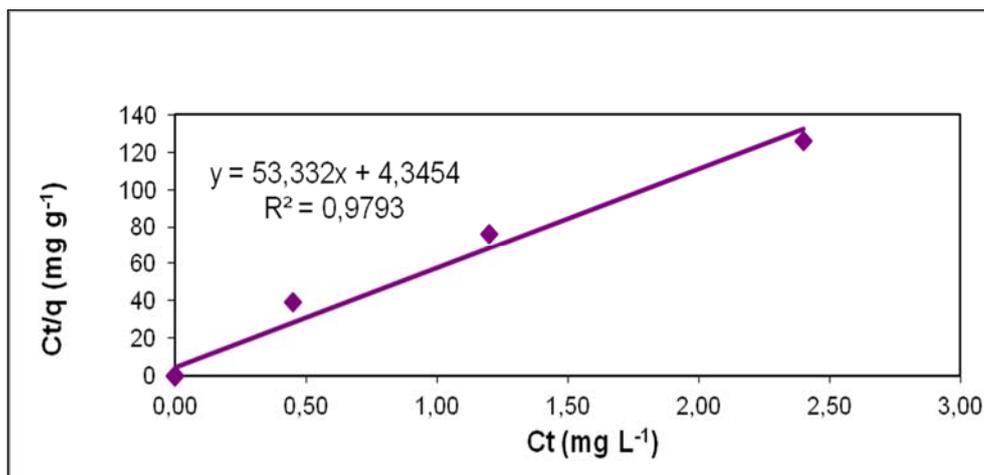


Figura 6. Gráfico da linearização da isoterma de Langmuir.

A expressão linear de Langmuir é dada pela seguinte Equação (2), já mencionada anteriormente.

A equação da reta obtida é $y = 53,332x + 4,3454$, cujo coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ (53,332) e o coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$ (4,3454).

Com os valores dos coeficientes angulares e lineares foi possível calcular a constante de Langmuir que é 12,2732. Substituindo-se estes valores na Equação (3) é possível calcular a constante adimensional chamada de parâmetro de equilíbrio.

O valor encontrado para R_L foi 0,0081 indicando uma adsorção favorável (o valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável).

A capacidade máxima (Q_0) de adsorção de mg de íon cromo (VI) por g de zeólita é 0,02 mg g⁻¹.

3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é dada pelo gráfico $\log q$ versus $\log C_t$. A Tabela 3 mostra os valores dos logaritmos obtidos. A partir deste gráfico é possível encontrar os valores de K_F (mg g^{-1}) e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Tabela 3. Distribuição logaritmica para obtenção da isoterma de Freundlich

Amostra	q	log q	Ct	log Ct
	mg g^{-1}		mg L^{-1}	
1	0,001250	-2,9031	0,00	-
2	0,002500	-2,6021	0,00	-
3	0,006250	-2,2041	0,00	-
4	0,011375	-1,944	0,45	-0,3468
5	0,015750	-1,8027	1,20	0,0792
6	0,019000	-1,7212	2,40	0,3802

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela Equação (4).

O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável. Porém não foi possível utilizar o modelo de Freundlich para descrever o fenômeno de adsorção devido a alguns valores de C_t serem iguais a 0,00 (mg L^{-1}), não sendo possível calcular seu logaritmo.

4 CONCLUSÃO

O estudo permitiu a observação de que dentro de uma faixa de concentração inicial de até $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, a zeólita testada promove uma remoção de aproximadamente 100% do Cr(VI). Para soluções contendo entre $5,0$ a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ o percentual de remoção varia de 76 a 91 %.

O modelo de adsorção de cromo(VI) indicou que a isoterma de Langmuir se ajusta melhor aos dados, mostrando-se estatisticamente com 97,93% de confiabilidade. A remoção de cromo (VI) pela zeólita foi favorável, conforme constatado pelo $R_L = 0,0081$ (o valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável). A capacidade máxima (Q_0) da zeólita em remover cromo hexavalente foi estimada em $0,02 \text{ mg de Cr(VI) g}^{-1}$ de zeólita, segundo ajuste ao modelo de Langmuir.

Não foi possível utilizar o modelo de Freundlich para descrever o fenômeno de adsorção devido a alguns valores de C_t serem iguais a 0,00 (mg L^{-1}), não sendo possível calcular seu logaritmo.

Observou-se que a zeólita natural Clinoptilolita tem potencial de ser utilizada no tratamento terciário de efluentes contendo cromo hexavalente, possuindo um maior potencial de adsorção em concentrações menores.

O custo das zeólitas para tratamento de 4 m^3 de banho de cromo hexavalente da amostra analisada com concentração de $2.828,4 \text{ mg L}^{-1}$ é de R\$ 9.600,00 por ano. Com base no teste piloto, estima-se que o reator deverá ter um volume de aproximadamente 2 m^3 , sendo 1,2 m de diâmetro e 1,8 m de altura.

Por fim, o custo anual representa um pequeno valor mensal quando comparado aos problemas que a empresa pode ter por lançar efluente fora do parâmetro cromo (VI). Cabe ressaltar que estar de acordo com a Legislação Ambiental é uma obrigação legal das empresas, que devem procurar de forma transparente as soluções para o

desenvolvimento sustentável de suas atividades, visando o respeito ao meio ambiente, que é o real objetivo de tudo e de qualquer intervenção humana.

REFERÊNCIAS

- 1 Bryan, GW, Langston, WJ. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Polluting*. 1992; (76): 89-131. OK
- 2 Figueiredo, H. et al. Immobilization of chromium complexes in zeolite Y obtained from biosorbents: Synthesis, characterization and catalytic behavior. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010; (94): 1-7.
- 3 Ferret, LS. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Porto Alegre, 154 p., 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.
- 4 Luz, AB. Zeólitas: propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Mineral. CETEM/CNPq*, Rio de Janeiro, v. 68, 35 f., 1995.
- 5 Aguiar, MRMP, Novaes, AC, Guarino, AWS. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. 2002; (25): 1145-1154.
- 6 Monte, MBM, Resende, NGAM. Zeólitas naturais. CETEM. Rio de Janeiro, RJ, 2005.
- 7 Englert, AH. Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado. Porto Alegre, 124 p., 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.
- 8 Sing, KSW, et al. Reporting Physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Appl. Chem*, 1985; (57): 603-619.
- 9 Moreira, DR. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. Porto Alegre, 79 p., 2010. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.
- 10 Santos, FA. Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia. Porto Alegre, 146 p., 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.
- 11 Fungaro, DA; Silva, MG. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*, 2002; (25): 1081-1085.
- 12 Brinques, GB. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. Porto Alegre, 148 p., 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.
- 13 Turabik, M, Kumbur, H. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of a basic dye on bentonite. *Fresenius Environ. Bull*, 2005; (14): 1105.
- 14 U.S.EPA. Estados Unidos. Environmental Protection Agency. Method 7196a: chromium, hexavalent (colorimetric) Washington, 1996.
- 15 Pergher, SBC, et al. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. *Química Nova*, 2005; (28): 397-401.