

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO RESÍDUOS DE ANGICO-VERMELHO *IN NATURA* E TRATADO QUIMICAMENTE COM NaOH

ADSORPTION OF BLUE METHYLENE USING RESIDUES OF ANGICO-VERMELHO *IN NATURA* AND TREATED WITH NaOH

Fernanda Pedroso Guterres¹
Elenara Oliveira da Silva²
Emanuelle Burato de Araujo³
Taís Douglas Andrade⁴
Vicente Debortoli dos Santos⁵
André Ricardo Felkl de Almeida⁶

Resumo: A indústria têxtil produz grande quantidade de efluente com corantes potencialmente tóxicos. Para o tratamento desse tipo de efluente é comumente utilizada a técnica de adsorção, pois a mesma é eficiente e há a possibilidade de utilização de um resíduo sólido alternativo. O objetivo do presente trabalho foi estudar a adsorção de azul de metileno pelos resíduos da casca do fruto de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) *in natura* e tratado quimicamente com NaOH. Para o estudo da adsorção realizou-se ensaios de cinética e isoterma para o experimento conduzido com a amostra *in natura* e para o experimento conduzido com a amostra tratada quimicamente com NaOH. Ajustou-se os modelos de Pseudo Primeira Ordem, Pseudo Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula aos dados obtidos nos ensaios cinéticos e os modelos Freundlich, Langmuir e Sips aos dados obtidos nos ensaios de isoterma. Os resultados obtidos mostram que o modelo cinético de melhor ajuste foi o de pseudo segunda ordem para ambos os experimentos; em relação a capacidade máxima de adsorção, obtida através das isotermas, obteve-se um aumento de três vezes na amostra tratada com NaOH.

Palavras-chave: Adsorção, Angico-Vermelho, Azul de Metileno.

- 1 Pós-graduanda em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
- 2 Pós-graduanda em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
- 3 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
- 4 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
- 5 Pós-graduando em Engenharia, Universidade Federal do Pampa.
- 6 Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

*Abstract: The textile industry produces large amounts of potentially toxic dyed effluents, for the correct treatment of this kind of effluent the adsorption technique is commonly used because it allows the effluent to be treated by a low-cost residue. The aims of the present article are the study of the blue methylene adsorption by the angico-vermelho fruits shells (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) in natura e chemically treated of NaOH. Essay of kinetics and isotherms were realized for the sample in natura and chemically treated of NaOH. In the kinetics study were adjusted the pseudo first-order, pseudo second-order and the intraparticle diffusion models. The Freundlich, Langmuir and Sips models were used for the isotherms adjusts. The obtained results shown that the model with better adjustment was the pseudo-second order for both experiments. In the relation of the maximum adsorption capacity, obtained through the isotherms, the sample treated with NaOH have three times bigger than the in natura sample.*

Keywords: Adsorption, Angico-vermelho, Methylene Blue.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela sociedade moderna e, dentro desse contexto o setor têxtil destaca-se por utilizar em seus processos grandes quantidades de água e corantes (KUNTZ, 2002).

Estes efluentes gerados pelas indústrias têxteis se lançados nos corpos hídricos, reduzem a penetração de luz solar prejudicando os processos de fotossíntese. Além disso, corantes têm sido apontados como substancias potencialmente tóxicas (CARDOSO, 2012).

Dentre os corantes sintéticos, o azul de metileno é utilizado em uma variedade de aplicações. Ele é um corante catiônico e devido a sua forte adsorção em suportes sólidos, serve como composto modelo para estudo de remoção de corantes e contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Diversos processos são utilizados para o tratamento de efluentes industriais e dentre eles a adsorção destaca-se por ser uma alternativa de baixo custo e fácil aplicabilidade quando comparado com os outros métodos de mesma eficiência (DALLAGO, 2005). A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície que consiste na transferência de um

componente em uma fase gasosa ou líquida para a superfície de uma fase sólida (ANDIA, 2009).

O carvão ativado é o adsorvente mais comercializado no mundo e devido ao seu alto custo e a dificuldade de regeneração tem-se a busca por fontes mais baratas e igualmente eficazes. Os resíduos vegetais mostram-se promissores neste sentido (MENDES e FREITAS, 2016).

De acordo com CARVALHO (1994), o angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) possui grande abrangência geográfica, amplamente disposta no solo brasileiro. Sua madeira é muito utilizada para construção civil e naval e sua casca possui grandes quantidades de taninos que são muito utilizados por curtumes (DIAS, 2011). Esta espécie florestal apresenta um rápido crescimento e elevada produção de frutos, gerando grandes quantidades de resíduos secos e sem valor comercial, que podem ser empregados em processos adsorventes.

Em vista disso, o presente trabalho objetiva estudar a adsorção do corante azul de metileno pelos resíduos da casca do fruto de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) *in natura* e tratado quimicamente com NaOH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se resíduos da casca do fruto de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan), moídos em moinho de facas, coletados na cidade de Bagé/RS como material adsorvente. Os resíduos da vagem *in natura* e moída, podem ser observados em (1A) e (1B), respectivamente.

Figura 1: Cascas dos frutos de angico-vermelho *in natura* (1A) e moído (1B)



Fonte: Autores, 2018.

Para os ensaios de adsorção, foi utilizada uma solução sintética de corante azul de metileno para simular um efluente têxtil. Para o tratamento químico da amostra foi utilizado NaOH (20% m/v).

Foram realizados dois experimentos, sendo o primeiro utilizando as amostras *in natura* (EXP1) e segundo utilizando as amostras tratadas quimicamente com NaOH (EXP2) em que as vagens de angico vermelho foram submetidas a um tratamento químico com NaOH com razão 2:1 em massa onde permaneceu durante 24 h a temperatura ambiente. A amostra tratada foi seca em estufa a 105°C durante 24 h.

Para a cinética de adsorção no EXP1 foram utilizadas 8 amostras contendo 1 g de material com 50 mL de solução de azul de metileno a 150 mg L⁻¹. As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora a 150 rpm por 5, 10, 25, 50, 80, 100, 120 e 180 min e centrifugadas durante 15 min a 3000 rpm. A concentração remanescente de corante na solução foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Já para o EXP2, utilizou-se 0,5 g de material e 25 mL de solução com concentração de 150 mg L⁻¹. As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora a 150 rpm durante 2, 5, 10, 30, 45, 60, 75 e 90 min e em seguida foram centrifugadas durante 20 min a 3000 rpm. A concentração final de corante na solução foi obtida utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). A partir da curva de calibração para o azul de metileno, obtida previamente, calculou-se a concentração remanescente do corante na solução após o processo de adsorção para cada amostra. Foram

realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, descritos pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

sendo t o tempo (min), q_t a quantidade de corante adsorvido em certo instante de tempo em mg g^{-1} , q_e é a capacidade de adsorção expressa em mg g^{-1} , k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_{dif} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) são constantes de velocidades dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. A constante C (mg g^{-1}) está relacionada com a resistência a difusão.

Nos ensaios de isoterma para o EXP1 foram utilizadas 8 amostras nas quais variou-se a quantidade de massa de material variando na faixa de 0,2 a 1,6 g de resíduos de angico-vermelho e 50 mL de solução de azul de metileno com concentração de 150 mg L^{-1} . As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora até que atingisse o equilíbrio e então centrifugadas por 15 min a 3000 rpm. Para a obtenção da concentração remanescente de azul de metileno na solução foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Para o EXP2 utilizou-se 8 amostras nas quais a concentração da solução de azul de metileno foi variada na faixa de 25 a 150 mg L^{-1} . As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora até atingir o equilíbrio e centrifugadas por 20 min a 3000 rpm. A concentração final de corante na solução foi determinada através de um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Ajustaram-se aos dados experimentais os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, descritos pelas equações 4, 5 e 6,

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{max} k_s C_e^{1/n_s}}{1 + k_s C_e^{1/n_s}} \quad (6)$$

sendo q_{max} a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} , k_L (L mg^{-1}), k_F (mg g^{-1}) e k_S ($[\text{mg L}^{-1}]^{-1/n}$) são constantes de ajuste dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente. Os parâmetros C_e e n são adimensionais.

Para a verificação da qualidade dos ajustes dos modelos cinéticos e dos modelos de isothermas foram realizadas as análises estatísticas do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P_p) e qui-quadrado (X^2), sendo essas duas últimas representadas por (7) e (8).

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (7)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (8)$$

Em (7) e (8) q_{exp} é a capacidade de adsorção experimental, q_{pred} é a capacidade de adsorção predito no modelo, nn é o número de observações experimentais e NN é o número de parâmetros de ajuste. Realizou-se ainda a análise de variância dos modelos ajustados através da tabela ANOVA com graus de liberdade de 95% de confiança.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Tabelas 1 e 2 pode-se observar os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos aos dados obtidos dos EXP1 e EXP2.

Tabela 1: Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais com as amostras *in natura* (EXP1)

	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 7,370$ $k_1 = 14,372$	$q_e = 7,440$ $k_2 = 0,736$	$k_{dif} = 0,358$ $c = 4,223$
R^2	0,998	0,999	0,342
X^2	0,007	0,0005	3,979

P_p (%)	0,814	0,238	13,444
MQ_R/MQ_r	13100	193512	8,315
$F(R_r)$	4,490	4,490	4,490
MQ_{faj}/MQ_{ep}	20,628	0,200	11819
$F(faj, ep)$	3,290	3,290	3,290

Fonte: Autores, 2018.

Tabela 2: Ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais com as amostras tratadas com NaOH (EXP2)

	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 7,409$ $k_1 = 1,613$	$q_e = 7,448$ $k_2 = 1,425$	$k_{dif} = 0,416$ $C = 4,476$
R^2	0,999	0,999	0,333
X^2	0,002	0,0001	1,528
P_p (%)	0,402	0,118	12,506
MQ_R/MQ_r	45632	622195	7,995
$F(R, r)$	4,490	4,490	4,490
MQ_{faj}/MQ_{ep}	38,643	1,644	75962
$F(faj, ep)$	3,290	3,290	3,290

Fonte: Autores, 2018.

A partir das Tabelas 1 e 2, nota-se que os modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem ajustaram-se satisfatoriamente em ambos os experimentos, visto que os coeficientes de correlação (R^2) foram próximos da unidade em ambos os casos. O X^2 e o P_p apresentaram valores baixos estando de acordo com Craesmeyer (2013), o qual diz que quanto menor for o valor apresentado por estes parâmetros, melhor é o ajuste.

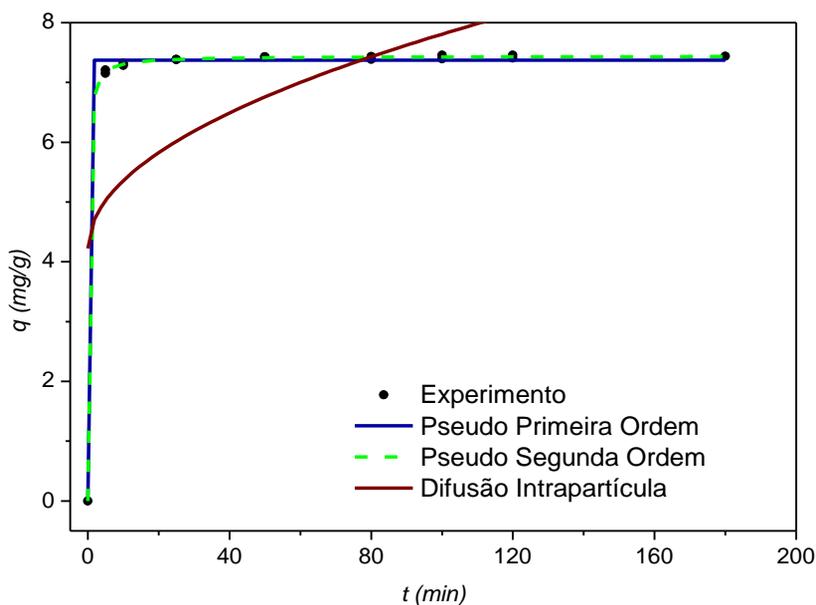
Dentre os dois modelos que melhor se ajustaram o de pseudo segunda ordem ajustou-se ligeiramente melhor em ambos os experimentos, pois apresentou resultados mais próximos das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente, cujos valores foram 7,45 mg g⁻¹ para EXP1 e 7,44 mg g⁻¹ para EXP2. Também observa-se os menores valores de X^2 e P_p para este modelo.

Comparando os experimentos, nota-se que a utilização de ambos os materiais resultou em valores semelhantes para a capacidade de adsorção. Porém a adsorção utilizando o material tratado com NaOH apresentou maior velocidade de adsorção, onde o mesmo entrou em equilíbrio próximo a 2 min.

Em relação as médias quadráticas devido a regressão e as média quadráticas devido aos resíduos (MQ_R/MQ_r), para ambos os experimentos, os valores obtidos foram consideravelmente maiores que o valor do teste F (R,r), em um nível de confiança de 95%, indicando que as regressões são estatisticamente significativas e os modelos se ajustam satisfatoriamente.

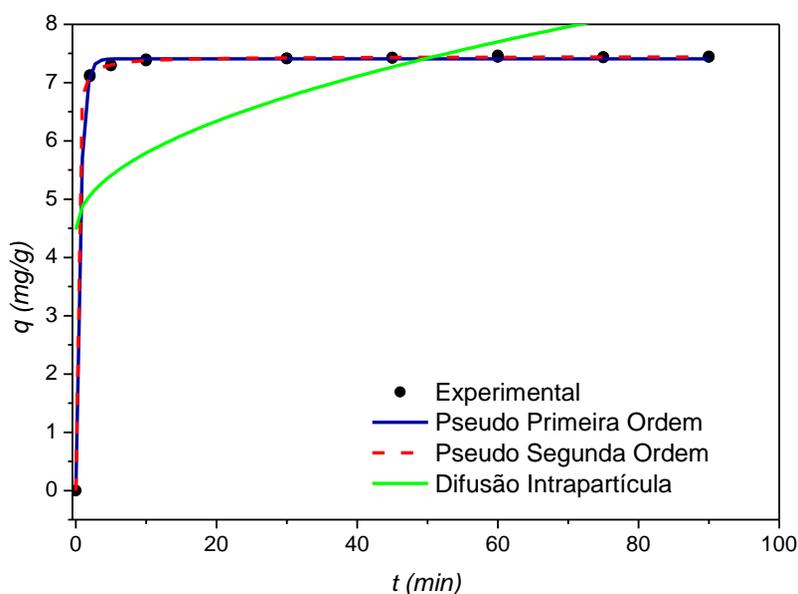
Nas Figuras 3 e 4 estão representadas as curvas de capacidade de adsorção em função tempo dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais dos EXP1 e EXP2, respectivamente.

Figura 2: Curva da capacidade de adsorção pelo tempo dos modelos cinéticos ajustados ao experimento 1.



Fonte: Autores, 2018.

Figura 3: Curva da capacidade de adsorção pelo tempo dos modelos cinéticos ajustados ao experimento 1.



Fonte: Autores, 2018.

O modelo de difusão intrapartícula não apresentou bom ajuste, o que se deve ao fato de que este modelo considera a difusão como processo predominante. A difusão é um processo lento de transferência de massa, o que não foi observado nos experimentos. A adsorção em ambos os experimentos aconteceu de forma rápida, entrando em equilíbrio em no máximo 5 min, demonstrando que a transferência de massa por convecção é dominante neste processo.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas aos EXP1 e EXP2.

Tabela 3: Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais com as amostras *in natura* (EXP1)

	Freundlich	Langmuir	Sips
<i>Parâmetros</i>	$k_F = 4,358$ $n = 2,606$	$q_{max} = 16,640$ $k_L = 0,328$	$q_{max} = 17,796$ $n_s = 1,141$ $k_s = 0,308$
R^2	0,943	0,977	0,979
χ^2	1,068	0,431	0,420
Pp (%)	17,323	12,035	11,476

MQ_R/MQ_r	235,842	605,092	310,433
$F(R,r)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	161	62	66
$F(faj, ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018.

Tabela 4: Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais com as amostras tratadas quimicamente com NaOH (EXP2)

	Freundlich	Langmuir	Sips
<i>Parâmetros</i>	$k_F = 14,28$ $n = 1,63$	$q_{max} = 58,769$ $k_L = 0,320$	$q_{max} = 55,339$ $n_s = 0,960$ $k_s = 0,347$
R^2	0,990	0,976	0,973
χ^2	1,017	2,694	3,244
P_p (%)	5,158	9,727	9,275
MQ_R/MQ_r	1530	569	235
$F(Rr)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	2,214	1871	2514
$F(faj, ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018.

Como observado na Tabela 3, o modelo que melhor representa o EXP1 foi o de Sips. Este modelo apresentou o maior valor para o coeficiente de correlação, bem como os menores valores de P_p e χ^2 . O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Freundlich e o de Langmuir, deduzida para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, onde em concentrações baixas, a adsorção é reduzida a isoterma de Freundlich. Já em altas concentrações de adsorvato, este modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, como na isoterma de Langmuir (FOO e HAMEED, 2010). O parâmetro n representa o fator de heterogeneidade do modelo, variando entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo a 1, mais homogêneo é o sistema, de acordo com o modelo de Langmuir. Quando n apresenta um valor maior que 1, indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (PAPAGEORGIU *et al.*, 2006).

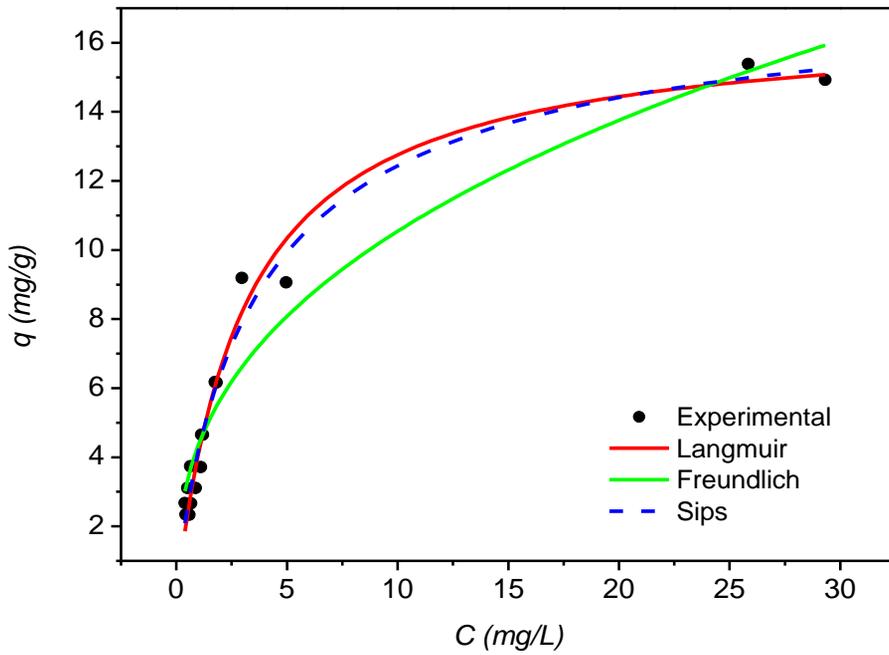
Já em relação ao EXP2, como pode-se observar na Tabela 4, o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, apresentando o maior coeficiente de correlação e os menores valores de P_p e X^2 . O modelo de Freundlich é utilizado quando há a existência de uma estrutura multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (SHINZATO *et al.*, 2009). Neste modelo o parâmetro k_F corresponde a constante de ajuste do modelo. O parâmetro n corresponde a constante de intensidade de adsorção, indicando que o processo é favorável quando o valor se encontra entre 1 e 10.

Em relação as médias quadráticas devido a regressão e as média quadráticas devido aos resíduos (MQ_R/MQ_r), para ambos os experimentos, os valores obtidos foram consideravelmente maior que o valor do teste F (R,r), em um nível de confiança de 95%, indicando que as regressões são estatisticamente significativas e os modelos se ajustam satisfatoriamente.

Considerando a capacidade máxima de adsorção, observa-se que a amostra tratada com NaOH apresenta valores aproximadamente 3 vezes maiores quando comparados com a amostra *in natura*. Este comportamento pode ser explicado devido ao possível aumento da área superficial e porosidade da amostra tratada, visto que o NaOH é responsável pela degradação de alguns componentes como hemicelulose e lignina, o que afeta na morfologia da superfície do material. Os valores de q_{max} obtidos foram próximos ao encontrado por Ferrero (2007) para a adsorção de azul de metileno utilizando serragem de noqueira, que foi 59,17 mg g⁻¹. Han *et al* (2009) obteve 60,66 mg g⁻¹ utilizando palha de trigo como material adsorvente.

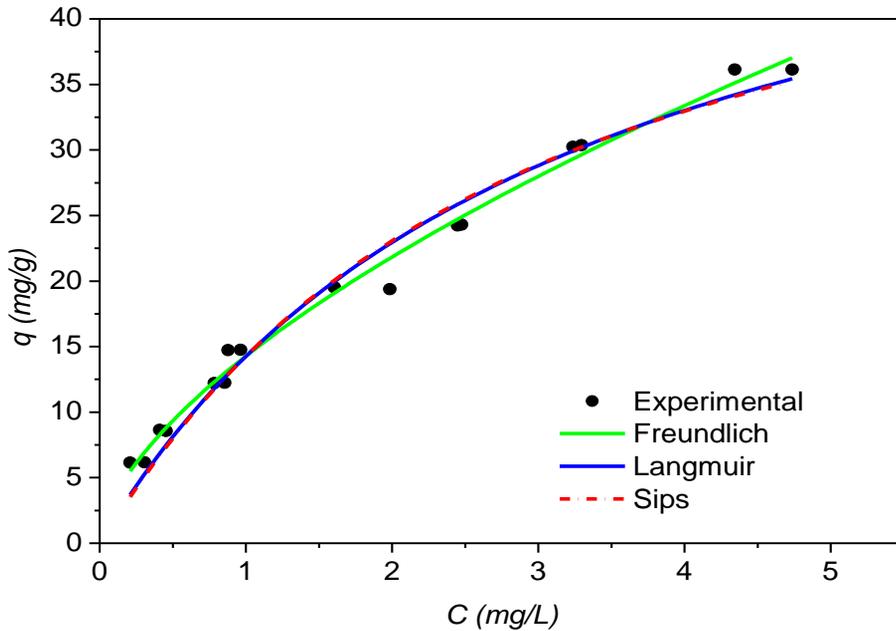
Nas Figuras 6 e 7 são apresentadas as curvas de capacidade de adsorção pela concentração remanescente dos EXP1 e EXP2, respectivamente.

Figura 4: Curva da capacidade de adsorção pela concentração dos modelos ajustados ao experimento 1.



Fonte: Autores, 2018.

Figura 5: Curva da capacidade de adsorção pela concentração dos modelos ajustados ao experimento 2.



Fonte: Autores, 2018.

Nas Figuras 6 e 7 pode-se observar que as isotermas apresentam comportamento convexo, indicando que o processo é favorável para ambos

os experimentos. De acordo com MCCABE *et al.* (1993), isotermas convexas são favoráveis devido ao fato de adsorver grandes quantidades com baixas concentrações de soluto no fluido.

4. CONCLUSÃO

Ambos os experimentos apresentaram bons resultados e adsorveram com eficiência satisfatória o corante das soluções.

O modelo cinético que melhor descreveu tanto o experimento conduzido com as amostras *in natura* quanto o conduzido com as amostras tratadas com NaOH foi o de pseudo segunda ordem, apresentando bons resultados estatísticos e as capacidades de adsorção mais próximas dos valores obtidos experimentalmente.

O modelo de isoterma que melhor representou o EXP1 foi o de Sips, enquanto para o EXP2 o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste.

Dentre as duas amostras estudadas a tratada com NaOH foi mais eficiente na remoção do corante. Comprovada pelos resultados estatísticos e capacidade máxima de adsorção obtida.

REFERÊNCIAS

ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2009.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos.** Tese (Doutorando em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira.** Colombo: EMBRAPA – CNPF; Brasília: EMBRAPA – SPI, 1994. 640p.

CRAESMEYER, G. R. (2013) **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, SP.

DALLAGO, R. M. *et al.* **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** Revista Química Nova, vol 28, nº3. São Paulo, SP, 2005.

DIAS, P. C. (2011). **Propagação vegetativa de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) por estaquia e miniestaquia.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, MG.

FERRERO, F. **Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust.** Journal of Hazardous Materials, v. 142, p. 144–152, 2007.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** Chemical Engineering Journal, pg 2-10, 2010.

HAN, R.; WU, Y.; ZHANG, L.; GAO, C.; MA, J.; MA, X. **Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 54, n. 12, p.3229-3234, 2009.

KUNTZ, A. *et al.* **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Revista Química Nova, Vol. 25, N°1, pg 78-82. São Paulo, SP, 2002.

MCCABE, W. L. *et al.* **Unit Operations of Chemical Engineering.** Fifth edition, New York: McGraw – Hill International, 1993.

MENDES, M. F.; FREITAS, S. S. **Estudo de Materiais Vegetais como Adsorventes para a Remoção dos Agrotóxicos Trifluralina, Clorpirifós e α -Endossulfam de Solução Aquosa,** p. 57 -70. In: NEVES, A. F. *et al.* Estudos Interdisciplinares em Ciências Exatas e da Terra. São Paulo: Blucher, 2016.

OLIVEIRA, S. P. *et al.* **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** Revista Cerâmica. Vol. 59, 2013.

PAPAGEORGIU, S. K. *et al.* **Heavy metal sorption by calcium alginate bead from *Laminaria digitate*.** Journal of Hazardous Materials, pg 1765-1772, 2006.

SHINZATO, M. C. *et al.* **Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná.** Revista Química Nova, Vol. 32, N°8, pg 1989-1994, 2009.