



Estudo da adsorção de íons prata em zeólita clinoptilolita

Patricia Hubner¹, Nicoly Donati¹, Luci Kelin de Menezes Quines¹, Isabel Cristina Tessaro¹, Nilson Romeu Marcilio¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (phubner@enq.ufrgs.br,
nicolydonati@gmail.com, kelinquines@yahoo.com.br, isabel@enq.ufrgs.br,
nilson@enq.ufrgs.br)

Resumo

Neste trabalho realizou-se a adsorção de íons prata na zeólita comercial clinoptilolita. Avaliou-se a influência da temperatura, tempo de contato e concentração da solução de AgNO₃ na adsorção desses íons na zeólita. Pelos resultados de fluorescência de raios X, foi possível constatar que a clinoptilolita tem potencial para ser utilizada como material adsorvente. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier mostraram que não há diferenças expressivas na estrutura da zeólita antes e após a adsorção de íons Ag⁺. Os ensaios de adsorção de íons prata demonstraram que a clinoptilolita, com capacidade de troca catiônica de 1,42 mEq NH₄⁺ g⁻¹, pode ser utilizada como adsorvente de íons de prata, pois foram atingidos percentuais elevados de remoção desse íon (92 %). A melhor condição de remoção foi alcançada quando utilizada a menor concentração da solução de AgNO₃, na menor temperatura e menor tempo de contato. Dessa forma, conclui-se que a zeólita clinoptilolita apresenta características que demonstram seu potencial para ser utilizada como adsorvente de íons metálicos de soluções e, possivelmente, de efluentes.

Palavras-chave: Adsorção de íons prata. Zeólita clinoptilolita. Tratamento de efluentes.

Área Temática: Águas Residuárias.

Silver adsorption study in clinoptilolite zeolite

Abstract

In this work it was done the silver ions adsorption in the commercial clinoptilolite zeolite. It was evaluated the influence of temperature, contact time and AgNO₃ solution concentration in the silver ions adsorption in the zeolite. By the X-ray fluorescence results, it is possible to see that this zeolite may be used as an adsorbent material. Scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy results show that there are no expressive differences in the zeolite structure before and after the Ag⁺ adsorption. Silver ions adsorption assays show that clinoptilolite zeolite, with cationic exchange capacity of 1.42 mEq NH₄⁺ g⁻¹, may be used as silver ions adsorbent, because it was hit higher removal percentage (92 %) for this ion. The best removal condition was reached with the smaller concentration of AgNO₃ solution, at the smaller temperature and the smaller contact time. In this way, concludes that clinoptilolite zeolite presents characteristics that demonstrate its potential to be used as adsorbent of metallic ions from solutions and, maybe, from wastewater.

Key words: Silver ions adsorption. Clinoptilolite zeolite. Wastewater treatment.

Theme Area: Wastewater.



1 Introdução

A contaminação de corpos hídricos com metais pesados é um problema ambiental mundial. Esta questão é agravada pela rápida industrialização e desenvolvimento econômico, que acarretam uma inserção contínua de metais pesados no meio ambiente através do descarte inadequado de águas residuais industriais. Uma das principais preocupações que envolvem a contaminação por metais pesados é o fato de que estes não são biodegradáveis e, por isso, tendem a se acumular no solo e em organismos vivos. Notadamente, quando a concentração de prata no corpo humano atinge níveis tóxicos, podem ocorrer diversas doenças e distúrbios (JEON, 2015; MOMODU; ANYAKORA, 2010).

Devido a algumas propriedades de interesse, tais como ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica e elétrica e propriedades antimicrobianas, a prata é um metal largamente utilizado em diversos segmentos da indústria, incluindo galvanoplastia e fotografia, entre outros. Desta forma, o elevado consumo de prata resulta no seu descarte no meio ambiente, o que representa um risco para os organismos terrestres e aquáticos, devido à sua toxicidade. Frente a isso, há uma constante preocupação em remover adequadamente a prata dos efluentes antes do seu descarte (AKGÜL et al., 2006; JEON, 2015).

Alguns métodos para tratamento de efluentes vêm sendo largamente explorados, como a precipitação química ou eletroquímica, tratamentos com troca-iônica e separação por membranas. Contudo, essas técnicas podem apresentar problemas relacionados à disposição dos resíduos e costumam ser onerosas (CARDOSO et al., 2004; LAI; LIN, 2003). Como alternativa, outras técnicas de tratamento, dentre elas a adsorção, têm recebido grande atenção. A adsorção apresenta algumas vantagens, como alta eficiência, facilidade de operação e facilidade de recuperação e/ou reutilização do adsorvente. Há ainda a possibilidade de utilização de diferentes tipos de materiais como adsorventes, dos quais destacam-se as zeólitas (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003; ARGUN, 2008).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, constituídas principalmente de alumina e sílica. A substituição de um íon Si^{4+} por um íon Al^{3+} na estrutura zeolítica produz uma carga negativa. Esta carga pode ser balanceada por um cátion permutável, geralmente sódio, potássio ou cálcio que pode ser substituído por cátions extraestruturais, tais como chumbo, cádmio, zinco e magnésio, por exemplo. A estrutura das zeólitas é composta por uma rede de canais interconectados que formam cavidades internas, chamadas de poros, capazes de reter íons, conferindo à esses materiais elevada capacidade de troca iônica e de adsorção e seletividade para vários cátions metálicos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; LUZ, 1995; VACA MIER et al., 2001; ZAMZOW, 2012). O processo de adsorção com zeólitas naturais é um método bastante atrativo para a remoção de compostos poluentes de águas residuárias, devido ao potencial poluidor deste tipo de efluente, à grande disponibilidade e ao baixo custo destes minerais. Além disso, as zeólitas podem ser utilizadas diversas vezes e, após sua utilização, podem ser legalmente descartadas ou regeneradas (ARMBRUSTER, 2001; BRECK, 1984). Assim, a clinoptilolita é uma zeólita natural abundante que ocorre em vastos depósitos originários, principalmente, de rochas vulcânicas, sendo abundantemente disponível e podendo ser utilizada para o tratamento de efluentes por adsorção.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da remoção de íons prata pelo processo de adsorção utilizando a zeólita comercial clinoptilolita como adsorvente. Além disso, a influência de diferentes concentrações de Ag^+ em solução, da temperatura de ensaio e do tempo de contato entre a zeólita e a solução foram investigados.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

2 Metodologia

2.1 Análise química elementar

A análise química elementar da zeólita clinoptilolita (Celta Brasil, BR) foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X XRF-1800 (Shimadzu Corp., JP). As amostras foram prensadas utilizando-se pastilhas metálicas com ácido bórico (relação massa de amostra:massa de ácido bórico de 1:3).

2.2 Análise química estrutural

A zeólita clinoptilolita foi caracterizada através do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) em espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho médio por transformada de Fourier MIR-FTIR Frontier (Perkin Elmer, US).

2.3 Morfologia

A avaliação morfológica da zeólita clinoptilolita foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss, DE) com ampliação de 500 e 5000 vezes. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro.

2.4 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita clinoptilolita foi avaliada a partir do método de simples troca, no qual os íons K^+ e Na^+ da estrutura zeolítica são trocados com os íons NH_4^+ da solução de acetato de amônio. Para a realização desta análise, foi preparada uma solução com 0,1 mol L^{-1} de íon amônio em água ultrapura, em seguida, foram pesados 0,5 g de amostra sólida e adicionou-se 50 mL da solução. A mistura foi agitada por 24 horas em agitador tipo Wagner, em seguida, a suspensão foi filtrada e o líquido analisado por cromatografia iônica em cromatógrafo de íon modular (Metrohm, CH).

Após o ensaio, a CTC foi calculada conforme a Equação 1.

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m \cdot MM} \quad (1)$$

onde C_i é a concentração inicial da solução de NH_4^+ ($g L^{-1}$), C_f é a concentração final da solução de NH_4^+ ($g L^{-1}$), V é o volume da solução (L), m é a massa de sólido (g) e MM é a massa molar do NH_4^+ ($g mol^{-1}$).

2.5 Experimentos de adsorção

Visando a realização de um estudo comparativo da remoção de íons prata de soluções de nitrato de prata em diferentes condições de ensaio, foram preparadas três soluções de $AgNO_3$ (Plat-Lab, BR) nas concentrações de 2000, 3000 e 4000 $mg L^{-1}$ e o pH dessas soluções foi ajustado para 4 com solução de ácido nítrico 0,1 mol L^{-1} e auxílio do pHmetro Kasvi K39-2014B (Kasvi, BR) (AKGÜL et al., 2006).

Os experimentos de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25 e 40 °C. Em quatro (4) gramas de amostra adicionou-se 50 mL da solução de $AgNO_3$. Os erlenmeyers foram colocados em agitador tipo shaker CT-712 RN (Cientec, BR) e permaneceram sob agitação a 150 RPM por no máximo 1 hora, sendo retiradas amostras a cada 15 minutos.

Depois de transcorrido cada tempo de contato entre a zeólita e a solução, a suspensão foi filtrada sob vácuo em microfiltro de fibra de vidro Macherey-Nagel GF-6 (Macherey-



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

Nagel, DE). O material sólido, juntamente com o filtro, foi colocado em estufa DeLeo DL-SE-X (DeLeo Equipamentos Laboratoriais, BR) para secagem a 80 °C, enquanto o líquido remanescente foi recolhido para análise de espectrometria de absorção atômica com chama (Flame Atomic Absorption Spectroscopy – FAAS) em espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 200 (Perkin Elmer, US). Após a secagem, o material sólido foi analisado novamente por MEV e FTIR, a fim de verificar e comparar a morfologia e estrutura química das amostras antes e após a impregnação com prata.

Com base nos resultados do ensaio de FAAS, foi possível calcular o percentual de remoção de íons prata da solução, conforme a Equação 2.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

onde C_i é a concentração inicial de Ag^+ na solução (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final de Ag^+ na solução (mg L^{-1}).

3 Resultados e discussão

3.1 Análise química elementar

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da composição química da zeólita clinoptilolita, obtida pelo ensaio de fluorescência de raios X.

Tabela 1– Composição química, perda ao fogo e relação Si/Al da zeólita clinoptilolita obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X.

Componentes	Teor (%)
Óxido de silício (SiO_2)	70,76
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	9,60
Óxido de potássio (K_2O)	3,60
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	2,08
Óxido de cálcio (CaO)	3,18
Óxido de titânio (TiO_2)	0,19
Óxido de sódio (Na_2O)	0,18
Óxido de bário (BaO)	0,13
Óxido de magnésio (MgO)	0,39
Óxido de zircônio (ZrO_2)	0,01
Óxido de estrôncio (SrO)	0,05
Óxido de manganês (MnO)	0,04
Óxido de rubídio (Rb_2O)	0,02
Perda ao fogo (1000 °C)	9,77
Relação Si/Al	6,51

Pela análise da Tabela 1, observa-se que os óxidos de silício e de alumínio são os componentes majoritários, o que justifica o seu uso como material adsorvente. Isto porque, a capacidade de troca catiônica das zeólitas se deve principalmente ao desequilíbrio de cargas provocado pelos íons Al^{3+} e Si^{4+} , que faz com que um cátion extraestrutural seja atraído de forma a manter a neutralidade da molécula (LUZ, 1995).

Verificou-se que a quantidade de óxido de silício presente na composição da zeólita clinoptilolita é consideravelmente maior do que a quantidade de óxido de alumínio, isso faz com que a relação Si/Al desta zeólita seja alta. De acordo com Chairman et al. (1997), a clinoptilolita pode ser diferenciada de outros minerais pela sua relação Si/Al que normalmente é maior ou igual a 4, confirmado o resultado encontrado.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

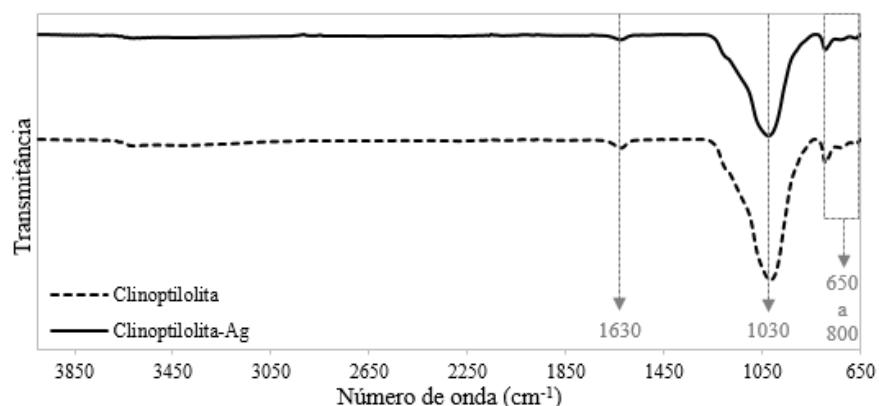
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

O percentual de perda ao fogo do material está relacionado às moléculas de água e às hidroxilos incorporadas na estrutura. Também pode estar associado ao elevado teor de sílica livre e à quantidade de matéria orgânica presente no material (FERRET, 2004). O percentual de perda ao fogo obtido para a zeólita clinoptilolita foi maior do que o valor teórico de perda ao fogo para esta zeólita (7,63 %), indicando que seu teor de matéria volátil e/ou água é maior do que o esperado (CALABRIA, 2016).

3.2 Análise química estrutural

Na Figura 1 estão apresentados os espectros de FTIR obtidos para a zeólita clinoptilolita antes e após a adsorção de íons prata na estrutura zeolítica. Observa-se que os picos permaneceram posicionados nos mesmos números de onda antes e após a adsorção de Ag^+ pela zeólita, o que indica que não ocorreram modificações nas bandas vibracionais decorrentes da presença de íons prata na zeólita (RIVERA-GARZA et al., 2000). Contudo, observa-se que ocorreu uma redução na intensidade dos picos de FTIR da clinoptilolita- Ag , quando comparados aos picos da clinoptilolita. Acredita-se que isso pode ser decorrente da incorporação dos íons Ag^+ na estrutura da zeólita, visto que a presença desses íons possivelmente dificulta as vibrações das ligações externas, que se devem, por sua vez, à topologia e ao modo como a estrutura da zeólita é arranjada (DOULA, 2007).

Figura 1 - Espectro de FTIR para a zeólita clinoptilolita e para a clinoptilolita- Ag .



O pico observado em 1630 cm^{-1} está relacionado à vibração de flexão das moléculas de água presentes na zeólita. Além disso, observa-se que o pico de maior intensidade ocorre em aproximadamente 1030 cm^{-1} e é atribuído à vibração de alongamento das ligações assimétricas externas entre os tetraedros TO_4 da estrutura zeolítica. Ainda, os picos perceptíveis entre 650 e 800 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de alongamento simétrico da ligação externa do tetraedro e às vibrações de estiramento e curvatura dos anéis da molécula (RIVERA-GARZA et al., 2000).

3.3 Morfologia

Na Figura 2 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV e as fotografias da zeólita clinoptilolita, antes da adsorção de prata e após o maior tempo de contato entre a zeólita e a solução de AgNO_3 . A zeólita clinoptilolita apresenta uma superfície irregular rugosa (Figura 2 (a.1) e (a.2)), o que provavelmente proporciona uma elevada quantidade de fendas e cavidades, favorecendo o acesso dos íons aos sítios de troca iônica e, consequentemente, o uso desta zeólita como adsorvente (ZANIN, 2013). Após a adsorção de prata (Figura 2 (b.1) e (b.2)), observa-se uma pequena modificação no tamanho e formato das partículas da zeólita clinoptilolita, em relação às imagens obtidas antes da adsorção de íons prata. Resultados

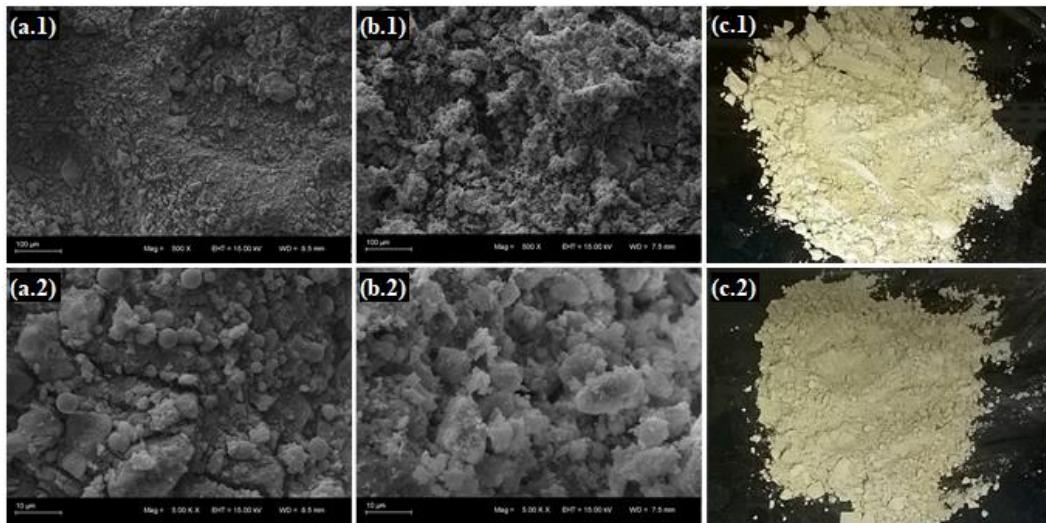


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

similares foram obtidos para as amostras com os outros tempos de adsorção e outras concentrações de solução avaliadas, devido a isso, optou-se por apresentar somente as imagens do maior tempo de contato para a solução de 2000 mg L⁻¹ de AgNO₃. Este mesmo comportamento também foi verificado nas fotografias apresentadas na Figura 2 (c.1) e (c.2), nas quais não é possível verificar diferenças na zeólita antes e após a adsorção dos íons prata.

Figura 2 – Micrografias de MEV da zeólita clinoptilolita: antes da adsorção de prata, com ampliação de (a.1) 500 x e (a.2) 5000 x e após a adsorção de prata, com ampliação de (b.1) 500 x e (b.2) 5000 x. Fotografias da zeólita clinoptilolita: antes da adsorção de prata (c.1) e após a adsorção de prata (c.2).



3.4 Capacidade de troca catiônica

Ribeiro e Rodrigues (2010) afirmam que quando a relação Si/Al da zeólita clinoptilolita se encontra entre 4,25 e 5,25, a CTC pode chegar a 2,6 mEq g⁻¹ em condições ideais, sendo que se a relação Si/Al for maior, o valor de CTC tende a aumentar. Neste trabalho, na análise de CTC da zeólita clinoptilolita foi encontrado o valor de 1,42 mEq NH₄⁺ g⁻¹. Na literatura são reportados diferentes valores para a capacidade de troca catiônica desta zeólita, que variam de 1,88 a 2,54 mEq NH₄⁺ g⁻¹ (MUMPTON, 1985; STYLIANOU et al., 2007). Essa diferença dos valores teóricos pode estar relacionada a presença de impurezas ou a variações na composição química da zeólita (BRECK, 1984).

3.5 Experimentos de adsorção

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de remoção de píons prata pela zeólita em função do tempo para diferentes concentrações de AgNO₃ na solução. Observa-se uma remoção acentuada dos íons prata da solução nos 15 minutos iniciais do experimento. Esse comportamento também foi verificado em trabalhos de outros autores para a mesma zeólita, sendo que esse fenômeno se intensifica pela interação entre as cargas negativas da estrutura da zeólita e a carga positiva do íon Ag (AKGÜL et al., 2006). Além disso, a rápida adsorção no período inicial, provavelmente ocorre devido ao desequilíbrio de cargas resultante da relação Si/Al da zeólita, que fornece grande quantidade de sítios disponíveis para adsorção. Ainda, pode-se afirmar que conforme aumenta o tempo de contato entre a zeólita e a solução, diminui a quantidade de sítios disponíveis, o que leva à redução da taxa de adsorção (ZEN, 2016).

Além disso, percebe-se que o percentual de remoção diminui à medida que aumenta a concentração da solução inicial. Isso pode ser devido à relação entre a massa de zeólita e a concentração de íons Ag⁺ disponíveis na solução, visto que para maiores concentrações da

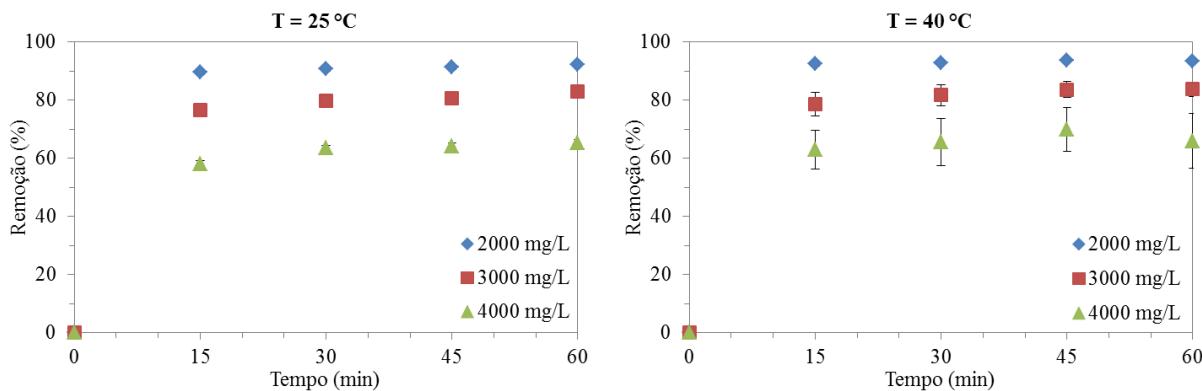


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

solução de AgNO_3 , haverá maior quantidade de íons prata para uma mesma quantidade de sítios de zeólita disponíveis.

Figura 3 – Percentual de remoção de Ag^+ das soluções de nitrato de prata em relação ao tempo de contato, para as diferentes concentrações iniciais da solução de AgNO_3 . (a) Ensaio realizado na temperatura de 25 °C e (b) ensaio realizado na temperatura de 40 °C.



Para todas as concentrações da solução de AgNO_3 e ambas as temperaturas avaliadas é atingido um valor estatisticamente constante de percentual de remoção após 15 minutos de contato. Neste tempo, para a temperatura de 25 °C, a remoção chegou a 91, 84 e 73 % da prata existente em solução para as concentrações de 2000, 3000 e 4000 mg L^{-1} , respectivamente, e para a temperatura de 40 °C esses percentuais foram de 92, 86 e 76 %. Sendo assim, percebe-se que a diferença entre os percentuais de remoção, para um mesmo tempo, não foi influenciada pelo aumento da temperatura e que, para todos os ensaios realizados, foi atingido um percentual elevado de remoção de íons prata da solução.

4 Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir, a partir da análise de FRX, que a zeólita clinoptilolita tem potencial para ser utilizada como material adsorvente. Os resultados obtidos pelas técnicas de MEV e FTIR permitiram verificar que não há diferenças expressivas na estrutura da zeólita antes e após a adsorção dos íons Ag^+ . O estudo de CTC mostrou que a zeólita clinoptilolita utilizada neste trabalho apresentou uma capacidade de troca catiônica de 1,42 mEq $\text{NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$. Os ensaios de adsorção de prata demonstraram que a clinoptilolita tem potencial para ser utilizada como adsorvente de íons desse metal, pois foram atingidos percentuais elevados de remoção de prata. Observou-se que a menor concentração da solução de AgNO_3 propicia uma melhor remoção de prata e para todas as concentrações da solução e ambas as temperaturas avaliadas é atingido um valor estatisticamente constante de percentual de remoção após 15 minutos de contato, não havendo influência da temperatura na remoção. Dessa forma, conclui-se que a zeólita clinoptilolita apresenta características que demonstram seu potencial para ser utilizada como adsorvente de íons metálicos de prata de soluções e, possivelmente, de efluentes.

Referências

- AKGÜL, M. et al. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 99–104, 2006.
- ÁLVAREZ-A YUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 587–595, 2008.

ARMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 13–27, 2001.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (EDS.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. Nova York: R.E. Krieger, 1984.

CALABRIA, G. **Laudo 16697**. Cotia: Celta Brasil. 2016.

CARDOSO, V. D. A. et al. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper(II) in alkaline and acid-layered titanates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 248, n. 1–3, p. 145–149, 2004.

CHAIRMAN, D. S. C. et al. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **The Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571–1606, 1997.

DOULA, M. K. Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 731–740, 2007.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

JEON, C. Adsorption behavior of silver ions from industrial wastewater onto immobilized crab shell beads. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 195–200, 2015.

LAI, C. L.; LIN, S. H. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1, p. 205–211, 2003.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MOMODU, M. A.; ANYAKORA, C. A. Heavy Metal Contamination of Ground Water: The Surulere Case Study. **Journal Environmental and Earth Sciences**, v. 2, n. 1, p. 39–43, 2010.

MUMPTON, F. A. **Using Zeolites in Agriculture**. Innovative Biological Technologies for Lesser Developed Countries. **Anais...Washington**: 1985

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 2–6, 2010.

RIVERA-GARZA, M. et al. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 3, p. 431–444, 2000.

STYLIANOU, M. A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 575–581, 2007.

VACA MIER, M. et al. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 373–378, 2001.

ZAMZOW, M. J. ET AL. Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. n. September, p. 37–41, 2012.

ZANIN, E. **Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em clinoptilolita**. Chapecó: Universidade Comunitária da Região de Chapecó, 2013.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.