

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS

Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar* e Amanda Cardoso Novaes

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524, 20550-013 Rio de Janeiro - RJ

Alcides Wagner Serpa Guarino

Departamento de Ciências Naturais, Escola de Ciências Biológicas, Universidade do Rio de Janeiro, Av. Pasteur, 458, 22290-240 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 27/11/01; aceito em 15/5/02

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTEWATERS BY ALUMINOSILICATE. This review had as aim the bibliography research for the use of aluminosilicates to remove heavy metals from wastewaters. Advanced studies based on parameters that have influence for removal of heavy metals as pH, metal concentration, effect of ligands and removal capacity of zeolites and clays, were reported. These studies demonstrate that aluminosilicates can be successfully used for the removal of heavy metals under the optimized conditions.

Keywords: aluminosilicates; heavy metal; wastewater.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano¹.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras.

A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo².

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em conseqüência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema³.

A intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, no ser vivo, são formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica

o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas⁴. Devido à alta permeabilidade da placenta, o feto também sofre todos os males da intoxicação por metais pesados¹.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biota⁵.

A interconversão entre essas diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação⁶.

Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação⁷⁻¹⁰.

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso, ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização¹.

Esse florescimento demasiado acarreta vários problemas ambientais, tais como deterioração do corpo receptor; odor pronunciado decorrente da decomposição anaeróbia; alteração de cor e de turbidez da água; redução do teor de oxigênio dissolvido; modificação da biota, bem como das condições de proliferação da mesma e da sobrevivência da fauna aquática superior; assoreamento de canais e de vias navegáveis podendo, até mesmo, levar a uma maior perda de água por evapotranspiração⁶.

O meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Assim, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de

*e-mail: mmarques@uerj.br

efluentes. Os valores máximos permitidos de metais pesados que podem estar em um determinado efluente foram estabelecidos, em 1986, pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)¹¹.

MÉTODOS UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional².

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química¹², osmose reversa¹², adsorção em carvão ativado² ou alumina¹³ e oxi-redução².

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Alguns exemplos desses métodos são: ultrafiltração¹²; remoção por biomassa de plantas aquáticas¹⁴; utilização de matéria orgânica morta²; emprego de microrganismos¹⁵; precipitação de metais por solos incinerados¹⁶; precipitação e flotação de sulfetos¹⁷ e resinas de troca-iônica¹².

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, os aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade^{3,13}.

ALUMINOSSILICATOS

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a (SiO₂). A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos. Os principais componentes deste grupo são as argilas e as zeólitas¹⁸.

Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na⁺, K⁺ ou Ca²⁺, que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução.

Zeólitas

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (daí o nome **penneiras moleculares**). Isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação.

Atualmente, quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As sintéticas, como por exemplo as zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5, são utilizadas como catalisadores devido à sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza^{19,20}. As zeólitas naturais são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, onde uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos. Como no Brasil as jazidas de zeólitas minerais sedimentares ainda não foram exploradas, estes tipos de materiais não estão disponíveis no mercado nacional¹⁰.

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. A estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura (Figura 1). Os elementos estruturais são os tetraedros de AlO₄ e SiO₄, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio comuns, originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO₄ são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. As cavidades são ocupadas por moléculas de água^{21,22}. Entre as zeólitas mais comuns estão as zeólitas A, X, e Y, mordenita, erionita, ZSM-5 e ZSM-11.

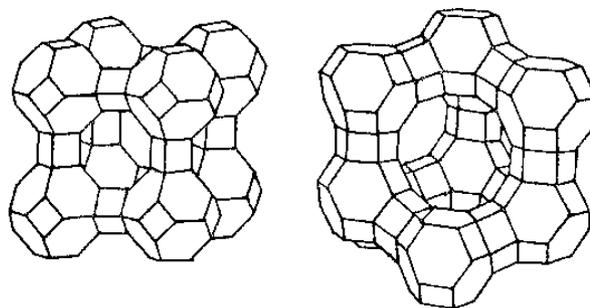
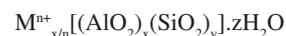


Figura 1. Exemplos de zeólitas

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa e permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Entretanto, a transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica.

A fórmula estrutural das zeólitas, expressa pela cela unitária cristalográfica, pode ser representada da seguinte forma:



onde n: carga do cátion passível de troca; Mⁿ⁺: íon dos grupos 1 ou 2 ou outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos; z: mols de água de hidratação.

Espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido mostraram que existem cinco estruturas Si(OAl)_n(OSi)_{4-n} distintas, sendo que n = 0-4 corresponde ao SiO₄ tetraédrico. Segundo a regra de Loewenstein, há uma alternância entre o Al e o Si nos sítios tetraédricos, ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e não existem ligações Al-O-Al¹⁶. A maioria das zeólitas sintéticas são homocatiônicas ou dicatiônicas. As zeólitas minerais, por outro lado, possuem uma composição bastante variável, devido à sua geração e alteração através da troca catiônica e/ou recristalização.

As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores²¹.

As técnicas utilizadas para a caracterização das zeólitas são: difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios-X, análise térmica, adsorção física de gases e ressonância magnética nuclear no estado sólido. Devido às limitações inerentes a cada uma des-

sas técnicas, faz-se necessário o uso de mais de um método, para se obter a caracterização da amostra³.

As zeólitas são classificadas, normalmente, em relação ao tamanho de seus poros (Tabela 1), que dependem do número de átomos de oxigênio presentes na abertura dos poros²³.

Tabela 1. Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros

Zeólita (poro)	Átomos de oxigênio	Diâmetro do Poro (Å)	Exemplos
extra grande	> 12	D > 9	VPI-5, MCM-9
grande	12	6 < D < 9	Y, β , Ω
médio	10	5 < D < 6	ZSM-5, ZSM-11
pequeno	8	3 < D < 5	A, Erionita

Em função da posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Por exemplo no caso da zeólita sintética A, se o cátion for potássio, o diâmetro efetivo do poro da zeólita será de aproximadamente 3Å e a zeólita correspondente conhecida comercialmente como zeólita 3A. No caso do sódio, onde o diâmetro é de 4Å, chama-se zeólita 4A e se for o cálcio, em que o diâmetro é de 5Å denomina-se zeólita 5A. A topologia da estrutura do aluminossilicato é idêntica nesses três casos, mas a diferenciação dos cátions de compensação altera efetivamente o tamanho do poro³.

Uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade. Os materiais adsorventes ou trocadores de íons naturais, normalmente empregados, são sólidos amorfos, possuindo uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variável, como por exemplo a alumina, o carvão ativo e a sílica gel, que possuem poros de diâmetros pequenos (20-30 Å) e grandes (500-1500 Å). Esta propriedade resulta em uma maior seletividade em relação ao tamanho da zeólita em comparação com outros materiais disponíveis comercialmente.

A densidade das zeólitas varia geralmente entre 1,9 e 2,4 g/cm³. A troca iônica com metais pesados acarreta um aumento na sua densidade, que depende principalmente da estrutura básica das zeólitas e da quantidade de espaços vazios. Além disso, as zeólitas geralmente caracterizam-se por apresentarem uma elevada estabilidade mecânica quando comparada aos outros materiais trocadores de íons. A diminuição da resistência mecânica nas zeólitas é caracterizada pela perda da cristalinidade, pelo decréscimo da capacidade de troca e pelo aumento da solubilidade, devido à quebra das ligações Si-O-Si e Si-O-Al da estrutura zeolítica, em meio fortemente ácido³. Ogura e colaboradores²⁴ submeteram uma zeólita ZSM-5 a tratamento com soluções de NaOH em diferentes temperaturas e por diversos intervalos de tempo. Numa solução 0,05 mol/L de NaOH, por exemplo, a remoção máxima de Si ocorreu após 300 min de tratamento, enquanto que o máximo de Al extraído ocorreu após 120 min, decrescendo em seguida.

Argilas

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas propriedades tecnológicas têm sido também muito estudadas²⁵. Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas,

produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais²⁶.

De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água²⁶.

Existe uma classificação internacional dos argilominerais, recomendada pela "Association International pour l'Étude des Argiles", com uma subdivisão para os argilominerais cristalinos, identificados experimentalmente por difração de raios-X²⁶. Essa subdivisão ocorre em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos com estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorskita, este último também chamado atapulgita. Dessa forma, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar.

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si⁴⁺ e Al³⁺, ocasionalmente Fe³⁺ e Fe²⁺, nos grupos tetraédricos e Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, ocasionalmente Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Li⁺, nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (formas trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas)²⁶.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas (Figura 2a-b); os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas (Figura 2c-d); essas camadas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente²⁷.

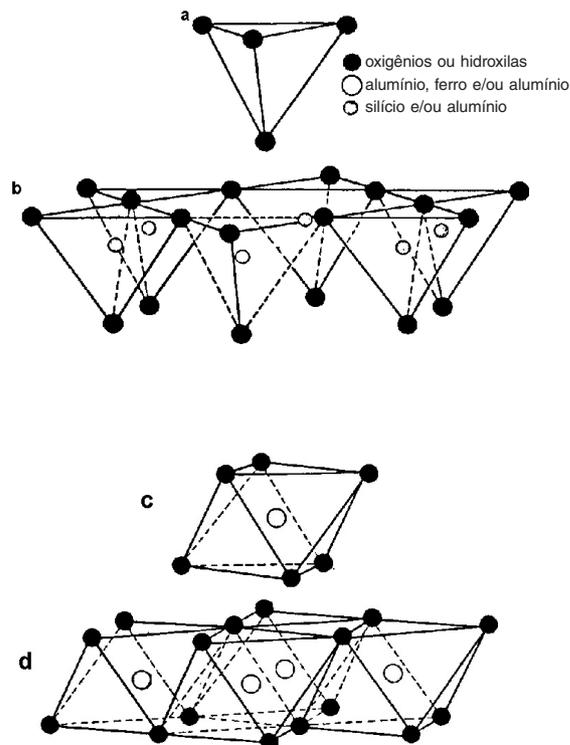
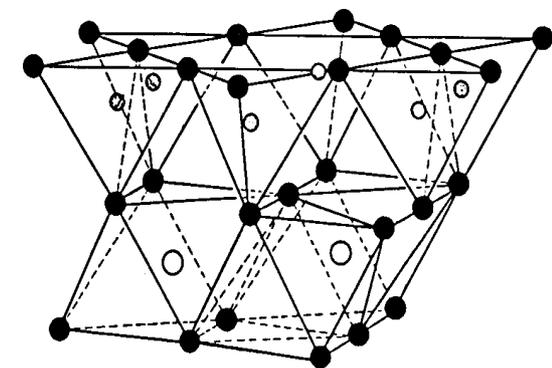
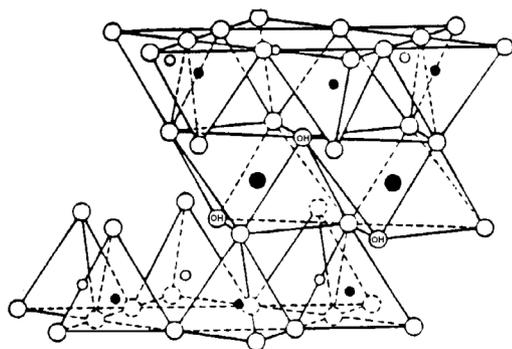


Figura 2. a: Grupo tetraédrico; b: lâmina tetraédrica; c: grupo octaédrico; d: lâmina octaédrica

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1²⁶. A Figura 3 mostra uma estrutura de um argilomineral pertencente à família 1:1 e 2:1.



(a)



(b)

Figura 3. Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais.

Técnicas como difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido²⁸ permitem a identificação e classificação dos diversos minerais. Atualmente, as argilas cristalinas são agrupadas em sete grupos sistemáticos, apresentados na Tabela 2. As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes, sendo por isso muito estudadas²⁷.

Os argilominerais do grupo 2:1 diferem entre si principalmente pelos cátions intercalados. Por exemplo, nas micas o cátion é o potássio, enquanto nas esmectitas existem diferentes cátions hidratados.

Não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila são: composição mineralógica; distribuição

Tabela 2. Classificação sistemática das argilas cristalinas²⁷

Arranjo das camadas e Grupo	Exemplos de espécies
2:1 Talco	talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2:1 Esmectita	hectorita: $E^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ montmorilonita: $E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Vermiculita	vermiculita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ vermiculita: $E^{+}_{0,86}(MgFe^{+2}, Fe^{+3}Al)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
2:1 Mica	lepidolita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ ilita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
1:1 Caulinita	caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

granulométrica das partículas; teor de eletrólitos, dos cátions trocáveis e dos sais solúveis, qualitativa e quantitativamente; natureza e teor dos componentes orgânicos; características texturais dos depósitos argilosos, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros.

As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e abertura de poros variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção de moléculas de diversos tamanhos. Existem relatos na literatura sobre um tratamento físico prévio em argilas naturais, visando o enriquecimento da amostra na fração argila, para um resultado mais efetivo na adsorção da solução intercalante²⁸.

O emprego de argilas intercaladas com soluções aquosas de cátions metálicos não é recente. Em 1940, intercalou-se uma bentonita americana com soluções de $FeCl_3$ e $NiCl_2$ visando a obtenção de um catalisador heterogêneo²⁹. Na catálise estão sendo usadas soluções intercalantes de diferentes cátions, como alumínio³⁰, gálio³¹, zircônio e háfnio³², ferro³³ para a modificação da estrutura de argilas, com o objetivo de se obter catalisadores mais ácidos e/ou mais estáveis termicamente.

Aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. Na literatura encontram-se diversos tipos de estudos com aluminossilicatos usados como adsorventes de metais pesados. Zeólitas naturais, como a clinoptilolita, utilizada para a retirada de chumbo, cádmio e cromo³⁴, terra diatomácea utilizada como adsorvente de íons chumbo³⁵, bentonita que age como adsorvente também de íons chumbo³⁶, kianita (Al_2SiO_5) usada para adsorver metais pesados de corpos d'água³⁷, argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais) empregada para retirar íons de cobre, zinco e níquel de esgoto³⁸, esmectitas naturais usadas como adsorventes de zinco e chumbo³⁹, montmorilonitas adsorvendo íons cobre⁴⁰ e íons cromo^{41,42} são alguns dos diversos exemplos do emprego destes materiais como adsorventes de metais pesados.

Para a otimização do processo de adsorção de metais pesados, é necessário determinar as condições limites do sistema. Os parâmetros mais importantes e que serão discutidos a seguir são: natureza e características do aluminossilicato; concentração e natureza do metal; presença ou não de aditivos, como eletrólitos e ligantes; pH e processo extrativo.

Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação⁴³. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação⁴⁴.

No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte seqüência: $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Para cátions bivalentes a seqüência é a seguinte: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. O íon K^+ , de diâmetro 2,66 Å, ajusta-se bem às cavidades do arranjo hexagonal dos átomos de oxigênio de 2,80 Å de diâmetro ficando, desta forma, fortemente preso no arranjo. Na illita, depois de sua secagem, o potássio fixa-se quase irreversivelmente, sendo este fato muito importante para a adubação de solos agrícolas²⁶.

Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da CTC do aluminossilicato, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais.

Vários métodos de medidas da CTC têm sido descritos na literatura, cada qual utilizando diferentes procedimentos⁴⁵⁻⁴⁹. Entretanto, o método mais utilizado para a determinação da CTC de aluminossilicatos envolve a saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior deslocamento deste íon pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio. A dosagem dos cátions deslocados, Na^+ ou K^+ , pelo NH_4^+ é medida por fotometria de chama^{28, 50-52}.

A Tabela 3 mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio²⁷.

A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercâmara, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a dife-

Tabela 3. Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio²⁷

Argila	CTC (meq/ 100g da argila)
Caulinita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Haloisita 4H ₂ O	10-40
Illita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-atapulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

rença de acidez desses argilominerais⁵³.

Em um estudo com uma sepiolita (silicato com estrutura fibrosa) para a adsorção de alguns metais pesados, Brigatti e colaboradores⁵⁴ encontraram que o aluminossilicato adsorve cobre, zinco, cádmio e chumbo, independentemente das interações entre os cátions, enquanto que a interação do argilomineral com o cobalto é menor na presença dos outros metais.

Área específica

A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea "sólido-fluido" depende diretamente da área específica do reagente sólido.

No caso dos aluminossilicatos, a área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-desorção na temperatura do N₂ líquido. Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado⁵⁵. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante⁵⁶.

Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química²¹. Além destes modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Este modelo é comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica⁵⁵.

A Tabela 4 apresenta os valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET²⁷.

Tabela 4. Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET²⁷

Aluminossilicato	Área específica (m ² /g)
Caulinita de elevada cristalinidade ^a	> 15
Caulinita de baixa cristalinidade ^a	> 50
bentonita ^b	74,5
Haloisita 2H ₂ O ^a	> 60
Illita ^a	50-100
Montmorilonita ^a	150-800
Mordenita ^c	340
Zeólita ^d	300-800

a: ref. 26; b: ref. 36; c: ref. 37; d: ref. 3

A estrutura tridimensional das argilas - em especial das esmectitas - é muito sensível à temperatura. A estrutura das esmectitas é lamelar e normalmente apresenta empilhamento ao longo do eixo normal ao plano das lamelas. Nos espaços que separam as lamelas umas das outras existem cátions trocáveis hidratados, cuja presença é necessária para o balanceamento elétrico global da estrutura, uma vez que as lamelas apresentam carga negativa. Os espaços existentes entre as lamelas individuais não estão todos preenchidos pelos cátions e suas águas de hidratação, de modo que existe uma porosidade que pode ser explorada.

A influência da área superficial na remoção de íons Cu^{2+} de soluções sintéticas foi reportada por Silva e colaboradores⁵⁷ utilizando duas argilas brasileiras, F-I e F-II, com áreas específicas distintas (114 e 218 m^2/g , respectivamente). Foi observado que a argila F-II, de maior área específica, removeu bem mais íons Cu^{2+} do que a argila F-I.

Granulometria

A granulometria é um método de classificação das partículas de uma amostra sólida pelos respectivos tamanhos. Como a granulometria é responsável por muitas propriedades dos argilominerais, a sua medida é de extrema importância para a caracterização desses materiais. O método mais usual de análise granulométrica é o peneiramento, que consiste na passagem do material sólido por uma série de peneiras padronizadas (*ASTM*), em ordem crescente de malha.

No caso das argilas, a análise granulométrica geralmente é feita pelo método da sedimentação. Este método baseia-se na lei de Stokes, que mede a velocidade com que uma esfera cai livremente sob a influência da gravidade, através de um meio viscoso³².

A influência do tamanho da partícula de zeólitas naturais foi estudada por muitos pesquisadores^{58,59}. Foi observado que, em um reator tipo batelada, o tamanho do grão zeolítico não afetou a taxa de remoção do cátion no equilíbrio, porém estas taxas foram significativamente afetadas para os tempos de contato iniciais.

Kurama e Kaya⁶⁰ trabalharam com uma zeólita do grupo da clinoptilolita, da Turquia, em sistema contínuo. Os autores testaram pequenas colunas de clinoptilolita comercial com diferentes granulometrias (0,850-2,0; 0,6-0,85 e 0,425-0,6 mm). Foi observado que as frações de menor tamanho não foram apropriadas, pois causaram uma alta resistência ao fluxo, devido ao aumento do empacotamento e diminuição da permeabilidade das partículas de clinoptilolita na coluna. Dessa forma, os autores concluíram que para um processo de extração contínuo deve ser necessário o uso de uma zeólita de tamanho intermediário entre 0,60 e 0,85 mm.

Processo extrativo

As operações de troca iônica podem ser conduzidas de forma contínua ou descontínua. No processo descontínuo, a operação é feita em um reator batelada, onde o extrator é agitado com a solução a ser tratada. O tempo de contato ideal deve ser determinado para cada tipo de sistema, material extrator e metal. Tem sido observado que a taxa de remoção é proporcional ao tempo de contato, até ser atingido o equilíbrio⁶¹.

El-Awady e Sami⁶² observaram que além do tempo de contato, a velocidade de agitação do meio reacional em um sistema batelada foi determinante para a otimização do processo de remoção de metais pesados pelo CKD, um subproduto não reaproveitável das fábricas de cimento portland, de natureza argilosa e de baixa granulometria. O processo de remoção atingiu um máximo de eficiência quando a velocidade de agitação foi igual a 150 rpm (Figura 4).

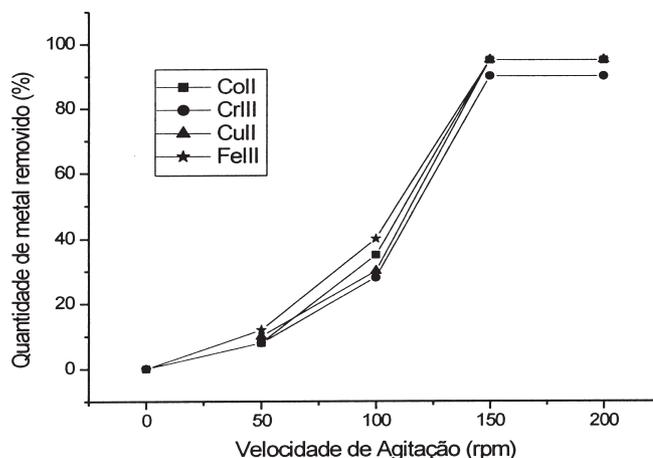


Figura 4. Influência da variação da velocidade de rotação (rpm) em um processo batelada de remoção de metais pesados pelo CKD

Em um processo contínuo, o extrator é colocado em uma coluna por onde se faz passar a solução contendo os metais pesados. Esta técnica pode ser considerada como o somatório de vários equilíbrios consecutivos, onde o extrator “novo”, posto em contato com a solução, é esgotado em cada estágio de equilíbrio, sendo a extensão de troca limitada pelo coeficiente de distribuição do soluto no meio³. Normalmente, este processo é o mais utilizado no tratamento de efluentes das indústrias, devido à necessidade de menor espaço físico, além disso, este método é mais eficiente quando comparado com o processo descontínuo⁵⁷.

Pré-tratamento

O pré-tratamento do aluminossilicato altera a sua densidade e CTC. Por exemplo, a zeólita na forma sódica apresenta uma maior CTC do que na forma cálcica. Isto se deve principalmente ao fato dos íons Ca^{2+} estarem fortemente fixados na estrutura da zeólita, em preferência aos íons Na^+ , provavelmente devido à posição específica do cálcio na estrutura, aliada ao seu elevado raio iônico em soluções aquosas, o que acarreta menor difusão deste cátion através dos poros da estrutura zeolítica²³.

Para deslocar íons cálcio e magnésio da matriz zeolítica é necessária uma exposição prolongada de um outro cátion em elevadas concentrações. Segundo estudos realizados por Semmens e Martin⁶³ e Zamzow e Murphy⁶⁴ foi observada a seguinte seqüência de seletividade para os cátions mais facilmente permutáveis: Na^+ , NH_4^+ > K^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} .

Adeleye e colaboradores⁶⁵ testaram a utilização de diferentes formas da caulinita e montmorilonita na remoção dos cátions metálicos Co^{2+} e Cr^{3+} , presentes em efluentes industriais em diferentes concentrações. As curvas de variação da capacidade de remoção do íon Cr^{3+} em função do pH estão apresentadas na Figura 5. Foi observado que a capacidade de remoção de Cr^{3+} pela caulinita ácida foi menos eficiente em pH ácido.

Rupp³ observou que a utilização da zeólita na forma sódica acarretou um aumento de aproximadamente 44% e 22%, respectivamente, para as capacidades de troca da zeólita mineral e sintética.

Concentração

A concentração do metal pesado no efluente é outro fator importante no processo extrativo dos aluminossilicatos. Vários resultados foram encontrados na literatura, observando-se que a eficiência do

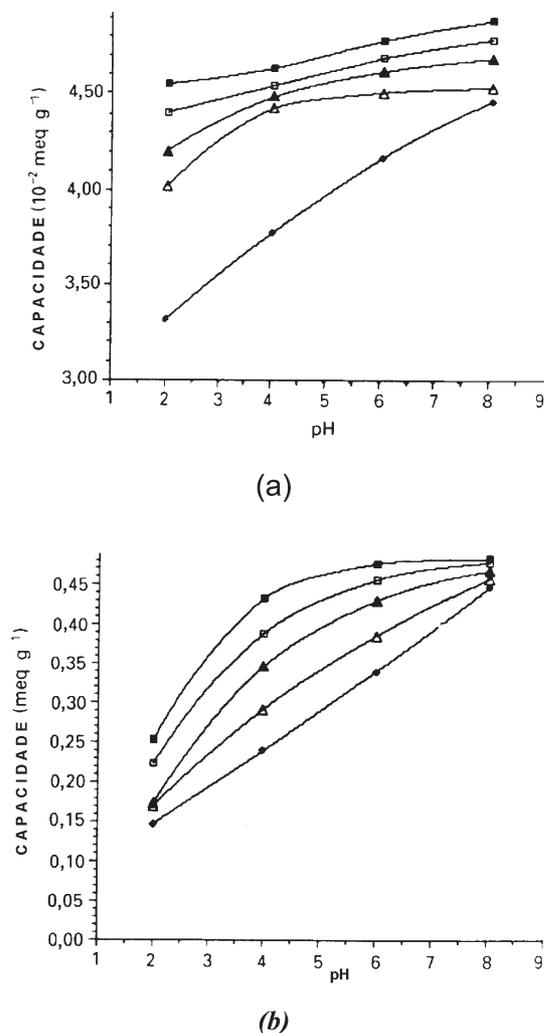


Figura 5. Capacidade de remoção de Cr^{3+} por diferentes argilas (\blacklozenge caulinita ácida; \triangle caulinita na forma sódica; \blacktriangle caulinita na forma cálcica; \bullet montmorilonita na forma sódica; \blacksquare montmorilonita na forma cálcica): concentração inicial de Cr^{3+} : (a) 20 ppm e (b) 200 ppm

processo diminuiu com o aumento da concentração do íon na solução^{6,10,66-68}.

Cerqueira⁴² estudou a influência da concentração do Cr^{3+} no processo de sorção de uma argila brasileira. A eficiência de remoção foi determinada em função da diferença entre as concentrações inicial e final do íon Cr^{3+} , dividida pela concentração inicial e expressa em porcentagem. Os resultados obtidos mostraram que a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração do íon Cr^{3+} , apesar do aumento da capacidade de troca.

Esse resultado foi análogo ao obtido por Silva e colaboradores⁵⁷ e Rupp³. Os resultados obtidos através da filtração com a solução de Cr^{3+} 20 ppm apresentaram uma eficiência de remoção de 98%, com uma capacidade de troca de 0,18 mg/g, enquanto para a solução 100 ppm, a eficiência diminuiu para 85% com um aumento da capacidade de troca para 0,8 mg/g. O mesmo comportamento foi observado para o sistema em batelada, porém, nesse caso foi observada uma eficiência menor comparada com a técnica de filtração.

Lagaly⁶⁷ estudou a capacidade de remoção do Cu^{2+} de uma solução onde este metal foi misturado com o íon Mn^{2+} , por diferentes argilas do tipo 2:1. Foi observado que a preferência da argila pelo íon Cu^{2+} diminuiu com o aumento da fração molar de íons Cu^{2+} na solução (Figura 6). Entre as diferentes formas de montmorilonita, a

forma sódica não apresentou nenhuma seletividade entre os íons Cu^{2+} ou Mn^{2+} , enquanto a forma cálcica foi a mais seletiva. Segundo o autor, a maior distância do plano (d 001) na forma cálcica, em comparação com a sódica, deve permitir a troca destes metais.

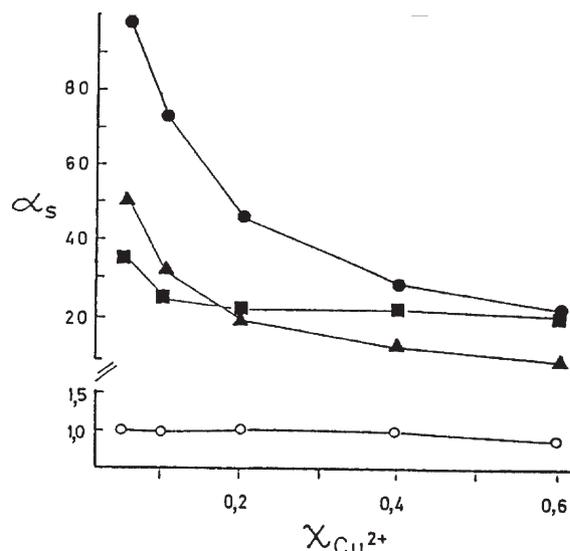


Figura 6. Seletividade de íons Cu^{2+} sobre íons Mn^{2+} por argilominerais: α_s é o fator de separação (\bullet ilita; \blacktriangle vermiculita; \circ montmorilonita na forma sódica; \blacksquare montmorilonita na forma cálcica)⁷⁰

Presença de eletrólitos

Trabalhos envolvendo o estudo da remoção de metais pesados pelos aluminossilicatos na presença de compostos iônicos ou eletrólitos, capazes de manter constante a força iônica do meio, foram muito desenvolvidos nos últimos anos⁶¹⁻⁶⁷.

Huang e Hao⁶⁸ observaram que a remoção do íon Zn^{2+} pela mordenita sódica na presença dos seguintes eletrólitos, NaClO_4 , NaCl e NaNO_3 foi de 35-40% em meio ácido. Já na presença de sais de potássio, tais como KClO_4 , KCl e KNO_3 , a remoção foi menos eficiente ($\approx 10\%$) comparado aos sais de sódio (Figura 7). Segundo os autores, isto ocorre devido à competição entre os íons K^+ e Zn^{2+} .

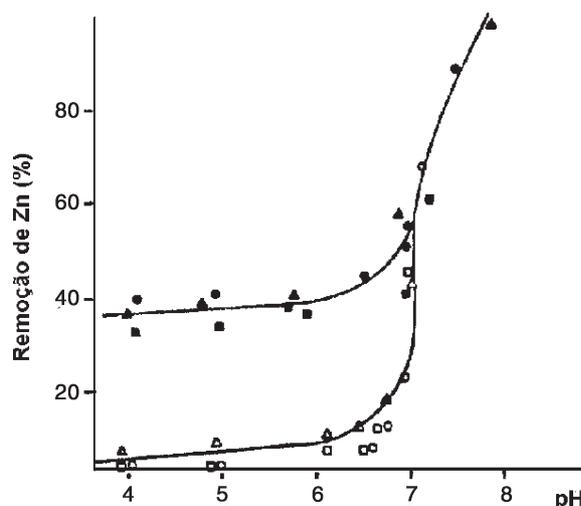


Figura 7. Remoção de zinco (%) pela mordenita em função do pH, na presença de diferentes eletrólitos⁷¹ (\bullet NaCl ; \blacktriangle NaClO_4 ; \blacksquare NaNO_3 ; \circ KCl ; \triangle KClO_4 ; \square KNO_3)

Undabeytia e colaboradores⁶⁹ utilizando uma argila do grupo das esmectitas, a montmorilonita SAZ-I do Arizona, na remoção isolada de cádmio e zinco, observaram que, na presença de NaCl, o zinco era mais adsorvido do que o cádmio, nas mesmas condições. Segundo os autores, isto pode ser devido à complexação do cádmio com o cloreto, formando CdCl^+ e CdCl_2 , os quais apresentam menor afinidade com a superfície da argila do que o cádmio hidratado.

Silva e colaboradores⁷⁰ estudaram a influência do ânion na remoção do íon Cu^{2+} pela argila brasileira F-II. Os resultados indicaram que, para soluções diluídas (6 ppm), os ânions não influenciaram no processo, visto que o cátion deve estar totalmente dissociado na solução aquosa, podendo ser trocado com facilidade pelos cátions interlamelares da argila. Entretanto, em soluções aquosas concentradas (> 60 ppm), a presença de diferentes ânions afeta o processo de troca iônica, sendo a remoção de cobre maior na presença de nitrato. Isto se deve ao fato de que em solução aquosa, as espécies de cobre mais favorecidas na presença de íon cloreto são CuCl_2 , CuCl , CuCl_3^{2-} , enquanto na presença do íon nitrato, as espécies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, apresentam carga positiva sendo, por isso, mais atraídas pela argila.

Presença de ligantes

Normalmente a introdução de um composto orgânico capaz de complexar o metal, no processo de remoção de metais pelos aluminossilicatos, afeta significativamente a CTC do material extrator. Nesse sentido, vários estudos vêm sendo desenvolvidos visando obter uma maior otimização no processo de remoção^{12,48,69,71,72}.

Huang e Hao⁶⁸ estudaram a influência de vários ligantes na remoção de chumbo pela mordenita. Os ligantes escolhidos foram EDTA (etilenediaminotetraacetato), NTA (nitriloacetato de sódio), TIRON (di-hidroxibenzeno-1,3-dissulfonato de sódio) e glicina, os quais eram adicionados ao reator tipo batelada, juntamente com a solução a ser tratada e a mordenita sódica. Os resultados mostraram que os efeitos desses ligantes na taxa de remoção do chumbo (Figura 8) foram inversamente proporcionais à afinidade de complexação do ligante com o metal: EDTA > NTA > TIRON > Glicina (Tabela 5).

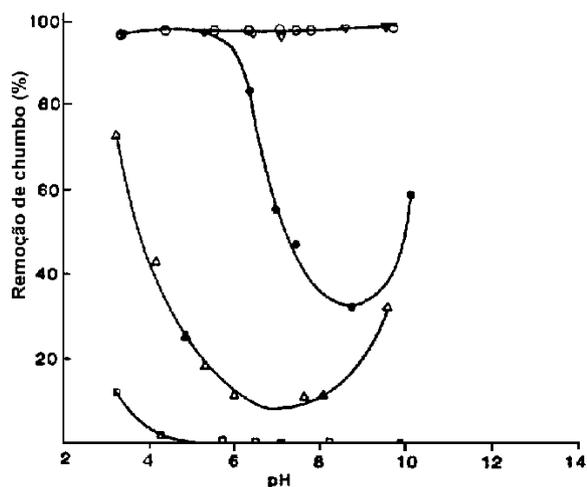


Figura 8. Remoção de íon Pb^{2+} pela mordenita na presença de ligantes⁷¹ (○ sem ligante; □ EDTA; △ NTA; ● TIRON; ▽ glicina): conc. do Pb e do ligante = 10^{-4} mol/L; teor de mordenita = 2,5 g/L

No caso do EDTA, um ligante forte, o complexo formado apresenta carga negativa, não sendo desta forma atraído pelos sítios bási-

Tabela 5. Percentagem da espécie de chumbo solúvel na presença do ligante, em função do pH⁶⁸

Espécie metálica em solução		pH				
		3	4	5	6	7
EDTA	PbEDTA^-	99,9	97	62	15	2
	PbEDTA^{2-}	—	3	38	85	98
NTA	Pb^{2+}	32	10	3	1	—
	PbNTA^-	68	90	97	99	99,9
TIRON	Pb^{2+}	100	98	50	1	—
	PbTIRON^{2-}	2	50	99	99,9	—
	Pb^{2+}	100	100	97	75	21
Glicina	PbOH^+	—	—	3	25	78
	PbGli^+	—	—	—	—	1

cos da mordenita. Entretanto, na presença de um ligante fraco, como a glicina, a taxa de remoção foi semelhante à do sistema na ausência do ligante, já que neste caso, a especiação do chumbo na presença da glicina existe basicamente sob a forma de Pb^{2+} e PbOH^+ . Em presença de TIRON, a diminuição da concentração da espécie Pb^{2+} diminuiu com o aumento do pH, diminuindo a sua taxa de remoção.

Influência do pH

De forma geral, os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos, exceto por períodos de tempo muito curtos. A protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da CTC⁷¹ e, em alguns casos, o colapso da estrutura. Entretanto, a troca de íons metálicos multivalentes necessita de baixos valores de pH na solução, de maneira a evitar o limite da solubilidade dos metais¹⁰.

A solubilidade do alumínio e do silício presentes na mordenita sódica foi reportada por Huang e Hao⁶⁸, no estudo da variação do valor de pH da solução (Figura 9).

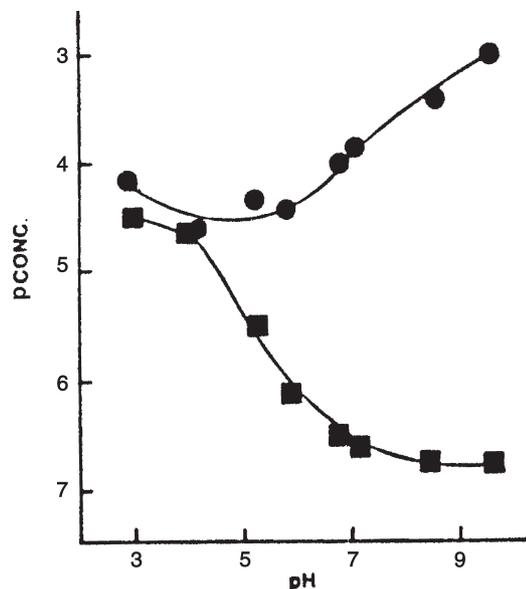


Figura 9. Curva de solubilidade do silício e do alumínio da mordenita com a variação do valor do pH⁷¹ (● silício; ■ alumínio)

Os autores observaram que em meio ácido ocorreu a dissolução do alumínio e do silício, sendo encontrada uma concentração de apro-

ximadamente 10^{-4} mol/L destes íons na solução. Entretanto, em meio fortemente básico (pH = 9,5), ocorreu a dissolução apenas do silício. A solubilidade do silício ocorre devido ao aumento do número de coordenação deste núcleo pelos íons hidroxila, enfraquecendo as ligações Si-O. Os autores concluíram que o aumento da solubilidade da mordenita em regiões ácidas ou alcalinas reduz os sítios de adsorção do aluminossilicato afetando, por consequência, a capacidade de remoção do metal, sendo a faixa de pH entre 4 a 7 a ideal para o estudo da mordenita.

Uma vez determinada qual a faixa de pH que não atacava a estrutura da zeólita, os autores avaliaram qual o pH ideal para a remoção de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . Os resultados mostraram que na faixa de pH entre 4 a 7, a taxa de remoção permaneceu relativamente constante, tendo uma média de remoção de 85, 83, 60 e 35% para o Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , e Zn^{2+} , respectivamente. Na região de pH neutro a alcalino, a taxa de remoção do metal aumentou abruptamente, correspondendo à região onde ocorre a adsorção química.

Um comportamento similar ao descrito por Huang e Hao⁶⁸ foi reportado por Rupp³ em seu trabalho utilizando zeólitas minerais clinoptilolitas na forma sódica, cálcica e potássica, para a remoção do Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

Viraghavam e Kapoor⁷³ estudaram o efeito do pH, na faixa de 2 a 7,5, na adsorção de mercúrio presente em um efluente industrial pela bentonita, uma esmectita, na forma sódica. Segundo os autores, foi observado que a taxa de remoção do mercúrio foi máxima na faixa de pH entre 3,0 e 3,5, enquanto para valores acima de 6,5 foi observada a precipitação do mercúrio no meio reacional.

Os autores também acompanharam a variação do pH durante o processo de remoção do mercúrio pela bentonita. Eles observaram que o pH final aumentou significativamente quando o pH inicial da solução estava na faixa de 2 a 4, aumento este acompanhado por um crescimento na taxa de remoção do Hg^{2+} . Segundo o autor, a remoção de íons Hg^{2+} do efluente devia estar produzindo excesso de OH^- , causando uma elevação no pH.

Não foi reportada, nos trabalhos envolvendo os argilominerais, a solubilidade do alumínio estrutural em valores de pH entre 3,0-3,5, faixa ideal para a adsorção de mercúrio. Este resultado demonstra a vantagem de se utilizar uma argila, em vez da zeólita, na remoção do mercúrio.

CONCLUSÕES

A elevada eficiência de remoção dos metais pesados pelos aluminossilicatos mostra a potencialidade deste material, tanto em um processo contínuo quanto em batelada, podendo dessa forma ser empregado em diversos tipos de rejeitos.

As desvantagens encontradas no uso dos aluminossilicatos restringem-se, basicamente, ao controle de acidez do efluente já que, em pH extremamente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato e no emprego de soluções muito concentradas, visto que foi observado uma redução na eficiência do processo de remoção com o aumento da concentração do meta.

REFERÊNCIAS

- Fellenberg, G.; *Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental*, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo, 1980.
- Neves, P. J.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 1980.
- Rupp, M. T. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
- Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 47.
- Feema; *Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco*, Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
- Meynburg, G.; Holtz, C.; Goetz, D.; *Internat. Conf. - Heavy Metals in the Environment*, Hamburg, 1995.
- Atanassova, I. D.; *Environ. Pollut. (Oxford, U.K.)* **1995**, *87*, 17.
- Ernst, W.H.O.; *Appl. Geochem.* **1996**, *11*, 163.
- McNab, N. J.; Hughes, J. C.; Howard, J. R.; *Appl. Geochem.* **1997**, *12*, 321.
- Gong, C.; Donahoe, R. J.; *Appl. Geochem.* **1997**, *12*, 243.
- CONAMA, artigo 20, 1986.
- Metcalf, G.; Eddy, H.; *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal, and Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1991.
- Oliveira, S. S.; Jordão, C. P.; Brune, W.; *Ambiente* **1992**, *6*, 41.
- Schneider, I. A. H.; Rubio, J.; *XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Brasil, 1995.
- Macaskie, L. E.; Dean, A. C. R. Em *Biological Waste Treatment*; Mizrahi, A., ed.; Alan R. Liss Inc.: New York, 1989.
- Meyenburg, G.; Holtz, C.; Goetz, D.; *International Conference - Heavy Metals in the Environment*, Hamburg, Germany, 1995.
- Nesbitt, C. C.; Davis, T. E.; *Min. Metals. Mat.* **1994**, 331.
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley: New York, 1999.
- Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH: New York, 1992.
- Wennerberg, J.; Olofson, C.; Fred, T.; *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 232.
- Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
- Da, Z.; Magnoux, P.; Guisnet, M.; *Appl. Catal., A* **1999**, *182*, 407.
- Giannetto, G. P.; *Zeólitas: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales*, Ed. Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
- Ogura, M.; Shinomiya, S.; Tateno, J.; Nara, Y.; Nomura, M.; Kikuchi, E.; Matsukata, M.; *Appl. Catal., A* **2001**, *219*, 33.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 104.
- Santos, P. S.; *Ciência e Tecnologia das Argilas*, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1989.
- Gomes, C. F.; *Argilas - O que são e para que servem*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.
- Guarino, A. W. S.; Polivanov, H.; Menezes, S. M. C.; San Gil, R. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 581.
- Broughton, G.; *J. Clays. Chem.* **1940**, *44*, 180.
- Alvez, G.; Garcia, R.; Arriagada, R.; Kelm, U.; Cid, Y. R.; *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1999**, *44*, 35.
- Gonzalez, F.; Pesquera, C.; Benito, I.; Herrero, E.; Poncio, C.; Casuscelli, S.; *Appl. Catal., A* **1999**, *181*, 71.
- Guarino, A.W.S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Sateesh, M.; Rao, K. K.; Santhi, P. L.; *Appl. Catal., A* **1997**, *149*, 257.
- Mier, M. V.; Callejas, R. L.; Gehr, R.; Cisneros, B. E. J.; Alvarez, P. J. J.; *Water Res.* **2001**, *35*, 373.
- Al-Degs, Y.; Khraishem, M. A. M.; Tutunji, M. F.; *Water Res.* **2001**, *35*, 3724.
- Naseem, R.; Tahir, S. S.; *Water Res.* **2001**, *35*, 3982.
- Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Ahmad, R.; Ahmad, J.; Rao, L. A. K.; *J. Hazard. Mater.* **2001**, *87*, 127.
- Vengris, T.; Binkiene, R.; Sveikauskaitė, A.; *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18*, 183.
- Brigatti, M. F.; Campana, G.; Medici, L.; Poppi, L.; *Clay Miner.* **1996**, *31*, 477.
- Hyun, S. P.; Cho, Y. H.; Kim, S. J.; Hahn, P. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *222*, 254.
- Rodrigues, J. R.; Guarino, A. W. S.; Aguiar, M. R. M. P.; *Resumos da 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2001.
- Cerqueira A. A.; Aguiar M. R. M. P. Em *Catalizadores e Adsorbentes Iberoamericanos para la Remoción de Metales Pesados de Efluentes Industriales*; Fuentes, G. R.; Garcia, P. A., eds.; Ed. Cited: Madrid, 2000, cap. 4.
- Cases, J. M.; Berend, I.; François, M.; Uriot, J. P.; Michot, L. J.; Thomas, F.; *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 18.
- Belhatche, D. H.; *Chem. Eng. Prog.* **1995**, *91*, 32.
- Kahr, G.; Madsen, F. T.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *9*, 327.
- Auboiroux, M.; Baillif, P.; Touray, J. C.; Bergaya, F.; *Appl. Clay Sci.* **1996**, *11*, 117.
- Bergaya, F.; Vayer, M.; *Appl. Clay Sci.* **1997**, *12*, 275.
- Ruiz, R.; Blanco, C.; Pesquera, C.; González, F.; Benito, I.; López, J. L.; *Appl. Clay Sci.* **1997**, *12*, 73.
- Moreno, S.; Sun Kou, R.; Poncellet, G.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1569.
- Lange, N. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, Mc Graw Hill Book: New York, 1973.

51. Volk, L.; *Logging Workshop Proc.* 1982, p. 136.
52. Bower, C. A.; Reitemeier, R. F.; Martin, G.; *Water Res.* **1952**, *18*, 1501.
53. Raymahashay, B. C.; *Geo. Soc. Ind.* **1987**, *30*, 408.
54. Brigatti, M. F.; Lugli, C.; Poppi, L.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *16*, 45.
55. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1982.
56. Khalil, C. M.; Teixeira, L. C. F. L.; *Anais do II Seminário de Química Analítica*, Rio de Janeiro, Brasil, 1992.
57. Silva, E. T.; Guarino, A. W. S.; Aguiar, A. P.; Aguiar, M. R. M.; *Anais do II Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
58. Robinson, S. M.; Arnold, W. D.; Byers, C. H.; *J. Environ. Energy Eng.* **1994**, *40*, 2045.
59. Maliou, E.; Malamis, M.; Sakellarides, P. O.; *Wat. Sci. Technol.* **1992**, *25*, 133.
60. Kurama, H.; Kaya, M. Em Rupp, M. T. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
61. Novaes, A. C.; *Monografia de Especialização*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
62. El-Awady, M. H.; Sami, T. M.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1997**, *59*, 603.
63. Semmens, M. J.; Martin, W. P.; *Water Res.* **1998**, *22*, 537.
64. Zamzow, M. J.; Murphy, J. E.; *Sep. Sci. Technol.* **1992**, *27*, 1969.
65. Adeleye, S. A.; Rautiu, R.; White, D. A.; Clay, P. G.; *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 583.
66. Brigatti, M. F.; Corradini, F.; Franchini, G. C.; Mazzoni, S.; Medici, L.; Poppi, L.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *9*, 383.
67. Lagaly, G.; *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1994**, *97*, 341.
68. Huang, C. P.; Hao, O. J.; *Environ. Technol. Lett.* **1989**, *10*, 863.
69. Undabeytia, T.; Morillo, E.; Maqueda, C.; *Clay Miner.* **1996**, *31*, 485.
70. Silva, E. T.; Guarino, A. W. S.; Aguiar, A. P.; Aguiar, M. R. M. P.; *Resumos da 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1999.
71. Stadler, M.; Schindler, P. W.; *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 148.
72. Siantar, D. P.; Feibenrg, B. A.; Fripiat, J. J.; *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 187.
73. Viraghavan, T.; Kapoor, A.; *Appl. Clay Sci.* **1994**, *9*, 31.