

Capacidade de adsorção de íons chumbo por caulinitas naturais modificadas com hidróxido de ferro

E. P. Monteiro^{1*}; G. P. Santana²

¹Instituto de Saúde e Biotecnologia – Universidade Federal do Amazonas, Estrada Coari-Mamiá, 305, CEP 69.460-000, Coari – Amazonas

²Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas, Av. Gen. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, CEP 69077-000, Manaus – Amazonas

(Recebido em 25/05/2009; revisado em 25/11/2009; aceito em 05/12/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Amostras de caulinita de latossolo amarelo (C1), sedimento de fundo (C2) e caulim (C3), coletadas no Estado do Amazonas (Brasil), foram modificadas estruturalmente com hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sob aquecimento em altas temperaturas. Nove adsorventes foram sintetizados: C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 600 °C; C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 700 °C; C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 900 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 600 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 700 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 900 °C; C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 600 °C; C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 700 °C; C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 900 °C. A capacidade de cada material sintetizado em adsorver Pb^{2+} (em uma solução ácida de bateria automotiva) foi avaliada em função do tempo (q_t versus t), usando a equação de Lagergren de segunda ordem. Os resultados revelaram grande afinidade dos adsorventes C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aquecidos a 600 °C pelos íons Pb^{2+} . No tempo médio de 40 min. esses adsorventes foram capazes de remover seletivamente aproximadamente 99% de Pb^{2+} da solução ácida de bateria automotiva. Outra característica desses materiais é sua reutilização, devido aos íons Pb^{2+} serem liberados facilmente da superfície do material após tratamento com acetato de cálcio a 500 mg L^{-1} . Um aspecto importante neste tratamento é um incremento na capacidade de adsorção de Pb^{2+} na segunda adsorção.

Palavras-chave: Adsorventes; metais pesados; caulinita

Abstract:

Samples of kaolinite of yellow latosoil (C1), fund sediment (C2) and kaolin (C3), collected in the State of Amazonas (Brazil), which were structurally modified with iron hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) at high temperatures. Nine of the adsorbents were synthesized: C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 600 °C; C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 700 °C; C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 900 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 600 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 700 °C; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 900 °C; C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 600 °C; C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 700 °C and C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 900 °C. The capacity of each synthesized material to adsorb Pb^{2+} (in an automotive battery solution) was evaluated as a function of the time, using the Lagergren's equation of second order. The results show a great affinity of the adsorbents C1+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$; C2+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and C3+ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ at 600 °C to Pb^{2+} ions. After forty minutes those adsorbents were capable to remove selectively approximately 99% of Pb^{2+} from the battery solution. Another characteristic of those adsorbents is their capability to be reused, due to the Pb^{2+} ions been released easily from the surface of the material after treatment with calcium acetate at 500 mg L^{-1} . An important aspect in this treatment is an increment in the capacity of adsorption of Pb^{2+} in the second adsorption.

Keywords: adsorbents; heavy metals; kaolinite.

* E-mail: ercilapm@yahoo.com.br (E. P. Monteiro)

1. Introdução

Os freqüentes despejos inadequados de efluentes industriais no ambiente contribuem para disseminação descontrolada de metais pesados nos sistemas hídricos [1]. Apesar de hoje existir tratamentos convencionais (precipitação, flotação, filtração com membranas, osmose reversa e extração com solventes) que removam eficientemente os metais, o elevado custo de seu processo, exige a busca de tecnologias mais viáveis [2]

Uma opção viável sugerida na literatura para o tratamento de efluentes ricos em metais pesados é o uso de adsorvente, que se destaca, principalmente, por ter baixo custo, alta eficiência e facilidade de obtenção. A matéria-prima do adsorvente é bastante variada, podendo ser, por exemplo, sílica gel, farinha de canola, plantas moidas [3], ossos secos [4] e argilominerais [5], etc.

Particularmente a capacidade de adsorção de cátions metálicos pelos argilominerais está associada à superfície carregada com cargas negativas [6,7]. É possível encontrar diversos adsorventes constituídos de argilominerais na literatura: esmectitas [8-10], zeólitas [11], vermiculitas, betonitas [12, 13], etc. Dentre os requisitos necessários para ser um bom adsorvente natural se encontra a capacidade de troca catiônica do mineral. Fato que descredencia a caulinita, que é um argilomineral cuja capacidade de troca catiônica e área superficial são baixos [14]. Apesar das desvantagens, a caulinita tem potencial para ser usada como adsorventes, quando sofre diversas modificações envolvendo a sua estrutura cristalina. As modificações podem ser obtidas misturando a caulinita com matéria orgânica, inorgânica ou óxido-hidróxido, por aquecimento, lavagem ácida e outros.

Diversos trabalhos envolvendo a modificação da estrutura da caulinita para ser usada como adsorvente de metais pesados são encontrados na literatura. A mistura desse argilomineral com várias espécies de fósforo (ortofosfato, polifosfato e fosfato) é capaz de remover Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} [1,9,15-18]. O tratamento com óxidos de zircônio e tetrabutylamônio possibilita a modificação da caulinita para adsorver Cd^{2+} de solução aquosa [19]. O aumento da capacidade de adsorção pode ser obtido também pelo aquecimento deste

argilomineral a 40 °C [20] ou por lavagem ácida [21].

Os oxi-hidróxidos que cobrem naturalmente a superfície de muitos argilominerais são conhecidos também como potenciais adsorventes capazes de capturar metais [22]. Alguns autores afirmam que esses compostos são capazes de elevar a capacidade de adsorção da caulinita presentes em solos e em sedimentos de rios, lagos e mares [23-25]. Apesar de ser possível encontrar na literatura trabalhos que registram o uso dos óxidos-hidróxidos como adsorventes, poucos são os que envolvem a combinação desses minerais com a caulinita [11,26-28]. A fim de melhorar a capacidade de adsorção da caulinita em remover metais pesados em solução, neste trabalho propõe-se sintetizar nove adsorventes a base de argilomineral com hidróxido de ferro, aquecidos a 600, 700 e 900 °C. A capacidade de adsorção desses materiais foi avaliada com Pb^{2+} presentes em soluções ácidas de bateria automotiva.

2. Materiais e Métodos

2.1. Obtenção da caulinita

As amostras de caulinita foram coletadas em Manaus e em Manacapuru, Amazonas-Brasil. A amostra C1 foi coletada no trecho da BR-174, sentido Manaus-Itacoatiara (S 02°57'02.3" e W° 00°47.8"). A amostra C2 no trecho da estrada do turismo, sentido do Aeroporto Internacional Eduardo Gomes, em Manaus (S 03°02'55.3" e W° 04'209") e C3 no lago do Parú, em Manacapuru (S 03°17.939' e W 60°32.357').

2.2. Modificação da estrutura da caulinita

Após serem secas ao ar e removida as partículas de quartzo por peneiração em peneira ABNT N° 270 (abertura 0,053 mm), as amostras foram modificadas através de três etapas. Na primeira, as amostras passaram por ação mecânica em de gral e pistilo de porcelana, por cerca de 5 min. até completa pulverização. Na segunda, o material pulverizado foi misturado com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na proporção 1:1. Na terceira etapa, houve calcinação nas temperaturas de 600, 700 e 900 °C, em uma mufla (Químico modelo Q-318S24, 220 V e 3720 W).

2.3. Procedimento para a determinação da estrutura cristalina da amostra e dos adsorventes

As amostras de caulinita e os adsorventes foram submetidos à análise de infravermelho/transformada de Fourier (IV-TF), em espectrômetro IV-TF marca Perken Elmer modelo 2000 na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para tanto, foram produzidas pastilhas de KBr previamente seco e, posteriormente, misturadas com amostras ou com adsorventes, numa razão 1:300. A determinação da composição mineralógica das amostras e dos adsorventes foi realizada por difração de raios X (DRX) com difratômetro, marca Shimadzu modelo 6000 LabX, fonte de Cu (α) e ângulo de difração variando de 5 a 60° (1°2 θ min⁻¹, constante de tempo 5 s), utilizando o método de pó.

2.4. Detalhes da solução de bateria automotiva

A solução ácida de bateria foi coletada nas repartições do tanque de contenção da empresa de reciclagem Chumbos da Amazônia, onde são armazenadas as soluções eletrolíticas provenientes das baterias automotivas pós-consumo. A amostra representativa foi submetida à análise de absorção atômica para determinação de íons Pb^{2+} em solução e à análise gravimétrica para determinação da concentração de íons SO_4^{2-} .

A análise gravimétrica consistiu da retirada de uma alíquota de 10,0 mL da solução de bateria e de sua transferência para um béquer de 100 mL. Pastilhas de NaOH foram utilizadas para regular o pH em aproximadamente ~7,0. Posteriormente, adicionou-se ao béquer excesso de 1,0 mol L⁻¹ de solução de BaCl_2 sob leve aquecimento para completa precipitação de íons de SO_4^{2-} em forma de BaSO_4 . Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo com filtro de poro 125 mm n°42 *Whatman® International Ltda*, e intensamente lavado com água desionizada, até completa eliminação de íons Cl^- (a eliminação de íons Cl^- foi verificada com AgNO_3). O filtrado foi então transferido junto com papel de filtro para um cadinho de porcelana aferido, o qual foi aquecido a 600 °C em mufla por 2 horas. O aquecimento foi repetido até que o cadinho com o filtrado atingisse massa constante. O cálculo da

quantidade de íons SO_4^{2-} foi determinado pela diferença de massa do cadinho+precipitado e do cadinho aferido.

2.5. Adsorção de íons Pb^{2+}

Os testes de adsorção consistiram na adição de 10,0 mL de solução de bateria chumbo-ácido sobre 0,150 g de adsorvente em 16 tubos de poliestileno de 50 mL. Posteriormente, foram acrescentados 20,0 mL de água deionizada nos tubos e, em seguida, agitados em mesa agitadora (Orbital MA 141, Marconi) a 2000 rpm. Cada tubo foi retirado em um determinado tempo, seguindo a ordem de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min.

Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3 min e os sobrenadantes foram diluídos 20 vezes e submetidos à análise de absorção atômica em espectrômetro de absorção atômica, marca GBC modelo AAS 932, em chama de ar/acetileno, para determinação da concentração de íons Pb^{2+} em solução.

2.6. Desorção de íons Pb^{2+}

Todos os materiais sólidos que ficaram nos tubos de 50 mL após teste de adsorção, foram submetidos ao teste de desorção pela adição em cada tubo de 10,0 mL de 500 mg L⁻¹ acetato de cálcio, acrescido de água deionizada até o volume atingir 30,0 mL (+ 20,0 mL água deionizada). Os tubos foram agitados (mesa agitadora Orbital MA 141) a 2000 rpm e cada um foi retirado na ordem de tempo a seguir: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min. Com o término da agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3 min e os sobrenadantes diluídos 20 vezes. A concentração de Pb^{2+} foi determinada por meio do espectrômetro de absorção atômica, marca GBC modelo AAS 932, em chama de ar/acetileno.

2.7. Modelo da equação de Lagergren de segunda Ordem

Os dados de adsorção foram analisados no programa Origin® e descritos por cinética de adsorção, com porcentagem da quantidade máxima adsorvida do íon metálico por massa de adsorvente (q_t) em função do tempo (t). O

modelo de Lagergren foi utilizado para ajuste dos dados de acordo com a equação (1).

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (1)$$

k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido em equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$) e q_t é a porcentagem quantidade de íon metálico adsorvido no tempo t (%), respectivamente.

As constantes $1/2k_2q_e^2$ e $1/q_e$ foram obtidos pela mesma equação, porém descrita como t/q_t em função de t como mostra a equação (2).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

A equação linear $y = A + Bx$ é descrita por $y=t/q_t$; $A=1/2 k_2q_e^2$; $B=1/q_e$ e $x = t$. As constantes A e B obtidas foram utilizadas para descrever a cinética de adsorção dos adsorventes.

3. Resultados e Discussões

3.1. Propriedades físico-químicas dos adsorventes

Os DRX das amostras C1, C2 e C3 indicam que a caulinita é o mineral predominante, mas que as amostras C2 e C3, além de conter caulinita, apresentam também quartzo, goethita e anatásio e/ou mica-muscovita (Figura 1). Os

DRX também mostram que as amostras C2 e C3 são mal ordenadas, devido às baixas definições das reflexões nos planos d_{020} e d_{110} [29,30] diferente do DRX da amostra C1, que contém reflexões bem definidas nesses planos e, portanto, a presença de caulinita bem ordenada. Para as amostras modificadas com Fe(OH)_3 , os DRX revelam de modo geral o surgimento do mineral hematita (Figura 2), que é formado a partir da desidratação do Fe(OH)_3 . Isto propõe também que a estrutura da caulinita se rompeu e se transformou em óxidos amorfos, a qual não pode ser mais vista no DRX.

Os espectros de IV-TF das amostras modificadas apresentam bandas de vibração Si-O (1080 cm^{-1}) e Al-O (800 cm^{-1}) típicas da desestruturação da caulinita (Figura 3). Para este caso, as amostras C2 + Fe(OH)_3 e C3 + Fe(OH)_3 aquecidas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, além de apresentarem essas bandas, apresentam outras em 3700 ; 915 ; 544 e 470 cm^{-1} referentes à presença da meta-caulinita.

3.2. Estudo de Adsorção

Todas as amostras de caulinita modificadas com Fe(OH)_3 e aquecidas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ foram capazes de remover 99 % ($0,36 \mu\text{g g}^{-1}$) de íons Pb^{2+} da solução de bateria. O tempo necessário para essa adsorção variou conforme o adsorvente. Para C3+ Fe(OH)_3 foram necessários 35 min., para C1+ Fe(OH)_3 39 min. e para C2+ Fe(OH)_3 52 min.

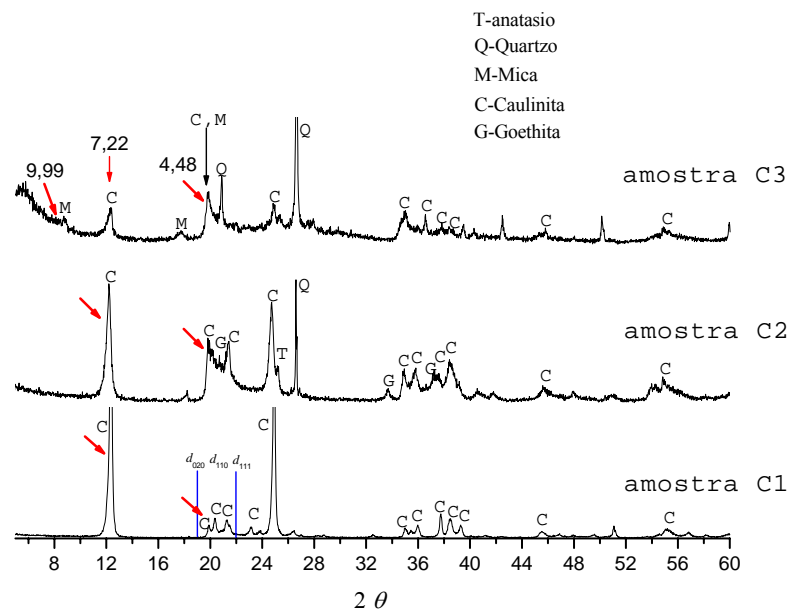
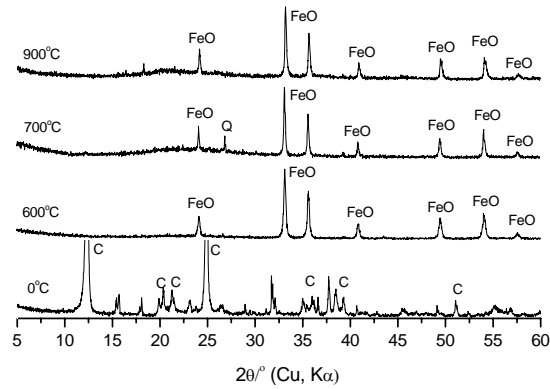
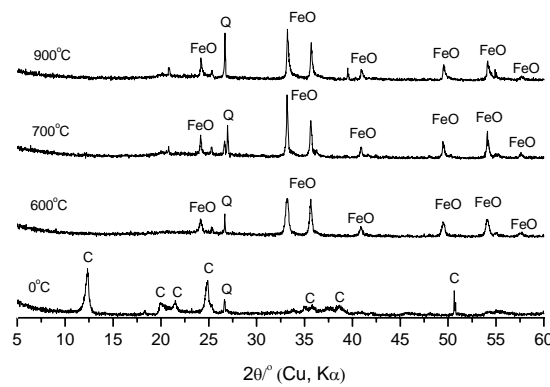


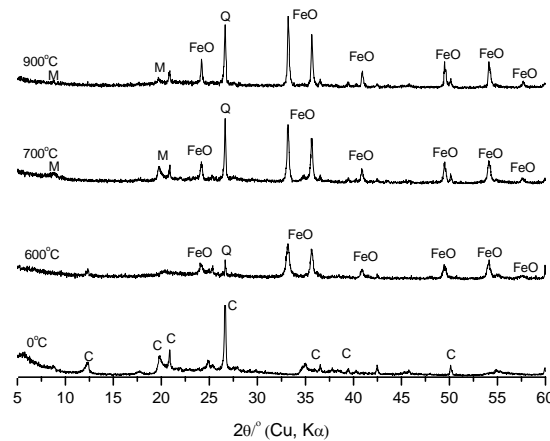
Figura 1: Difratoograma de raios X das amostras C1, C2 e C3



(a)



(b)



(c)

Figura 2: DRX das amostras modificadas com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e aquecidas a diferentes temperaturas (a) C1; (b) C2 e (c) C3. FeO - hematita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e C - caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Q - quartzo (SiO_2) e M - mica-muscovita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

Esses resultados indicam que a modificação da caulinita a 600 °C com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ produz

adsorventes eficientes e promissores na retirada de íons Pb^{2+} .

Em princípio, a produção de hematita com baixa cristalinidade contribui para aumentar a capacidade adsortiva a 600 °C das amostras modificadas, devido a sua grande área superficial reunida com as partículas finamente divididas, proveniente do rompimento da caulinita. Entretanto, quando os materiais são aquecidos acima de 700 °C, sua capacidade adsortiva diminui devido a evidencia da formação de uma nova fase cristalina chamada de mulita. Essa diminuição se deve a redução da área superficial do adsorvente, tornando os

materiais preparados a 600 °C mais eficientes na remoção de metais .

Entretanto, em análise a segunda adsorção, a capacidade das caulinitas modificadas a 700 e 900 °C em adsorver íons Pb²⁺ da solução de bateria aumentou significativamente. A Tabela 1 mostra os valores de correlações lineares desses materiais e revela que eles aumentam de valores na segunda adsorção, mas permanecem constantes para as amostras modificadas a 600 °C.

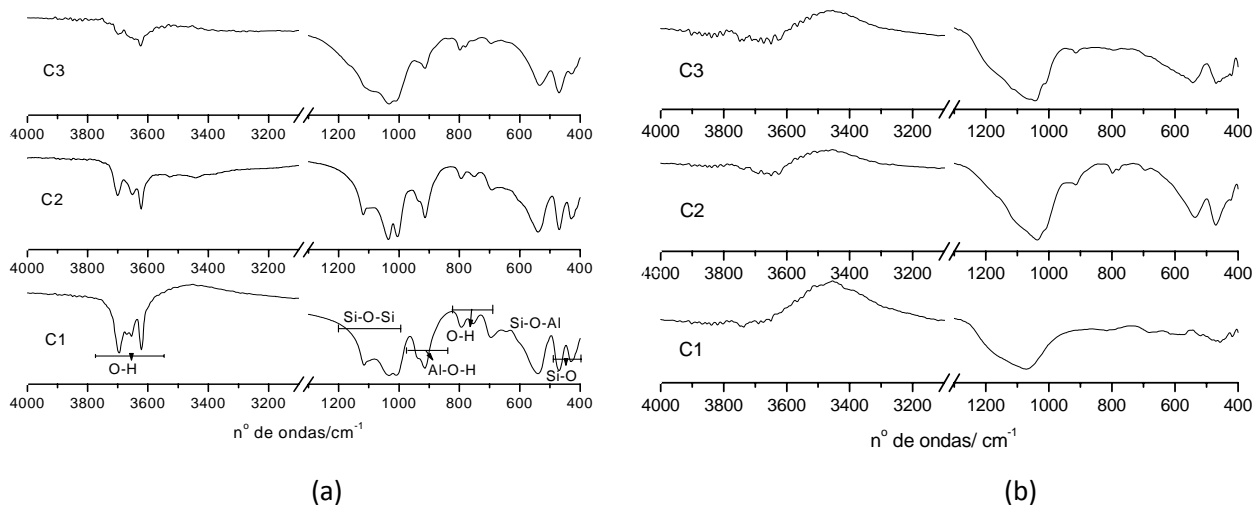


Figura 3: Espectro de IV-TF das amostras C1, C2 e C3 (a) antes do aquecimento e (b) depois do aquecimento a 600°C

Tabela 1: Valores de correlações lineares para os adsorventes sintetizados em diferentes temperaturas

Adsorventes	T (°C)	1° adsorção			2° adsorção		
		1/2k ₂ q _e ² (A)	1/q _e (B)	r ² *	1/2k ₂ q _e ² (A)	1/q _e (B)	r ² *
C1+Fe(OH) ₃	600	0,02600	0,0099	0,9992	0,0000	0,0100	1,0000
	700	-2,6170	0,1140	0,1940	0,7100	0,0140	0,8170
	900	-1,392	0,0580	0,5870	-0,1270	0,0280	0,6120
C2+Fe(OH) ₃	600	0,0233	0,0099	0,9997	0,0000	0,0100	1,0000
	700	-0,1000	0,030	0,5590	0,3170	0,0170	0,8470
	900	0,2993	0,0087	0,9787	0,4814	0,0101	0,9361
C3+Fe(OH) ₃	600	0,0144	0,0099	0,9999	0,0000	0,0100	1,0000
	700	5,994	0,0007	0,0110	-0,5300	0,4360	0,8700
	900	0,3837	0,0084	0,9684	0,4858	0,0102	0,8783

* r² – representação da correlação linear

Acredita-se que na primeira adsorção o tratamento do adsorvente em solução ácida de bateria provocou uma lavagem ácida, que favoreceu o aumento da capacidade adsortiva

dos materiais na segunda adsorção. No caso C1+Fe(OH)₃ a 900 °C, observa-se que não houve aumento significativo do valor de correlação linear. Apenas em C3+Fe(OH)₃ a

900 °C houve uma redução no valor de correlação após a primeira adsorção de ~0,97 para ~0,88.

O comportamento cinético dos adsorventes foi analisado através das cinéticas de adsorção de Lagergren de segunda ordem que foram obtidas através de equação. No entanto, somente os adsorventes aquecidos a 600 °C apresentam comportamento cinético aceitável para a equação de Lagergren (Figura 4), enquanto que os adsorventes sintetizados a partir de temperaturas mais elevadas apresentam valores de adsorções bastante variáveis. A cinética de adsorção dos adsorventes sintetizados a 600 °C revelam que a adsorção do íons Pb^{2+} é máxima nos primeiros 40 min. e que são eficientes na adsorção de 99% ($0,36 \text{ mg g}^{-1}$) do metal. A quantidade máxima de íons Pb^{2+} adsorvido em equilíbrio (q_e) é mostrada na Tabela 2 e se aproxima do valor teórico, porque os centros ativos dos referidos adsorventes são semelhantes. Isso significa que essas amostras, após a lavagem ácida, passaram a ter a mesma

capacidade em adsorver íons Pb^{2+} de solução de bateria. Esse comportamento foi observado anteriormente através dos valores de correlação lineares, que permaneceram constantes após lavagem ácida. Este resultado é bastante diferente daquele apresentado pelas amostras modificadas a 700 e 900 °C, pois para esses adsorventes os valores não puderam ser estimados, devido as grandes variações nos valores experimentais de adsorção. Os valores teóricos de q_e , no entanto, foram estimados e mostram que a capacidade adsortiva dos materiais aumenta no segundo experimento, por causa da lavagem ácida. Apesar deste aumento, a quantidade adsorvida de íons Pb^{2+} é considerada baixa e contribui para redução do potencial adsortivo desses materiais. Diferente, do que é apresentado pelos adsorventes sintetizados a 600 °C que apresentam valores de adsorção elevados em curto tempo e são recomendáveis para ser utilizados na remoção de íons chumbo em solução de bateria.

Tabela 2: Comparação dos valores calculados de q_e (mg g^{-1}) obtidos pelo modelo de segunda ordem de Lagergren com os valores experimentais de todos adsorventes sintetizados

Adsorvente	T (°C)	1° adsorção			2° adsorção		
		q_e		r^2	q_e		r^2
		$q_e \text{ exp.}$	$q_e \text{ calc.}$		$q_e \text{ exp.}$	$q_e \text{ calc.}$	
C1+Fe(OH) ₃	600	0,360	0,365	0,9992	0,360	0,360	1,0000
	700	-	0,0314	0,194	-	0,243	0,817
	900	-	0,0595	0,575	-	0,128	0,612
C2+Fe(OH) ₃	600	0,360	0,365	0,9997	0,360	0,360	1,0000
	700	-	0,118	0,559	-	0,203	0,847
	900	-	0,397	0,975	-	0,339	0,933
C3+Fe(OH) ₃	600	0,360	0,363	0,9999	0,360	0,360	1,0000
	700	-	0,507	0,011	-	0,157	0,875
	900	-	0,411	0,961	-	0,336	0,885

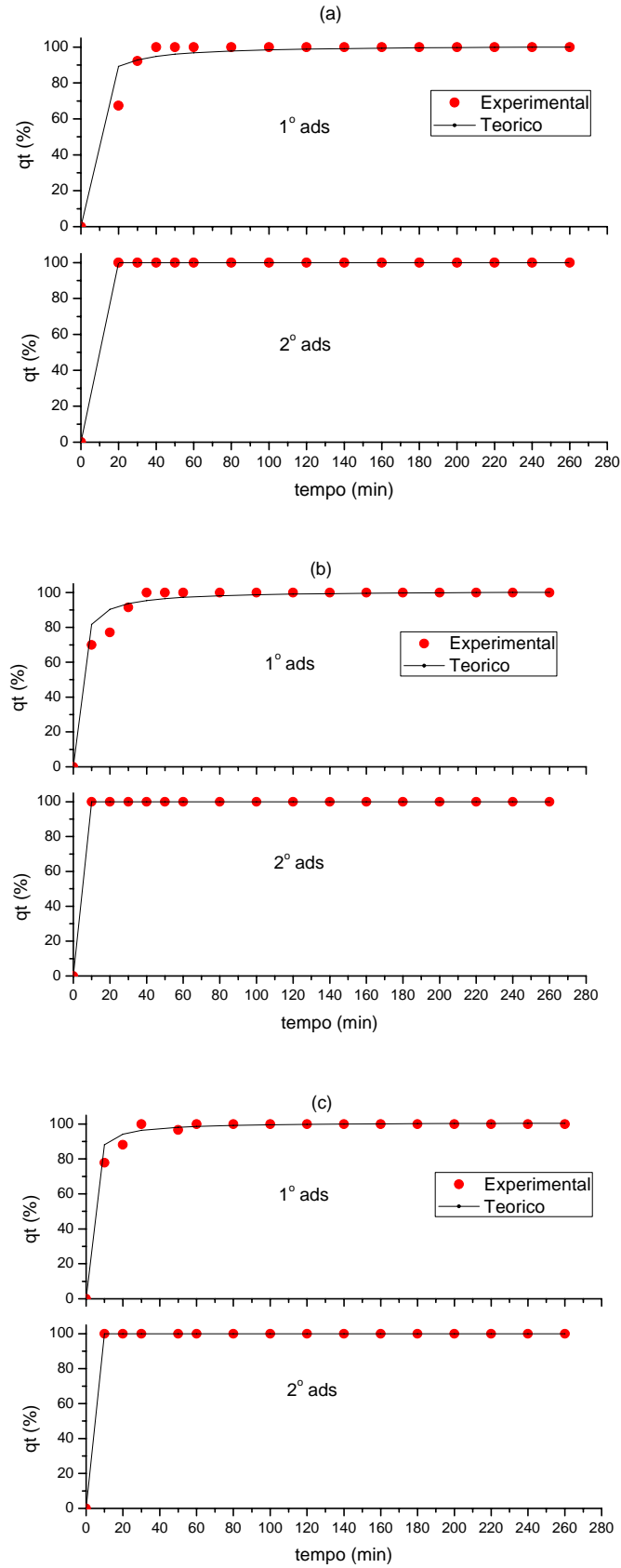


Figura 4: Comportamento das cinéticas de adsorção dos adsorventes C1+Fe(OH)₃, C2+Fe(OH)₃ e C3+Fe(OH)₃ submetidas a 600°C

4. Conclusões

As técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de IV-TF mostram que os adsorventes sintetizados são constituídos basicamente de óxidos metálicos cristalinos e finamente divididos quando aquecidos a 600 °C, mas à medida que aumenta o grau de aquecimento, a granulometria das partículas também aumenta. Dentre os 9 adsorventes sintetizados, 3 podem ser utilizados na remoção de íons chumbo em uma solução de bateria, devido à resistência em meio ácido e à capacidade de remoção de 99 % de íons Pb^{2+} . Dentre os 3 adsorventes, estão os sintetizados a 600 °C e apresentam a seguinte ordem: C3+Fe(OH)₃ (35 min) > C1+Fe(OH)₃ (39 min) > C2+Fe(OH)₃ (52 min).

Referências

- [1] Adebawale, K.O; Unuabonah, I.E.; Olu-Owolabi, Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and-phosphate-modified kaolin. *Applied Clay Science*, 2005, v. 29, 145-148.
- [2] Csuros, M.; Csuros, C.; *Environmental sampling and analysis for metals*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2002.
- [3] Duarte, M.M.B.; Da Silva, J.E.; Passavante, J.Z.O.; Pimentel, M.F.; De Barros Neto, B.; Da Silva, V.L. Macroalgae as Lead Trapping Agents in Industrial Effluents- A Factorial Design Analysis. *Journal Chemical Society*, 2001, v. 12, 499-506.
- [4] Abdel-Halim, S.H.; Shehata, A.M.A. e El-Shahat, M.F. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 2003, v.37, 1678-1683.
- [5] Tuzen, M.; Melek, E. e Soylak, M. Celtek clay as sorbent for separation-preconcentration of metal ions from environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, v. 136, 597-603.
- [6] Heidmann, L.L.; Christl, I.; Leu, C. e Kretschma, R. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, v. 282, 270-282.
- [7] Madhusoodana, C.D.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; Okada, K.; Kogure, T. e MacKenzie, J.D. Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, v. 297, 724-731.
- [8] Ayari, F.; Srasra, E. e Trabelsi-Ayad, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 2005, v. 185, 391-397.
- [9] Gupta, S.S. e Bhattacharyya, K.G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science*, 2005, v. 30, 199-208.
- [10] Park, J.H. e Shin, W.S. Immobilization of Pb Contaminated Soil using Modified Clay. *Water Practice & Technology*, 2006, v. 1, 1-10.
- [11] Nah, I.W.; Hwang, K.Y.; Jeon, C. e Choj, H.B. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. *Minerals Engineering*, 2006, v. 19, 11452-1455.
- [12] Naseem, R. e Tahir, S.S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 2001, v. 35, 3982-3986.
- [13] Baghel, A.; Singh, B.; Pandey, P.; Dhaked, R.K.; Gupta, A.K. e Sekhar, G.K. Adsorptive removal of water poisons from contaminated water by adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, 396-400, 2006.
- [14] Souza Santos, P. *Ciências e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
- [15] Tarasevich, Y.I. e Klimova, G.M. Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions. *Applied Clay Science*, 2001, v. 19, 95-101.
- [16] Adebawale, K.O; Unuabonah, I.E. e Olu-Owolabi. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, v. 134, 130-139.
- [17] Bhattacharyya, K.G. e Gupta, S.S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, v. 277, 191-200.
- [18] Unuabonah, E.I.; Olu-Owolabi, Adebawale, K.O. e Ofomaja, A.E. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, v. 292, 202-211.
- [19] Gupta, S.S. e Bhattacharyya, K.G. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxozirconium)

- and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of hazardous materials*, 2006, v. 128, 247-257.
- [20] Yavuz, O.; Altunkaynak, Y. e Guzel, F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 2003, v. 37, 948-852.
- [21] Suraj, G., Iyer, C.S.P. e Lalithambika, M. Adsorption of Cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, 1998, v. 13, 293-306.
- [22] Das, N. e Jana, R.K. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, v. 293, 253-262.
- [23] Dong, D.; Nelson, Y.M.; Lion, L.W.; Shuler, M.L. e Ghiorse, W. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Reserch*, 2000, v. 34, 427-436.
- [24] Tripathy, S.S. e Kanungo, S.B. Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} from 0,5M NaCl and major ion sea water on a mixture of $\delta\text{-MnO}_2$ and amorphous FeOOH. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, v. 284, 30-38.
- [25] Xu, Y.; Boonfueng, T.; Axe, L; Maeng S. e Tyson, T. Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, v. 299, 28-40.
- [26] Khraisheh, M.A.M.; Al-Degs, Y.S.; Mcminn, W.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 2004, v. 99, 177-184.
- [27] Park, J.H. e Shin, W.S. Immobilization of Pb Contaminated Soil using Modified Clay. *Water Pratic & Technology*, 2006, v. 1, 1-10.
- [28] Tack, F.M.G., Ranst, E.V., Lievens, C. e Vandenberghe, R.E. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma*, 2006, 137, 83-89.
- [29] Tari, G.; Bobos, I.; Gomes, C.S.F. e Ferreira, J.M.F. Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, v. 210, 360-366.
- [30] Kakali, G.; Perraki, T.; Tsivilis, S. e Badogiannis, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, 2001, v. 20, 73-80.