

REMOÇÃO DE ÍONS DE METAIS PESADOS COM BENTONITAS MODIFICADAS

Alexis Tejedor De Leon; Denise Goulart Nunes; Jorge Rubio

Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – Departamento de Engenharia de Minas – PPGEM-
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Av. Osvaldo Aranha 99/512 - 90035-190 - Porto Alegre, RS, Brasil

jrubio@vortex.ufrgs.br, <http://www.lapes.ufrgs.br/Laboratorios/lm/lm.html>

RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um material sorvente a partir de bentonitas brasileiras modificadas quimicamente com o objetivo de aumentar sua capacidade de sorção de metais pesados e seu valor agregado. O estudo insere-se na área de tratamento de efluentes líquidos usando sorventes não tradicionais, eficientes e de baixo custo em substituição ao carvão ativado ou às resinas de troca iônica. As modificações foram realizadas via homoionização com cloreto de cálcio e posterior intercalação com compostos orgânicos com ação quelante de metais. Os melhores resultados de remoção de íons cobre, superiores a 95%, foram obtidos em pH 8 com as bentonitas modificadas com 1,1 Fenantrolina e com Etilenodiamina. A capacidade de acumulação alcançada, 107,53 mg de Cu/g de bentonita, é muito superior à de outros materiais sorventes alternativos propostos em estudos similares. Foi comprovada ainda a sorção em flocos (obtidos com polímeros solúveis), que permite realizar em uma etapa a remoção de íons e a separação sólido/líquido. Os resultados são discutidos em termos dos fenômenos interfaciais envolvidos e dos potenciais práticos deste novo sorvente e da nova técnica de sorção em flocos.

INTRODUÇÃO

A presença de íons de metais pesados nos efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias tem-se tornado um problema tecnológico e/ou econômico pois estes metais devem ser removidos dos efluentes antes de serem descarregados no meio ambiente. No tratamento de efluentes, os processos de sorção com sorventes tradicionais – carvão ativado e resinas de troca iônica – são considerados onerosos, o que dificulta a sua utilização industrialmente.

Desta forma, diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial,

tais como: altas capacidades de sorção, abundância e baixo custo (Costa, 1999; Bailey *et al.*, 1999; Reed *et al.*, 1997; Schneider e Rubio, 1999; Al-Haj Ali e El-Bishtaw1, 1997).

A partir dos últimos anos, no entanto, estudos mais aprofundados das propriedades das bentonitas vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais sorventes alternativos. Estas argilas são constituídas por minerais do tipo montmorilonita ou esmectita (De Sousa Santos, 1975) dispostas em lamelas paralelas de hábito monoclinico, sendo que cada retículo elementar resulta da associação de duas camadas de tetraedros (sílica) e uma camada de octaedros (gibbsita – hidróxido de alumínio) originando a estrutura do tipo 2:1 ou T-O-T (De Azambuja, 1970).

As esmectitas caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{+2} ou Fe^{+3} , principalmente. Esta substituição isomórfica origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades; que deverão ser compensadas por cátions (Lagaly, 1981). Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica, semelhante às zeolitas naturais (Betejtin, 1977; Slabaugn, 1958)

As esmectitas têm sido empregadas no tratamento de efluentes devido à sua propriedade de troca catiônica, mas, por sua pouca capacidade de acumulação de íons metálicos, têm limitada sua maior aplicabilidade. Neste sentido, foi observado por vários autores (Coelho e De Sousa Santos, 1988; Appleton *et al.*, 1999), que a baixa capacidade de acumulação das bentonitas poderá ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos tornando-as materiais supersorventes com altas capacidades de remoção e de acumulação de poluentes.

A Tabela I mostra resumidamente alguns estudos publicados onde se utilizam diferentes tipos de argilominerais - naturais ou modificados - na remoção de

metais e compostos orgânicos contidos em soluções aquosas.

Tabela I. Estudos publicados sobre a remoção de metais e compostos orgânicos em argilominerais.

Argilomineral	Capacidade de remoção mMolg ⁻¹	Autores
MS + compostos orgânicos	Cu ⁺² ; 0,90 Ni ⁺² ; 0,64	Appleton, Cox e Rus-Romero, 1999.
E+Al ₂ (OH) ₅ Cl e E+Cr(NO ₃) ₃	Clorofenóis; 20*10 ⁻³	Zielke e Pinnaraia, 1988
E magnésicas.	Co ⁺² ; 27,5*10 ⁻³	Schlegel, Charlet e Manceau, 1999
E policatiônica	Zn ⁺² ; 0,739 Pb ⁺² ; 0,738	Brigatti <i>et al.</i> , 1995.
MS + cloreto de cetil pirídio.	Clorofenóis; 0,08	Srinivasan e Fogler, 1990.
C+ ácido + Na.	Cu ⁺² ; 4,6*10 ⁻³	McBride, 1978
MS	Hg ⁺² ; 2*10 ⁻⁴	Viraraghavan e Kapoor, 1994.
MS + ácido.	Cd ⁺² ; 0,044 Zn ⁺² ; 0,044	González Pradas <i>et al.</i> , 1994
MS + tratamento térmico.	Cd ⁺² ; 0,147 Zn ⁺² ; 0,069	González Pradas <i>et al.</i> , 1994
MS + 3 mercaptopropil – trimetoxisilano	Pb ⁺² ; 0,34 Hg ⁺² ; 0,32	Mercier e Detellier, 1995
C	Pb ⁺² ; 2,29	Orumwense, 1996

MS = Montmorilonita sódica

E = Esmeclitas

C = Caulinita

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os resultados de modificações estruturais nas bentonitas brasileiras - via homoionização e intercalação com agentes quelantes - e avaliar as suas características de sorção na remoção de metais pesados de soluções aquosas. Adicionalmente estuda-se a sorção em flocos de sorvente (com polímeros floculantes) como técnica de sorção-separação sólido / líquido em uma única etapa.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais e métodos: O material sorvente utilizado nos estudos de sorção foi uma bentonita cálcica tratada com barrilha (carbonato de sódio) - BRASGEL - provida de Campina Grande, Paraíba e fornecida pela

Bentonit União Nordeste S.A., São Paulo. As amostras foram utilizadas na granulometria conforme recebida (91,6% < 74µm).

Os reagentes utilizados nos estudos de modificação das bentonitas e no preparo das soluções sintéticas de cobre foram: cloreto de cálcio di-hidratado (Reagan); 8-Hidroxiquinolina (Vectec); Etilenodiamina (Reagan); CTAB (Reagan); EDTA (Ecibra); 1,1 Fenantrolina (Synth); LIX 64N (Henkel) e sulfato de cobre pentahidratado (Reagan). Nos estudos de floculação foram empregados floculantes catiônicos de baixo, médio e alto peso molecular da MAFLOC[®], 440C, 460C e 490C respectivamente e, para o ajuste de pH, foram utilizados soluções de NaOH e HNO₃. As soluções sintéticas foram preparadas com água deionizada.

Homoionização das bentonitas: Nos estudos de homoionização foram utilizadas soluções de 3 mEq de cloreto de cálcio por grama de bentonita. A suspensão 1: 60 de argila-solução foi agitada vigorosamente durante 48 horas, ao final do período de agitação a suspensão foi centrifugada e o material sólido foi lavado com água deionizada até não serem detectados íons cloreto, por meio de solução de nitrato de prata (Degussa), na água de lavagem. O material seco - BENTOCAL - foi estocado e guardado à temperatura ambiente.

Intercalação: Os estudos de intercalação das bentonitas homoiônicas foram realizados com diversos reagentes dissolvidos em solução 1:1 de água deionizada-álcool etílico (Synth), variando-se as concentrações entre 0,25 a 1 g de reagente/grama de bentonita. A suspensão de intercalação, na proporção argila-solução de 1:40, foi agitada vigorosamente durante uma hora e após, foi filtrada. O material sólido foi seco a 60 °C durante 12 horas, desagregado, seco por mais 24 horas e estocado à temperatura ambiente.

Estudos de sorção: Os estudos de sorção em batelada, a partir de solução estoque de cobre de 1000 mgL⁻¹, foram realizados em frascos de 100 mL de capacidade com adição à suspensão, em pH ácido para evitar a precipitação do metal, de uma alíquota desta solução para a concentração de cobre desejada e posterior ajuste às condições de trabalho. O sistema sorvente/soluto foi continuamente agitado (Agitador de rotação orbital Tipo Wagner-MA 160 MARCONI) por um período de tempo determinado. Após este período, a suspensão foi centrifugada (Centrifuga Sigma 2k15) e as soluções sobrenadantes foram analisadas, via Absorção Atômica (SpectraAA 110 - Varian), em relação à concentração de cobre remanescente.

Os cálculos da remoção e da acumulação do cobre nas bentonitas foram realizados empregando-se as seguintes equações:

$$R = (C_i - C_f) * 100 / C_i \quad (1)$$

$$Ac = (C_i - C_f) / M \quad (2)$$

Onde: R = Remoção, %; C_i = Concentração inicial de metal, mgL^{-1} ; C_f = Concentração final de metal, mgL^{-1} ; Ac = Acumulação de metal, mgg^{-1} ; M = Concentração de material sorvente em suspensão, mgL^{-1} .

Os estudos de acumulação foram realizados, mantendo-se fixa a massa de sorvente e variando a concentração de cobre no efluente sintético. A fim de evitar a eventual precipitação dos íons cobre – antes da sorção propriamente dita – em função do aumento de sua concentração e do pH, alíquotas de 0,25 ml de solução de 1000 mgL^{-1} de cobre foram adicionadas gradualmente no intervalo de tempo preestabelecidos para o experimento. A isoterma obtida foi analisada em termos do modelo de sorção de Langmuir e representado pela seguinte equação:

$$1/\text{Ac} = 1/a + 1/a \cdot b \cdot C_e \quad (3)$$

Onde: Ac = Acumulação, mgg^{-1} ; C_e = Concentração no equilíbrio, mgL^{-1} ; a e b são constantes da equação, mgg^{-1} e Lmg^{-1} respectivamente.

As curvas de acumulação foram construídas em termos da quantidade de cobre sorvido expresso em mEq. (miliequivalentes)/grama de sorvente, em função da concentração de cobre no equilíbrio.

Estudos de dessorção: Os estudos de dessorção foram realizados com a adição do sorvente seco contendo o metal adsorvido em uma solução de ácido clorídrico (VETEC) a 2% (em volume) e agitação vigorosa durante 2 horas; findo o período de lixiviação foram retiradas amostras para a determinação da concentração de metal liberado. Para cada ciclo completo de sorção/dessorção, repetido “n” número de vezes, foi determinado o coeficiente de sorção/dessorção utilizando a seguinte equação:

$$K_{SD} = M_{\text{ads}} / M_{\text{des}} \quad (4)$$

Onde: K_{SD} = Coeficiente de sorção/dessorção; M_{ads} = Quantidade de metal adsorvido, mgg^{-1} de sorvente; M_{des} = Quantidade de metal na solução de lixiviação, mgg^{-1} de sorvente.

Estudos de sorção em flocos: O teste de jarros foi utilizado nos estudos de floculação da suspensão de bentonita. Em cada ensaio mantiveram-se fixos a concentração do sorvente, o pH da suspensão e o tempo de sorção e variou-se a concentração e tipo do agente floculante. Durante o tempo de acondicionamento e de floculação a suspensão foi continuamente agitada. Após o processo de formação dos flocos, foi realizada a sorção do efluente sintético, a partir da adição de uma alíquota da solução estoque de cobre, para avaliar a influência da floculação na capacidade de sorção das bentonitas

modificadas. Findo o período de agitação e sedimentação, uma amostra sobrenadante da suspensão foi retirada para a determinação da turbidez residual. (Turbidímetro Hach – 2100 N) e da concentração final de cobre.

Todos os estudos foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente e os valores médios obtidos são apresentados nos gráficos e tabelas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A bentonita foi caracterizada por Difração de Raios-X e os picos que aparecem no difratograma, Figura 1, mostram que seu principal mineral constituinte é a esmectita ou montmorilonita sódica com espaçamento basal de $12,9 \text{ \AA}$. Também estão presentes minerais de caulinita e de quartzo.

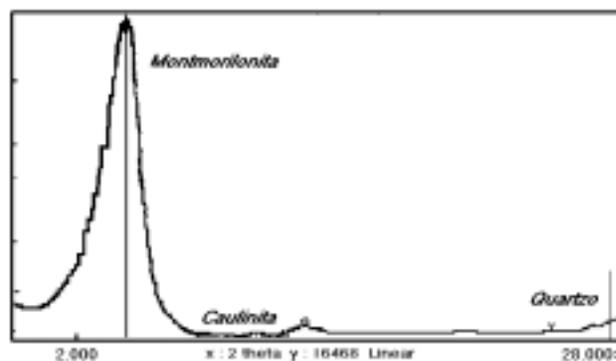


Figura 1: Difratograma da bentonita obtido por Difração de Raios – X.

A morfologia das bentonitas modificadas foi monitorada através de Microscopia de Força Atômica. Na Figura 2 apresenta-se uma imagem topográfica tridimensional da bentonita homoiônica intercalada com 1,1 Fenantrolina - FENAN - onde se observa claramente a disposição empilhada das lamelas constituintes da bentonita como resultado da adsorção das moléculas orgânicas entre as camadas basais, o que deve ser característico de sistemas argilosos do tipo 2:1 após intercalação.

O efeito do pH na remoção do cobre nas amostras estudadas é apresentado na Figura 3 e na Tabela II. Observa-se que a FENAN apresenta taxas de remoção de cobre superiores aos outros sorventes estudados, independente do pH da suspensão, seguida da bentonita intercalada com Etilendiamina - ETIL cuja variação na remoção está relacionada à mudança de pH.

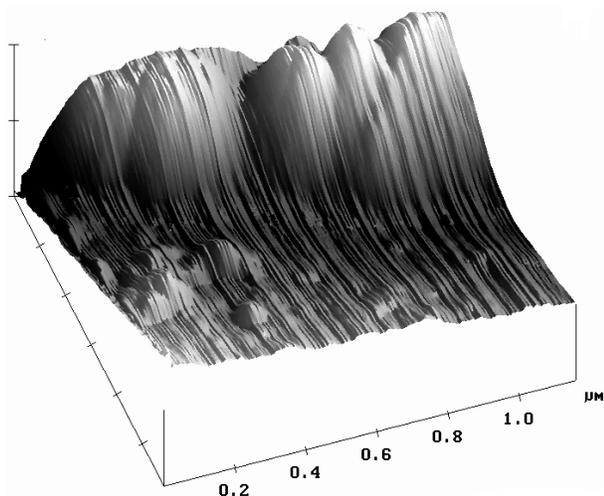


Figura 2. Imagem topográfica tridimensional da FENAN obtida por Microscopia de Força Atômica (MFA).

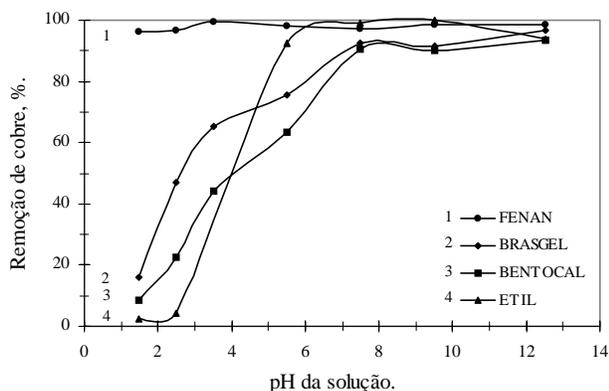


Figura 3: Remoção de cobre em bentonitas não modificadas e intercaladas em função do pH. Concentração de sorvente 1000 mgL^{-1} , concentração de cobre inicial $6,3 \text{ mgL}^{-1}$ e tempo de sorção de 1 hora

A alta remoção apresentada pela FENAN é atribuída, além da presença de sítios ativos para troca iônica remanescentes na superfície da bentonita, ao maior comprimento e flexibilidade das cadeias do composto orgânico intercalado às lamelas do argilomineral. Esta conformação disponibiliza os grupos específicos do quelante na direção do seio da solução, que interagem fortemente com os íons de cobre, via interação química.

Tabela II: Remoção de cobre em função do pH e do tipo de composto de intercalação. Concentração de sorvente 1000 mgL^{-1} , concentração de cobre inicial $6,3 \text{ mgL}^{-1}$ e tempo de sorção de 1 hora

pH da solução	Remoção de cobre, %			
	8-H.*	CTAB	EDTA	LIX 64N
1,5	9,3	3,4	11,0	12,5
2,5	44,2	16,3	33,8	50,2
3,5	93,0	24,1	34,4	78,1
5,5	81,9	55,8	60,0	85,1
7,5	79,0	90,3	78,9	92,1
9,5	81,2	93,4	79,9	89,4

* 8 - H = 8 - Hidroxiquinolina

Por outro lado, nas amostras não modificadas e não intercaladas, a maior remoção apresentada pela BRASGEL em relação à BENTOCAL pode ser atribuída à sua maior área superficial e à maior disponibilidade de sítios ativos na sua superfície. Sabe-se que as bentonitas sódicas quando dispersas num meio líquido apresentam as partículas individualizadas carregadas negativamente, o que facilita a atração eletrostática entre as lamelas do argilomineral e os íons de cobre. Entretanto, nos estudos de modificação - para aumentar a capacidade de sorção das bentonitas - esta dispersão impede a intercalação de reagentes específicos entre as lamelas, situação que é facilitada a partir das amostras cálcicas.

Os estudos de cinética de sorção foram realizados apenas para BRASGEL, ETIL e FENAN e os resultados são apresentados na Figura 4. Esta figura mostra que a cinética de sorção apresenta dois estágios de sorção muito bem definidos: o primeiro deles caracterizado por uma taxa de remoção rápida, nos primeiros 5 minutos de reação, seguida por uma taxa de remoção praticamente constante ao longo do tempo restante de reação, tanto nas amostras de bentonitas intercaladas como na amostra natural.

Para os sorventes estudados foi determinado o parâmetro $t_{1/2}$, valor que expressa o tempo necessário para que a fração entre a remoção do cobre após um período de tempo t de reação e a remoção total do metal no tempo final de equilíbrio atinja 0,5. Sendo assim, os valores de $t_{1/2}$ para a BRASGEL, a ETIL e a FENAN foram de 2,60; 2,67 e 2,72 minutos, fornecendo velocidades de acumulação do cobre nos sorventes de $0,99$; $0,97$ e $0,97 \text{ mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$ respectivamente.

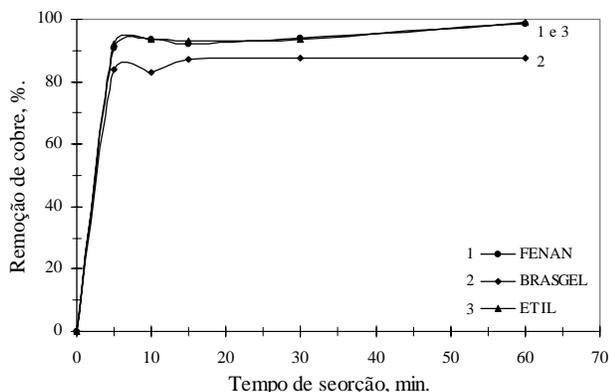


Figura 4: Cinética de remoção de cobre em bentonitas FENAN, ETIL e não modificadas. Concentração de sorvente 1000 mgL^{-1} , concentração de cobre inicial $6,3 \text{ mgL}^{-1}$ e pH da solução de $8,0 \pm 0,2$.

Pelos valores obtidos, observa-se que não existem diferenças significativas na velocidade de remoção entre as bentonitas, no entanto a pequena variação observada na BRASGEL pode ser atribuída à maior facilidade de troca iônica (principal mecanismo responsável pela sorção nestas amostras). Este fato ficou evidente ao se determinar a ordem da cinética de sorção, já que o comportamento apresentado pela BRASGEL foi de completa linearidade, o que é característico de sistemas cinéticos de primeira ordem; entretanto a cinética das amostras intercalada não segue este comportamento, concluindo-se por tanto que a sua cinética é de ordem diferente.

A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção de cobre em bentonitas intercaladas e não modificadas e a capacidade de troca catiônica – CTC – de $0,8 \text{ mEq.g}^{-1}$ para a BRASGEL (dado da empresa fornecedora), representada pela linha horizontal. De acordo com Vansant e Uytterhoeven (1973), em razão da capacidade de sorção das amostras intercaladas exceder a CTC da bentonita, essas isotermas não podem ser interpretadas termodinamicamente como isotermas de troca iônica e o fato da capacidade de sorção da amostra não modificada estar abaixo da CTC indica que seu mecanismo de sorção é totalmente reversível e característico de isotermas de simples troca iônica.

Os resultados de remoção obtidos seguem o modelo de Langmuir, e a partir da linearização da curva obteve-se acumulação de cobre de $9,21$; $53,76$ e $107,53 \text{ mgg}^{-1}$ de BRASGEL, ETIL e FENAN respectivamente. Estudos similares utilizando outros materiais sorventes alcançaram uma acumulação de cobre de $20,2$; $40,8$ e 40 mgg^{-1} para um subproduto do beneficiamento do carvão, plantas aquáticas do tipo *Potamogeton lucens* e zeolitas respectivamente (Costa, Schneider e Rubio, 1999; Schneider e Rubio, 1999 e Rubio e Tessele, 1997). Em

termos comparativos, observa-se que a acumulação do cobre na FENAN e na ETIL está acima dos valores alcançados nestes estudos - vide Tabela I -, o que evidencia a elevada eficiência e alta capacidade de remoção destes sorventes.

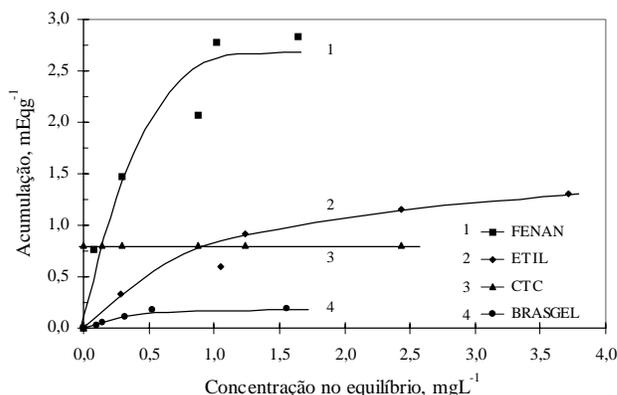


Figura 5: Curva de acumulação da remoção de cobre. Concentração de sorvente 1000 mgL^{-1} , pH da solução de $8,0 \pm 0,2$ e tempo global de sorção de 30 minutos.

Os dados obtidos nos estudos de sorção/dessorção são apresentados na Tabela III. O coeficiente de sorção/dessorção calculado (K_{SD}) oferece informações sobre a possível formação ou não de complexos metálicos a nível superficial na bentonita intercalada e da maior ou menor força de ligação do íon metálico com o sorvente (Rybicka, E. H.; Calmano, W. e Breeger, 1995)

Tabela III. Resultados dos estudos de sorção/dessorção das bentonitas modificadas. Sorção: concentração inicial de cobre $6,3 \text{ mgL}^{-1}$; concentração de sorvente 1000 mgL^{-1} , tempo de sorção 1 hora e pH da solução $8,0 \pm 0,2$. Dessorção: HCl a 2% e tempo de lixiviação de 2 horas.

	Ciclo	Sorção		Dessorção		K_{SD}
		%	M_{ads}	%	M_{des}	
FENAN	1	100	6,3	0	0	n.d.
	2	97,2	12,4	17,3	2,2	5,7
	3	98,8	16,4	34,2	5,6	2,9
ETIL	1	99,0	6,2	97,0	6,0	1
	2	89,6	5,7	100	5,7	1
	3	97,3	6,0	100	6,0	1

n.d. = não determinado

Observa-se nesta tabela que o K_{SD} para a FENAN é maior do que o da ETIL, evidenciando-se com isso o menor grau de dessorção e conseqüente maior grau de fixação do íon metálico neste sorvente.

No entanto, após três ciclos completos de sorção/dessorção, o K_{SD} da FENAN diminuiu gradualmente indicando um aumento na dessorção do cobre. Neste caso o cobre dessorvido do sólido equivale à fração do metal que foi removido da solução por simples troca iônica (mais fácil de ser retirado por lixiviação ácida) e não àquela que foi removida por meio da formação de complexos com o composto orgânico intercalado, que são mais estáveis e que permanecem na estrutura do sorvente. A alta taxa de fixação de cobre na FENAN possibilitaria seu descarte e provável utilização como impermeabilizantes em leitos de aterro de pH alcalino ou, ainda, como material de carga na indústria da construção civil e cimenteira.

Após os ciclos seqüenciais de sorção/dessorção, observou-se uma sorção média do íon cobre para cada ciclo individual de 6,21 mg de Cu / g de sorvente para a FENAN e de 5,98 mg de Cu / g de sorvente para o caso da ETIL, o que representa taxas de remoção de cobre superiores a 95%.

Na Figura 6 são apresentados os resultados obtidos nos estudos de sorção em flocos com a FENAN. Observa-se que o peso molecular e a concentração do floculante catiônico testado influem sensivelmente na remoção do cobre.

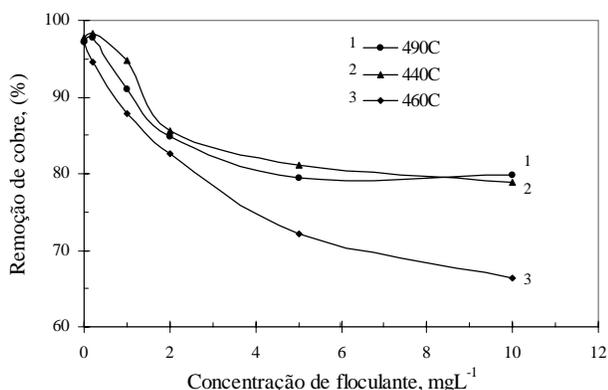


Figura 6: Remoção de cobre em FENAN floculada, segundo o tipo e concentração de floculante utilizado. Concentração de cobre 6,3 mg/L⁻¹; concentração de sorvente 1000 mg/L⁻¹, pH da solução de 8,0 ± 0,2 e tempo global de sorção de 20 minutos.

A melhor remoção alcançada (> 95%) com baixa turbidez residual (6,3 NTU*) foi obtida com o floculante

* NTU: Unidades Nefelométricas de Turbidez.

MAFLOC[®] 440 C para concentração de 1 mg/L⁻¹ e pode-se observar que o fato do material sorvente entrar no processo de sorção na forma floculada não afeta significativamente sua capacidade de remoção quando comparada com aquela obtida com o sorvente na forma não floculada.

Adicionalmente, os flocos formados, de granulometria entre 1 e 2 mm aproximadamente, foram resistentes à agitação ao longo do período de sorção o que viabiliza a sua utilização em sistemas contínuos de remoção e separação sólido/líquido - processo que foi amplamente estudado por Serpa (2000) na sorção em flocos de carvão ativado.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a modificação via homoionização e intercalação aumentou significativamente a capacidade de sorção e acumulação de íons cobre nas bentonitas brasileiras. As bentonitas modificadas com 1,1 Fenantrolina alcançaram remoção de íons cobre superior a 95% independentemente do pH e a capacidade de acumulação obtida foi de 107,53 mg de Cu/g. As bentonitas modificadas com Etilenodiamina alcançaram remoção de íons cobre superior a 95% para pH básico e a capacidade de acumulação obtida foi de 53,76 mg de Cu/g. A capacidade de acumulação obtida para estes sorventes é superior à de outros materiais alternativos propostos em estudos similares. Os principais mecanismos de sorção que operam são a troca iônica e a adsorção química de complexação do íon metálico pela Fenantrolina ou Etilenodiamina.

Devido à boa estabilidade mecânica, quanto a desagregação, apresentada pelos flocos a utilização dos mesmos em processos contínuos de remoção e separação sólido/líquido em um único reator como, por exemplo, em leito fluidizado, se torna viável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições de fomento à pesquisa no Brasil e no Panamá. Agradecimentos especiais à CAPES e ao CNPq, à SENACYT (Panamá) pelo apoio financeiro e à Bentonit União Nordeste S.A. pelas amostras.

REFERÊNCIAS

- Al-haj Ali, A. and El-Bishtawi, R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 69, p. 27 – 34, 1997.
- Appleton, Q.; Cox, M. and Rus-Romero, J. The removal of metals from aqueous solution using organic

- extractants adsorbed into clay minerals. Em Congresso Internacional REWAS'99- Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology-REWAS'99, TMS-Inasmet. (L.Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, Eds.), **Proceedings**. San Sebastián-Espanha, Setembro de 1999, p. 2439-2448.
- Azambuja, M. A. de **Intemperismo, origem e formação dos solos**. Editora CEUE, UFRGS, Porto Alegre, 95 p., 1970.
- Bailey, S. E; Olin, T. J.; Bricka, M. and Adrian, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. v. 33, n. 11, p. 2469 – 2479, 1999.
- Betejtin, A. **Curso de Mineralogía**. Editorial Mir, Moscú, 1977, 739 p.
- Briagatti, M. F.; Corradini, F; Franchini, G. C.; Mazzoni, S.; Medici, L. and Poppi, L. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste – water: exchange of Zn^{+2} and Pb^{+2} from aqueous solutions. **Applied Clay Science**. v. 9, p. 383 – 395, 1995.
- Coelho, A. e De Sousa Santos, P. Propriedades catalíticas dos argilominerais (Parte2:) argilominerais intercalados e pilarizados. **Boletim Técnico da Petrobrás**. v. 31, n. 2, p. 143 – 157, 1988.
- Costa, C. A.; Schneider, I. A. H. e Rubio, J. Remoção de metais por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**. n. 59, p. 50- 56, 1999.
- González Prada, E.; Villafranca, M.; Canton, F. Socías M. and Fernández, P. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 59, p. 289 – 295, 1994.
- Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds. **Clay Minerals**. v. 16,1 - 21, 1981.
- McBride, M. B. Copper (II) interactions with kaolinite: factores controlling adsorption. **Clays and Clay Minerals**. v. 26, n. 2, p. 101 – 106, 1978.
- Mercier, L. and Detellier. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the inderlamellar surface of montmorillonite. **Environmental Science and Technology**. v. 29, p. 1318 – 1323, 1995.
- Orumwense, F. F. O. Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 65, p. 363 – 369, 1996.
- Reed, B. E; Lin, W.; Matsumoto, M. R. and Jensen, J. N. Physicochemical processes. **Water Environment Research**. v. 69, n. 4, p. 444 – 462, 1997.
- Rubio, J. and Tessele, F. Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation. **Minerals Engineering**. v. 10, n. 7, p. 671 – 679, 1997
- Rybicka, E. H.; Calmano, W. and Breeger, A. Heavy metals sorption / desorption on competing clay minerals; an experimental study. **Applied Clay Science**. v. 9, p. 369 – 381, 1995.
- Serpa, A. L. **Tratamento de efluentes líquidos por sorção em leito fluidizado**. Porto Alegre, 2000, 84 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Souza De Santos, P. **Tecnologia de argilas**. Vol 2 aplicações. Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.
- Schlegel, M. L.; Charlet, L. and Manceau, A. Sorption of metal ions on clay minerals. II mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 220, p. 392 – 405, 1999.
- Schneider, I. A. H. and Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. **Environmental Science and Technology**. v. 33, n. 13, p. 2213 – 2217, 1999.
- Slabaugh, W. H. Cation exchange properties of bentonite. **Journal of Physical Chemistry**. v. 58, p. 162 – 165, 1958.
- Srinivasan, K. R. and Fogler, H. S. Use of inorgano – organo – clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. **Clays and Clay Minerals**. v. 38, n. 3, p. 287 – 293, 1990.
- Vansant, E. F. and Uytterhoeven, J. B. The adsorption of aromatic, hetrocyclic and cyclic ammonium cations by montmorillonite. **Clay Minerals**. v. 10, p. 61 – 69, 1973.
- Viraraghavan, T. and Kapoor, A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. **Applied Clay Science**. v. 9, p. 31 – 49, 1994.
- Zielke, R. C. and Pinnavaia, T. J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. **Clays and Clay Minerals**. v. 36, n. 5, p. 403 – 408, 1988.