



CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ARGILA BOFE NA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM EFLUENTES SINTÉTICOS.

R. S. S. Cunha^{*1}; J. D. Mota¹; M. G. F. Rodrigues¹

1- Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Av. Aprígio Veloso 882– Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande – PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – Fax: 2101-1488 – E-mail: rocheliachel@hotmail.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: Este estudo investigou o potencial da argila Bofe como adsorvente no processo de separação de íons metálicos (Zinco e Cádmiu), utilizando-se sistema de banho finito seguindo um planejamento fatorial 2², tendo como variáveis de entrada: pH e concentrações e como variáveis de saída: percentual de remoção e capacidade de remoção. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a argila bofe, proveniente do município de Boa-Vista/PB, por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e capacidade de troca de cátions (CTC) e avaliar o potencial de adsorção da argila. As combinações das técnicas DRX e CTC evidenciaram características ao grupo das argilas esmectíticas. No processo de adsorção verifica-se uma remoção de 98,50% da concentração inicial de cádmio e capacidade de remoção de 4,69 mg para cada grama de argila. Para remoção de íons de zinco, um percentual de remoção de 98,47% e capacidade remoção de 3,93 mg de íons de zinco para cada grama de argila. Desta forma, a argila Bofe mostrou-se ser promissora como um adsorvente no tratamento de águas residuais contendo zinco e cádmio em efluentes sintéticos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; sistema de banho finito; argila Bofe; Zinco; cádmio.

ABSTRACT: This study investigated the potential of Bofe clay as adsorbent in the separation of metal ions (zinc and cadmium) process using finite bath system following a 2² factorial design, having as input variables: pH and concentrations and as output variables: Percent removal and removal capabilities. The objective of this study was to characterize the bofe clay, from the municipality of Boa-Vista/PB, by the techniques of X-ray Diffraction (XRD) and cation exchange capacity (CEC) and evaluate the potential for adsorption of clay. The combinations of the XRD and CEC showed characteristics of the group smectite clays. In the adsorption process there is a removal of 98.50% of the initial concentration of cadmium removal capacity of 4.69 mg for each gram of clay. For removal of zinc ions, one percentage removal and 98.47% removal capacity of 3.93 mg of zinc ion for each gram of clay. Thus, the clay Bofe proved to be promising as an adsorbent for treating wastewater containing zinc and cadmium in synthetic wastewater.

KEYWORDS: adsorption; finite bath system; Bofe clay; zinc; cadmium.

1. INTRODUÇÃO.

As multiplicidades de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria de petróleo dão uma visão da complexidade de problemas dos efluentes por ela gerados como relata Braile et al,

(1993). Entre os diversos efluentes gerados na indústria de petróleo, encontram-se as águas de produção, que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Entre estes componentes, destacam-se os metais pesados, onde a sua concentração pode exceder limites permissíveis pela legislação em vigor,



constituindo-se em um grave problema ambiental, pois a exposição e acúmulo desses contaminantes nos ecossistemas causam grandes riscos à saúde dos seres vivos segundo Silva et al., (2001).

Jimenez, Bosco e Carvalho (2004) relatam que a quantidade de resíduos perigosos produzidos pelas indústrias no Brasil é da ordem de três milhões de toneladas/ano e apenas 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, os 72% restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento.

Dentre os resíduos industriais perigosos podem-se encontrar elementos altamente poluentes como o metal pesado cádmio e zinco. Estes se destacam pela elevada toxicidade, a grande capacidade de acumulação nos tecidos, onde pode ser considerado causador de vários males a saúde humana de acordo com Olga (1996).

A crescente busca por alternativas que visem melhorar e minimizar os grandes impactos provocados pela emissão de metais tóxicos por diversas indústrias vem causando questionamentos a cerca de toda essa problemática ambiental, pelo fato destes poluentes serem grandes agentes contaminantes principalmente das águas superficiais e do subsolo.

Os metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico superior a 5 g/cm³, sendo considerados “elementos traço” por serem naturalmente encontrados em poucas partes por milhão (ppm) Mattiazzo-Prezotto (1994).

A toxidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. De acordo com o IARC (1993), Agência Internacional para Pesquisa do Câncer, estes elementos são classificados como cancerígenos para o ser humano (grupo I). Alguns trabalhos relacionam os tipos de câncer que podem estar associados com a exposição ao cádmio, são eles: câncer nos rins e trato urinário, fígado e estômago segundo Shigematsu et al., (1979) e câncer de próstata de acordo com Bako et al., (1982). Outros problemas ligados ao cádmio são: efeitos tóxicos nos rins, pulmões e sistema reprodutor, conforme Souza et al., (1998). Seu acúmulo no organismo pode também ser responsável pelo desenvolvimento de hipertensão, doenças do coração, enfisema, formação de catarata nos olhos, atrofia muscular e porosidade nos ossos como relatam Hallenbeck (1984) e Ramakrishnan (1995). O zinco quando em contato mm níveis superiores a 100mg/dia essa substância torna-se tóxica à saúde, além disso,

poder causar muitos outros danos à saúde como microcitose dos glóbulos vermelhos, neutropenia e redução de imunidade, como informa Araújo et al., (2009).

No entanto, mesmo com essa alta toxicidade, o cádmio e o zinco são bastante utilizados na indústria, estando presentes nos setores de fabricação de baterias, recobrimentos, pigmentos e estabilizadores. Estudos sobre os rejeitos industriais contendo cádmio e zinco mostram que cerca de 30 mil toneladas do elemento são lançadas por ano no meio ambiente como relata Azevedo et al., (2008).

Assim, visando à preservação do meio ambiente, buscando principalmente à diminuição e/ou eliminação dos íons cádmio e zinco dos resíduos industriais, utilizou-se da teoria da adsorção para desenvolver um método simples, eficiente e barato para a remoção deste elemento de efluentes líquidos. Desta forma, o estudo de novas tecnologias e processos para remoção de metais pesados tem sido proposto. Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações. De acordo com Ruthven (1984) a adsorção é uma operação de transferência de massa onde, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido.

Diante de toda essa problemática as legislações estão cada vez mais severas e assim, na tentativa de amenizar os impactos causados por estes metais, as argilas surgem de maneira eficiente para serem utilizadas como adsorvente.

Conforme Alther (2008) dentre o grupo das argilas, as esmectitas são largamente utilizadas em diversas aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção.

Este estudo, assim como outros trabalhos vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados como relatam Lima (2011), Mota et al., (2011), Rodrigues (2003) e Patrício (2012), onde investigaram as melhores formas de tratamentos de efluentes contaminados por metais pesados utilizando argilas nacionais e internacionais, naturais e tratadas, como materiais alternativos adsorventes. Com isto, este trabalho visa caracterizar e avaliar a argila Bofe natural no



processo de remoção de cádmio e zinco, em sistema de banho finito com um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi à argila Bofe do grupo das esmectitas, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonisa do Nordeste S.A., proveniente do município de Boa-Vista/PB - Brasil.

2.2. Caracterização da Amostra

2.2.1 Difração de raios X (DRX): As amostras de argilas foram peneiradas e colocadas em porta amostra de alumínio para as medições de difração de raios-X. Os padrões de DRX dos materiais foram obtidos no equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50°.

2.2.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC): Inicialmente, foram pesados 5,0 g da amostra de argila e colocado em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida agitado em agitador magnético por 12 horas.

Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio e foi centrifugada novamente. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à 60°C \pm 5°C por 24 horas.

Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho. Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de

aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação (1):

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{\text{HCl}} \times 100}{M} \quad (1)$$

em que:

CTC é a capacidade de troca catiônica (meq.g^{-1}); N

é a normalidade do HCl = 1 N;

F é o fator de correção do ácido ($f = 1$);

V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL);

M é a massa da amostra (g).

2.3. Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além de possibilitar realizar uma análise das interações entre estes fatores, por meio da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0

Foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição dos três pontos centrais permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 de acordo com Montgomery, (1996).



Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2².

Ensaio	Fator C _i (ppm)	Fator (pH)	Nível do Fator C _i (mg.L ⁻¹)	Nível do Fator C _i (mg.L ⁻¹)
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

2.4 Preparações dos efluentes sintéticos

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir dos reagentes nitrato de cádmio tetra hidratado [Cd(NO₃)₂.4H₂O] e nitrato de zinco hexa hidratado [Zn(NO₃)₂.6H₂O], nas concentrações: 10, 30 e 50 mg/L.

Para ajustar o pH das soluções para os respectivos valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) durante todo ensaio

2.5 Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Onde foram pesados 0,5 g de argila e colocados em contato com 50 mL da solução contendo cádmio e zinco separadamente com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observava-se a variação de pH, ajustando-o (quando necessário).

2.5.1 Determinação da quantidade de cádmio e zinco: Na determinação de íons metálicos foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a

determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente preciso rápido e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra. A percentagem de remoção (%Rem) e a Capacidade de Remoção em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas por meio das Equações (2) e (3), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

em que: %Rem é a percentagem de cádmio ou zinco removido; C_i é a concentração inicial (mg/L); C é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (2)$$

em que: q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS

Na Figura 1 está ilustrado o difratograma de raios X da argila Bofe natural.

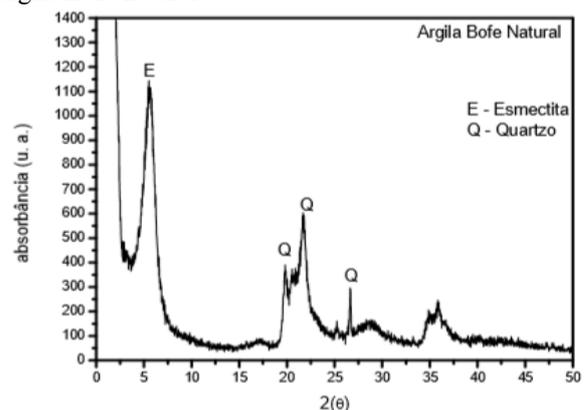


Figura 1. Difratograma de raios X da argila Bofe natural.

No difratograma de Raios X da argila Bofe (Figura 1), observa-se o pico característico em d001 correspondente ao argilomineral da esmectita com distância basal (d001) de 17,9 Å de acordo com Wang et al., (2004) e Choy et al., (1997). A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 Å e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observa-



se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar de $d=4,96 \text{ \AA}$, $d=4,55 \text{ \AA}$ e $d=3,71$ respectivamente que corresponde à presença de quartzo como impureza conforme Pinto (2005); Bhattacharyya e Gupta (2008). A identificação por difração de raios X mostrou que a argila Bofe tem como argilomineral predominante a esmectita.

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Capacidade de troca catiônica da argila Bofe natural.

Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Argila Bofe Natural	71

O valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas encontrados na literatura, 3 a 150 meq/100 g de argila por Grim (1968) e Gomes (1988).

A argila Bofe natural apresentou uma troca catiônica no valor de 0,71 meq por cada grama de argila natural, valor esse que encontra-se dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas, conforme Pereira (2008).

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de cádmio e zinco pela argila Bofe.

Tabela 3. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² com três pontos centrais para remoção de cádmio e zinco.

Ensaio	C_i (ppm)	pH	Cádmio		Zinco	
			%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
1	10	3	97,35	0,81	94,00	0,80
2	50	3	93,60	4,68	78,26	3,60
3	50	5	93,88	4,69	85,43	3,93
4	10	5	97,11	0,81	98,47	0,84
5	30	4	98,50	2,96	94,04	2,49
6	30	4	98,10	2,94	93,70	2,48
7	30	4	97,93	2,94	94,19	2,50

Verifica-se que para os ensaios de remoção de cádmio utilizando a argila Bofe, o melhor resultado de percentagem de remoção é atingido

em pH (pH4) no ensaio 5, removendo (98,50%) para a remoção de zinco observamos no ensaio 4 removendo (98,47%). Em relação aos valores de resposta para capacidade de remoção, o melhor resultado é atingido no nível de concentração ($C_i = 50 \text{ ppm}$), obtidos no ensaio 3 removendo 4,69 mg de cádmio por cada grama de argila. Para remoção de zinco a argila adsorveu 3,93 mg de zinco para cada grama de argila. Observa-se que para os melhores resultados de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) foram atingidos no ensaio com o nível mais elevado de pH. Já as concentrações foram diferenciadas para estes dois resultados, onde para o %Rem foi igual a 30ppm e para a q_{eq} foi 50ppm para cádmio enquanto para zinco o melhor %Rem foi a 10ppm e para a q_{eq} foi 50ppm. Estes valores são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelo metal cádmio e zinco, que de acordo com Bergaya et al., (2006), as argilas apresentam uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte sequência: $Ca^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação de metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção conforme Kaya e Ören 2005. Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação de acordo com Gupta e Bhattacharyya (2005).

O planejamento experimental fatorial 2² mais 3 repetições no ponto central para o banho finito, foi analisado utilizando um software estatístico (Minitab 15.0). O modelo obtido e a avaliação da regressão dos dados foram obtidos a partir das variáveis independentes: concentração e pH, com relação as variáveis dependente: percentual de remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}).

As equações 3 a 6 mostram o modelo obtido para a argila Bofe para as duas respostas na remoção de Cádmio e Zinco, respectivamente:

$$\% \text{ Rem}_{Cád.} = 95,485 + 3,49 C_i \times pH \quad (3)$$

$$q_{eq \text{ Cád.}} = 2,748 - 3,875 C_i \times pH \quad (4)$$

$$\% \text{ Rem}_{Zinc.} = 89,04 - 7,195 C_i + 2,91 pH + 0,675 C_i \times pH \quad (5)$$

$$q_{eq \text{ Zinc.}} = 2,292 + 1,472 C_i + 0,092 pH + 0,0725 C_i \times pH \quad (6)$$



em que:

%Rem é a porcentagem de remoção;

pH é o nível do potencial hidrogeniônico;

q_{eq} é a capacidade de remoção (mg/g);

C_i é o nível da concentração inicial.

Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 97,93%, 99,99%, 99,87 e 99,99% dos dados experimentais são explicados pelos modelos de 3 a 6, respectivamente.

A análise estatística comprovou um efeito significativo da concentração na remoção de cádmio, para remoção de zinco os modelos mostram que há uma maior dependência também da Concentração.

As Figuras de 2 a 5 mostram os diagramas de Pareto dos efeitos da concentração inicial e pH sobre as resposta Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}) do sistemas metal/argila Bofe.

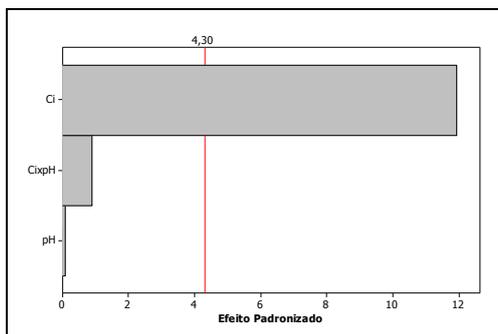


Figura 2: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema Cádmio/argila Bofe.

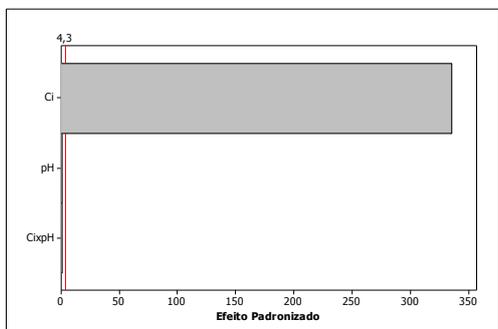


Figura 3: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta q_{eq} no sistema Cádmio/argila Bofe.

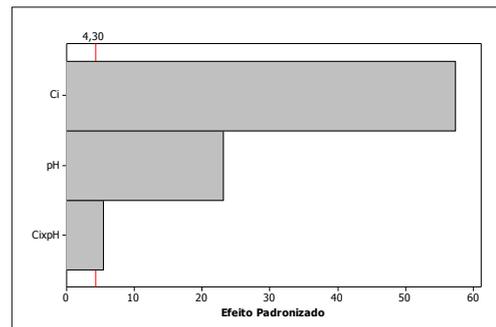


Figura 4: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta %Rem no sistema Zinco/argila Bofe.

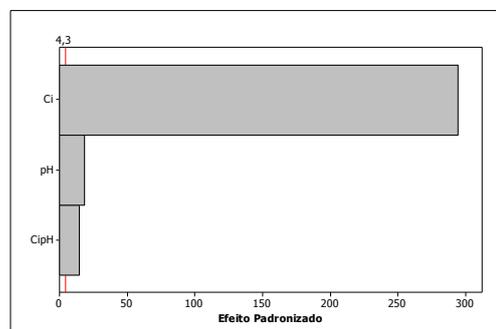


Figura 5: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta q_{eq} no sistema Zinco/argila Bofe.

Através da análise estatística dos dados, visualmente expressa pelos diagramas de Pareto das Figuras 2 e 3, não se verifica efeito significativo da interação entre os fatores nem da variável pH, sobre a resposta Percentagem de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq}) de cádmio. Entretanto, é notória a significância do efeito principal (concentração) sobre as resposta. Na figura 4 e 5, as variáveis concentração inicial, pH e interação apresentaram efeitos significativos sobre a resposta na remoção de zinco.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a remoção de íons metálicos (cádmio e zinco) foram investigadas usando a argila Bofe natural.

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber na análise de difração de raios X, que a argila Bofe é formada basicamente pelo argilomineral esmectita. O valor da capacidade de troca de cátions foi um valor esperado para argilas esmectíticas.



Para os resultados relacionados à remoção e a capacidade de remoção de cádmio em argila natural em sistema de banho finito com o planejamento fatorial 2^2 , as condições que apresentaram melhores resultados foram pH igual a 4 e 5 e concentração inicial de 30 e 50ppm para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio, respectivamente. Onde se obteve 98,50% de remoção de cádmio e para capacidade de remoção 4,69 miligrama de cádmio foram removidos em 1 grama de argila. Para remoção de zinco as condições que apresentaram melhores resultados foram pH igual a 5 e concentração inicial de 10 e 50 ppm para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio, respectivamente. Onde se obteve 98,47% de remoção e para capacidade de remoção 3,93 miligrama de zinco foram removidos em 1 grama de argila valores próximos ao encontrado por Lima et al., (2012).

Assim, pode-se sugerir que a argila Bofe natural apresentou-se promissora como adsorvente para utilização em tratamento de efluentes sintéticos na remoção de cádmio e zinco.

5. REFERÊNCIAS

ALTHER, G. R. Removing oil from water with organoclays. *Filtration Separation*, v.45, p.22-24, 2008.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *Sci. Plena.*, v. 5, p. 1 – 6, 2009.

AZEVEDO, B. S. M.; RIZZO, A. C. L.; FERREIRA L. S. G.; SOBRAL, L. G. S. REICHWALD, D.; WALCHAN, G. M. “Utilização da fibra da casca de coco verde como suporte para a formação de biofilme visando o tratamento de efluentes”. *Série Tecnologia Ambiental*. 140 p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.

BAKO G.; SMITH E. S.; HANSON J.; DEWAR R. “The geographical distribution of high cadmium concentrations in the environment and prostate cancer in Alberta.” *C. J P. H.*, v. 73, p. 92- 94, 1982.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Ad. Col. Inter. Sc.*, v.140, p.114-131, 2008.

BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A – *Manual de tratamento de águas residuais industriais*. CETESB, São Paulo, 1993.

C. F. GOMES, *Argilas: o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1988.

CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Mat. Let.*, v.33, p.143-147 1997.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb (II). *App. Clay Sc.*, v.30, p.199-208, 2005.

HALLENBECK, W. H. “Human health effects of exposure to cadmium”. *J Cell Mol Life Sci*, v. 40, n. 2, p. 136-142, 1984.

IARC. INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. “Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry”. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, v. 58 p. 444, 1993.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. “Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares”. *Q. Nova*, v. 27, n.1, 2004.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. *J. Haz.*, v.125, p.183-189, 2005.



LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2011.

LIMA, W. S. ; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel, Sc Plen., v. 8, n.4, 2012.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. M., comportamento de cobre, cádmio e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH, Tese (livre docência) Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba, Universidade de São Paulo p.197, 1994.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. Braz. J. Petr. G., p 097-107, 2011.

OGA, S. “Fundamentos de toxicologia”. São Paulo: Atheneu, 1996.

PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2012.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

PINTO, C. A. Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais

Pesados. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade de São Paulo, SP. 2005.

R. E. GRIM; Clay Mineralogy, 2nd Ed., McGraw- Hill Book, New York, EUA, 1968.

RAMAKRISHNAN S. “Smoking of beedies and cataract: cadmium and vitamin C in the lens and blood.” Br J Ophthalmol, v. 79, p. 202-206, 1995.

RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cer., v.49, p.146-150, 2003.

RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, p. 436, 1984.

SHIGEMATSU I.; MINOWA M.; YOSHIDA T. “Recent results of health examinations on the general population in cadmium-polluted and control areas in Japan.” Environ Health Persp. v. 28, p. 205-210, 1979.

SILVA, S.F; DUARTE, M.M.L; JUNIOR, L.M.B – Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo. Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2001.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

SOUZA, S. N.; SILVA, M. S.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B. “Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num Latossolo Vermelho Escuro”. Seminário sobre gerenciamento de biossólidos do mercosul. Curitiba, 1998.

WANG, C.C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F. Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. J. of Coll. Int. Sc., v.280, p.27-35, 2004.