



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAS ADSORVENTES À BASE DE CAULINITA
PARA ADSORÇÃO DE COBRE**

Bolsista: João Vitor Silva de Loureiro, CNPq

Manaus

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAS ADSORVENTES À BASE DE CAULINITA
PARA ADSORÇÃO DE COBRE**

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0007/2008

Bolsista: João Vitor Silva de Loureiro

Orientador: Prof^o Dr^o Genilson Pereira Santana

Manaus

2010

**SÍNTESE DE NOVOS MATERIAS ADSORVENTES À BASE DE
CAULINITA PARA ADSORÇÃO DE COBRE**

RESUMO

A contaminação por metais pesados acaba gerando um desequilíbrio ambiental no sistema aquático da natureza. Uma boa alternativa para amenizar o problema é o uso de métodos de adsorção, cuja retenção de íons pode ocorrer em sistemas líquido-gás, líquido-líquido e sólido-gás. Este trabalho pretende sintetizar um novo adsorvente à base do argilomineral caulinita, devido sua viabilidade, eficiência e baixo custo. O princípio da síntese é baseado na modificação da estrutura da caulinita aproveitando sua superfície hidroxilada e oxigenada. Para tanto, o argilomineral foi submetido à calcinação com outros materiais: matéria orgânica, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro. Dentre os resultados esperados, está a combinação do alumínio fornecido na forma de hidróxido de alumínio com o alumínio da caulinita para provocar uma modificação estrutural. No caso da matéria orgânica espera-se que em altas temperaturas ocorra uma atmosfera redutora o que pode possibilitar a modificação estrutural da caulinita de tal forma a aumenta a sua capacidade de troca catiônica. O contaminante que será usado para testar a capacidade de adsorção é o Cu^{2+} , que é um metal pesado normalmente despejado no Pólo Industrial de Manaus. Nesse sentido, serão feitos vários experimentos cinéticos de adsorção envolvendo o material sintetizado e o Cu^{2+} . Como resultado principal desta etapa do projeto, temos os materiais sintetizados com algumas combinações de misturas e temperaturas, tais como Caulinita pura (600, 700, 800 e 900 °C), Caulinita com Açúcar (400, 500, 600 e 700 °C) e Caulinita com $\text{Al}(\text{OH})_3$ (600, 700, 800 e 900 °C). Esses materiais serão utilizados para os testes de adsorção.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Metais pesados.....	6
2.2. Caulinita.....	6
2.3. Aspectos teóricos de adsorção.....	8
2.4 Modelo de Langmuir	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1. Coleta de amostra e purificação da caulinita	10
3.2. Preparo de adsorventes à base de caulinita, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro.....	10
3.4. Caracterização da Caulinita in natura e ativada	10
4. RESULTADOS	10
4.1. Experimentos de adsorção.....	11
5. CONCLUSÃO	12
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	12
7. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	18

1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais normalmente geram resíduos, muitas vezes tóxicos e perigosos. Ao serem despejados na natureza causam danos ao ambiente que representam grandes riscos de contaminação humana. A possibilidade de impactos ambientais fez com que muitos países mundiais estabelecessem resoluções e leis com a finalidade de reduzir ou mesmo determinar a proibição de fabricação de muitos produtos. O rigor de determinadas leis obrigou muitas industriais mundiais a desenvolver novos métodos de fabricação e mesmo processos para os tratamentos de seus rejeitos. Na busca da minimização desses problemas, a reutilização de rejeitos em processos industriais passou a ser importante, haja vista que diminui o volume de materiais lançados no ambiente, o que contribui significativamente para a sua redução do mesmo (BAIRD, 2002).

Particularmente, no caso do Pólo Industrial de Manaus, o lodo galvânico, que é o resultado do tratamento de efluentes da indústria de tratamento superficial de peças, é um dos resíduos que mais causam poluição aquática, principalmente no Igarapé do Quarenta (GUEDES, 2003). Algumas fábricas têm resolvido o seu problema, como em fábricas de cimentos, que utilizam este rejeito como uma de suas matérias-primas. Entretanto, a água de lodo galvânico ainda apresenta altas concentrações de metais pesados, principalmente Ni, Cu, Cr, Zn e Fe (DAS e JANA *et al.*, 2006). Outro problema relacionado ao lodo galvânico é sua lixiviação, pois ao entrar em contato com as águas das chuvas, pode promover a contaminação da cadeia alimentar com metais pesados. Devido a sua natureza química, a biodegradação ou assimilação desses metais pelo ambiente não é realizada de acordo com as exigências ambientais de saúde pública.

Existem muitos processos capazes de retirar ou imobilizar os metais pesados presentes em resíduos líquidos. Dentre os quais se destacam os métodos eletroquímicos, precipitação, ultrafiltração, adsorção etc. (MANAHAN, 1999). O processo de adsorção se apresenta como uma boa opção devido ao fato de sua viabilidade, eficiência e baixo custo, e esse projeto propõe sintetizar adsorventes à base de Caulinita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e matéria orgânica para imobilização de cobre. Os materiais sintetizados serão caracterizados pelos seguintes métodos físicos: DRX, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-FT) e Mössbauer, Termoanálise (TG, DTA ou DSC) e porosidade e área superficial (BET).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais pesados

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, é comum encontrar na literatura, sinônimos, como "*metais traços*", "*elementos-traços*", "*micronutrientes*", "*microelementos*", entre outros (DUARTE e PASQUAL, 2000). Todos esses termos variam de acordo com o ramo da ciência: Biologia, Geociência, Agronomia etc.

Alloway (1990) adota a expressão "metais pesados" para os metais e ametais que estejam associados com poluição e toxicidade, incluindo alguns elementos essenciais aos organismos vivos, em baixas concentrações. Zarazua e colaboradores (2006) descrevem que os metais pesados são os poluentes mais comuns no ambiente, principalmente na água, pois os mesmos podem ser provenientes de fontes naturais, como o ciclo biogeoquímico ou antrópicas, assim como os lixiviados de aterros (chorume) e efluentes (industriais ou domésticos). A concentração de metais pesados e seu impacto no ambiente podem ser modificados pela interação destes com os constituintes naturais da água. A Tabela 1 mostra o efeito e a toxicidade sobre o metal pesado objeto de estudo deste projeto, em algumas espécies de água doce.

O Cu tem função biológica essencial para o metabolismo celular no transporte de ferro e constituinte de diversas enzimas tais como: ceruloplasmina (carreia o Fe^{2+} armazenado para o local de síntese da hemoglobina) e superóxido dismutase (protege a célula da lesão oxidativa produzida por superóxidos). Quanto a sua toxicidade, é muito tóxico para as plantas; altamente tóxico para invertebrados, moderadamente para mamíferos. A toxicidade crônica ocorre principalmente em portadores de insuficiência renal sob hemodiálise. Manifesta-se por disfunção e lesão hepatocelular. As principais formas de Cu encontradas nas águas doces e salgadas são: Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. O estado de oxidação mais importante no meio aquático é o bivalente. Todo Cu^+ presente no meio ambiente, quando não se encontra complexado, é rapidamente oxidado por qualquer agente oxidante do entorno. O Cu^{2+} liga-se preferencialmente a ligantes inorgânicos como H_2O , OH^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} , via oxigênio, e a compostos orgânicos através dos grupos fenólicos e carboxílicos (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELONA, 1999).

2.2. Caulinita

Segundo De Sena (2005), os argilominerais resultam das alterações químicas das rochas feldspáticas e ferromagnesianas, que dependem das condições geológicas do ambiente e do

processo intemperização. Eles são formados por aluminossilicatos hidratados que possuem estruturas cristalinas em camadas ou em fibras. A maioria se apresenta em camadas constituída de uma folha contínua de tetraedros de silício e oxigênio empilhada a folha octaédrica de alumínio e oxigênio ou hidroxila. O encontro das folhas tetraédricas e octaédricas em diferentes proporções contribui para a formação de camadas do tipo 1:1, 2:1, 2:2 ou 2:2:1; sendo a camada do tipo 1:1 a mais comum (MOORE e JUNIOR REYNOLDS, 1989).

Tabela 1. Concentração tóxicas de cobre para diferentes espécies de água doce.

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de exposição (h)	Espécie	Efeito
0,056	-	Daphnia magna	Inibe o crescimento
0,015	-	Peixe	Tóxicos
1,250	24	Truta arco-íris	CT50
0,015	-	Crustáceos/moluscos/insetos	Tóxicos
0,100 – 0,300	-	Algas azul e verde	Inibe o crescimento
0,100	24	Larva de perca listrada	CL50

CT50 = concentração tóxica 50%; CL50 = concentração letal 50%. Fontes: OHM/TAD, 2000; WHO, 1998.

Dentre os diversos argilominerais, a caulinita é a mais estável e abundante, sendo encontrada facilmente em solos e sedimentos. Sua fórmula molecular é $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, e a composição percentual: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 e 13,96 % H_2O (SAIKIA *et al.*, 2003). A estrutura é formada por uma folha de tetraedros de silício ligados entre si num plano hexagonal e uma folha de octaedros de alumínio ligados entre si também em um plano hexagonal. Estas folhas são ligadas por átomos comuns de O (oxigênios apicais) e OH da folha tetraédrica. A camada é classificada como dioctaédrica porque apresenta 2/3 das posições catiônicas desta folha preenchidas por Al^{3+} . Conforme ilustra a Figura 1.

As folhas tetraédricas e octaédricas da caulinita são contínuas, nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b*, e estão uniformemente empilhadas na direção do eixo cristalográfico *c*. O empilhamento do cristal de caulinita acontece entre 40-50 camadas estruturais ligadas por átomos

de hidrogênio (GOMES, 1986). Diferente de outros grupos de argilominerais, a caulinita praticamente não sofre substituição isomórfica e se apresenta eletricamente neutra. Esta é a sua grande desvantagem, já que tem pouca reatividade e quase não sofre troca catiônica.

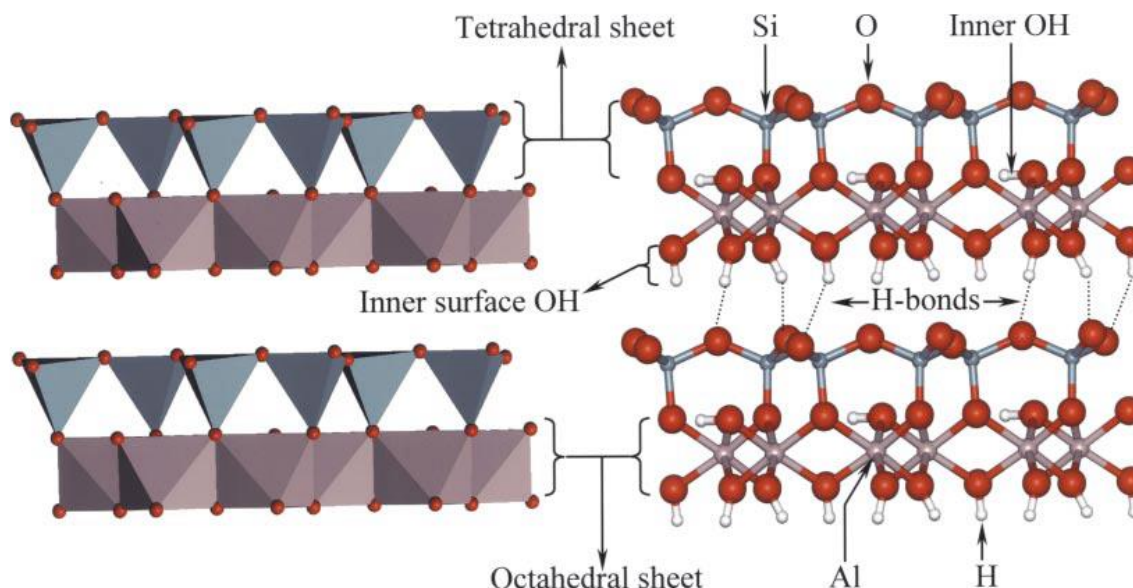


Figura 1 – modelo de estrutura da caulinita. Fonte: Deng et al. (2002).

2.3. Aspectos teóricos de adsorção

Inumeráveis processos químicos, físicos e biológicos têm ocorrido no limite entre duas fases, enquanto outros estão inicialmente na interface. A mudança na concentração de uma dada substância na interface quando comparada com a fase vizinha é referida como adsorção. Dependendo do tipo de fases em contato, pode-se considerar este processo nos seguintes sistemas: líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gás.

2.3.1. Modelo de Langmuir

O mecanismo da reação foi proposto inicialmente por LANGMUIR (1918), também baseada em reação de primeira ordem foi inicialmente descrito para estudos de adsorção de gases em superfícies homogêneas, com uma quantidade máxima adsorvida em monocamada e sem interações moleculares laterais. Em termos matemáticos a expressão desenvolvida para essa situação foi:

$$\Theta = \frac{bp}{(a + bp)}$$

sendo Θ a cobertura fracional do gás, p a pressão do composto gasoso, a e b são constantes. Para adsorção sobre superfícies homogêneas, em fase líquida, a isoterma de Langmuir pode ser obtida por analogia com o modelo para gás. Neste caso, a quantidade de soluto adsorvido X/M é relacionada com a solução de equilíbrio C_e pela equação:

$$\frac{X}{M} = \frac{(kK_L C_e)}{(1 + kC_e)}$$

em que k e k_L são duas constantes. Para superfícies heterogêneas com sítios de diferentes energias de adsorção, o parâmetro k de LANGMUIR como uma função da quantidade adsorvida X/M ou da concentração da solução de equilíbrio. Isto gera uma isoterma expressa pela equação (CALVET, 1989):

$$\frac{X}{M} = \frac{(K_L w C_e)}{(1 + w C_e)}$$

sendo K_L e w constantes do modelo e $k_L w$ a estimativa de k_d do produto. Outro caso particular ocorre quando $w C_e^{(\beta+1)} \ll 1$, isto gera uma equação do tipo:

$$\frac{X}{M} = k_L w C_e^{(\beta+1)} \ll 1$$

que é o modelo de FREUNDLICH (CALVET, 1989) dado por

$$\frac{X}{M} = k_f C_e^{1/n}$$

com $k_f = w k_L$ e $1/n = \beta + 1$, em que k_f é a constante de FREUNDLICH e $1/n$ é um índice da intensidade de adsorção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta de amostra e purificação da caulinita

As amostras de solo foram coletadas no Campus universitário da Universidade do Federal Amazonas, Manaus. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em peneira de 2 mm, 0,053 mm e 0,045 mm, secas novamente e armazenadas. A última fração será submetida a tratamento químico seletivo, baseado na lavagem ácida com 5,0 mL com HCl (1:1) a quente (± 80 °C) por aproximadamente 12 horas para retirada de resíduos de óxidos de ferro, seguida de centrifugação a 2.000 rpm a 3 min. Depois de clarificadas, as amostras serão lavadas com água desmineralizada até a completa retirada de cloreto; ou seja, a não turvação no teste com AgNO_3 .

3.2. Preparo de adsorventes à base de caulinita, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro

A princípio as amostras de caulim purificadas foram misturadas a seco com $\text{Al}(\text{OH})_3$, e açúcar em diferentes proporções conforme Tabela 2, que está destacado de azul as amostras trabalhadas até agora. Posteriormente, foram calcinadas a 600, 700, 800 e 900 °C (MONTEIRO, 2007), sendo as misturas compostas com açúcar aquecidas a 400, 500, 600 e 700 °C conforme (SANTANA *et al.*, 2001).

3.3. Caracterização da Caulinita in natura e ativada

A caracterização dos adsorventes será realizada por métodos físicos: IV-TF em pastilha preparada na razão de 1mg amostra/ 300mg seca em mufla a 300 °C por uma hora e DRX (Lab-X Shimadzu 6000) com tubo de Cu (fonte $K\alpha$) pelo método de pó (DOS SANTOS SOUZA, 1989, MOORE e REYNOLDS, 1989). Os espectros Mössbauer dos extratos magnéticos serão obtidos nas temperaturas 298 e 80 K em um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE modelo MA250 e uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, com atividade da ordem de 20 mCi e medidas de térmicas (TG/DSC). Medidas a serem obtidas no laboratório da UFOP.

4. RESULTADOS

A amostra foi coleta em um local sem atividade antrópica, com solo característico que contém a presença de caulinita em proporção considerável, por sua cor amarelo claro. Após a

coleta, foi feito a peneiração, no qual se reduziu a uma fração de 0,053 mm, com aproximadamente 1Kg dessa. Uma parte desse material foi peneirado e calcinado, para realizarem-se os testes de adsorção, com as combinações descritas na Tabela 2.

4.1. Experimentos de adsorção

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção conforme sugerido por Suraj e Latithambika (1998), Miranda-Trevino e Coles (2003) e Tarasevich e Klimova, (2001), em frascos plásticos previamente esterilizados com HNO₃, foi adicionado 1,000 g de adsorvente e 20,0 mL em solução contendo 50 mg.L⁻¹ de Cu²⁺. Em seguida, a mistura foi agitada por 0,5, 1, 2, 4 e 8 horas em mesa agitadora e, posteriormente, centrifugada a 500 rpm por 3 minutos. As concentrações dos metais serão determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), utilizando o método direto.

Tabela 2 – Proporção da mistura dos materiais adsorventes

Ordem	Código/temperatura	Ordem	Código/temperatura
1	CP/600	13	CPA/400
2	CP/700	14	CPA/500
3	CP/800	15	CPA/600
4	CP/900	16	CPA/700
5	CA/600	17	CAA/400
6	CA/700	18	CAA/500
7	CA/800	19	CAA/600
8	CA/900	20	CAA/700
9	CF/600	21	CFA/400
10	CF/700	22	CFA/500
11	CF/800	23	CFA/600
12	CF/900	24	CFA/700

CP = caulim puro, CA = caulim puro + hidróxido alumínio (1:1), CF = caulim puro + hidróxido de ferro (1:1), CPA = caulim puro + açúcar (1:1), CAA = caulim puro + hidróxido de alumínio + açúcar (1:1:1) e CFA = caulim puro + hidróxido de ferro + açúcar (1:1:1)

Os testes de adsorção com o cobre utilizando os materiais sintetizados, até nesta parte do trabalho, foram realizados em batelada faltando apenas à determinação da concentração do cobre na amostra. Os testes de adsorção foram efetuados com um pH fixo em 4,5 facilitando a

permanência do Cu^{2+} na solução, para não precipitar ou formar complexos (SANTOS *et al.*, 2002). Esperando uma concentração maior de cobre adsorvido em cada intervalo de tempo. Porém essa cinética já realizada será apenas de reconhecimento da amostra, para se analisar a capacidade de adsorção da amostra. Em seguida será feito diversos experimento como este, com tempos diferentes e pH fixo com outros valores.

Conforme o resultado esperado do estudo cinético de adsorção será feita caracterização dos materiais sintetizados que corresponderem com um bom desempenho na adsorção do cobre. Uma vez não tendo muitos resultados para serem discutidos ainda, o comprometimento do trabalho passa a ser a espera dessas análises que serão feitas na continuação do projeto.

5. CONCLUSÃO

No estudo dessa pesquisa observa-se que há possibilidade da modificação estrutural da caulinita. As vantagens dessa mudança serão analisadas conforme os resultados adquiridos. Estima-se que o aumento da capacidade de adsorção pode ser viável, através das misturas dos reagentes utilizados no projeto.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGYEI, N. M. *et al.* The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. *Cement and Concrete Research*, v.2134, p.1-9, 2002.

AGUIAR, M.R.M.P. *et al.* Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. New York: John Wiley & Sons, 1990. 339p.

CALVET, R. Adsorption of organic chemical in soils. Environ. Health Perspect., v.83, p.145-77, 1989.

Da SILVA, L.R.D e GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. *Química nova*, v. 22, 1999, pg 169-174.

DAVIS, A. P.; UPADHYAYA, M. Desorption of cadmium from goethite (α -FeOOH). Water Res., v.30, p.1894-1904, 1996.

De AZEVEDO, F.A. e Da MATTA CHASIN, A.A. **Metais – Gerenciamento da toxicidade**. 1º ed., São Paulo: Editora Atheneu, 2003

DEMIRBAS, E. *et al.* Removal of Ni(II) from aqueous solution by onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. Bioresource Technology, v.84, p.291-293, 2002.

DE SENA, L.F. **Adsorção de Pb por caulinita tratada com ácidos acético e cítrico**. (2005). 67f. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Universidade Federal do Pará, Belém.

DE SOUZA SANTOS, P. **Ciências e Tecnologia de Argilas**. 2º edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, v.1, 1-408, 1989.

DE SOUZA SANTOS, P. **Ciências e Tecnologia de Argilas**. 2º edição. Editora: Edgard Blücher, São Paulo, v.3, 1-1071, 1992.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v.15, n. 1, p. 46-58, 2000.

DUTRA-DE-OLIVEIRA, J. E.; MARCHINI, J. S. *Ciências Nutricionais*. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2003. 402p.

DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetic, and modeling. *Colloid Interface science*, v.122, p.588-598, 1986.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.93, p.341-357,1993.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. 1° ed., Aveiro: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GUEDES, N.C.C. 2003. Poluição aquática na microbacia do Igarapé do Quarenta, Manaus – Amazonas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 86pp.

HOFFMANN, M. R.;MARTINS, S. T.; BEHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.95, p.69-96, 1995.

HUHEEY, J. E., et al. *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. 4 ed. Nova York: Harper Collins College Publishers, 1993. 392p.

KOOPAL, Luuk K ; AVENA, Marcelo J. A simple model for adsorption kinetics at charged solid-liquid interfaces. *Colloids and Surfaces*, v.192, p.93-107, 2001.

KUAN, W. H. *et al.* A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants. *Chemosphere*, v.41, p. 1741-1747, 2000.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Am. Chem. Soc.*,v.40, p.1361-1403, 1918.

LEBOEUF, E. J. *et al.* Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer Sci
FILHO, M. R. R. *et al.* Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, v.25, p.495-507, 2001.

LIN, C. F.; BENJAMIM, M. M. The effects of strongly complexing ligands on the adsorptive portioning of metal ions. *Water Res.*,v.26, p.397-407, 1992.

MAHAN, K.; ESCOTT-STUMP, S. *Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia*. 10. ed. São Paulo: Roca, 2002. 1157p.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. Seventh edition. Lewis Publishers, 1999.

McLAREN, R. G.; BACKES, C. A.; RATE, A. W. *et al.* Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Science Society America Journal*, v.62, p.332-337, 1998.

MIZUNO, N.; MISONO, M. Heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, v.98, p.199-217, 1998.

MIRANDA-TREVINO, J.C. e COLES, C.A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, v. 23, 2003, pg 133-139.

MOORE, D.M. e REYNOLDS Jr., R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 1^oed Oxford: Oxford University Press, 1989.

MONIZ, Antonio C.; Pinto, Hilton S ; Grohmann, Francisco *et al.* *Elementos de Pedologia*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975. 458 p.

MONTEIRO, E.P. 2007. Novos materiais à base de caulinita para imobilização de Pb^{2+} presente em solução de bateria. *Manaus – Amazonas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 93pp.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 196-202, 2006.

OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.A.; FABRIS, J.D.; KARIM, S *et al.*, Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, v. 22, no. 4, 2003,169-177.

PALERMO de AGUIAR, M. R.M.; NOVAES, A. C. e GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, 2002, pg 1145-1154.

POURREZA, N. e HOVEIZAVI, R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination. *Analytica Chimica Acta*, v. 549, 2005, pg 124-128.

SAIKIA, N.J.; BHARALI, D.J.; SENGUPTA, P.; BORDOLOI, D.; GOSWAMEE, R.L., SAIKIA, P.C. e BORTHAKUR, P.C. **Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India.** *Applied Clay Science*, v. 24, 93-103, 2003.

SANTANA, G.P., FABRIS, J. D., GOULART, A. T., SANTANA, D. P. Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, 2001, 33-42.

SANTOS, C.P.F ; D.M.A. Melo ; M.A.F.Melo ; SOBRINHO, E.V. . Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre(II) em solução. *Cerâmica*, v. 48, p. 178-182, 2002.

SOUZA, W.B. Estudo da adsorção de metais pesados em espodossolos hidromórficos (2004). 75f. Dissertação(Mestrado em Produtos Naturais)- Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

SPARKS, D. L. Kinetics of reactions in pure and in mixed systems. In: SPARKS, D. L. (Ed.) *Soil physical Chemistry*. CRC press: Boca Raton, FL,1986, p.83-145.

SURAJ, G e LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, v. 13, 1998, pg 293-306.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier. New York, 1990.

TARASEVICH, Yu. 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*, v. 19, 2001, pg 95-101.

TESSENS, E.; ZAUZYAH, S. Positive permanent charge in Oxisols. *Soil Science Society of America Journal*, v.46, p.1103-1106, 1982.

THOMAS, F. *et al.* Electrochemical properties of solids at the aqueous-solid interface and heterogeneity of surface. *C. R. Geoscience*, v.334, p.1-16, 2001.

UEHARA, G.; GILMAN, G. P. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical solis with variable charge clays*. Boulder: Westview Press, 1981. 170 p.

