

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO pH NA ADSORÇÃO EM SISTEMAS MONOELEMENTARES

Ricardo Sarti Jimenez, Sandra Maria Dal Bosco e Wagner Alves Carvalho*

Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Rod. D. Pedro I, km 136, 13086-900 Campinas - SP

Recebido em 2/10/03; aceito em 30/1/04; publicado na web em 17/6/04

HEAVY METALS REMOVAL FROM WASTEWATER BY THE NATURAL ZEOLITE SCOLECITE – TEMPERATURE AND pH INFLUENCE IN SINGLE-METAL SOLUTIONS. Cation exchange capabilities of a Brazilian natural zeolite, identified as scolecite, were evaluated for application in wastewater control. We investigated the process of sorption of chromium(III), nickel(II), cadmium(II) and manganese(II) in synthetic aqueous effluents, including adsorption isotherms of single-metal solutions. The natural zeolite showed the ability to take up the tested heavy metals in the order Cr(III) > Cd(II) > Ni(II) > Mn(II), and this could be related to the valence and the hydration radius of the metal cations. The influence of temperature (25, 40 and 60 °C) and initial pH value (from 4 to 6) was also evaluated. It was found that the adsorption increased substantially when the temperature was raised to 60 °C and that maximum adsorption capacity was observed at pH 6. These results demonstrate that scolecite can be used for removal of heavy metals from aqueous effluents, under optimized conditions.

Keywords: cation exchange; heavy metals; scolecite.

INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar.

Dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). Os 72% restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento¹.

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos².

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica é o biológico. No entanto, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo. Neste caso, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando a remoção desta carga inorgânica. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve

processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo³. Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos é ineficiente e levando-se em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos. Dentre os materiais naturais passíveis de utilização, as zeólitas vêm merecendo atenção devido ao seu reduzido custo e simplicidade no processo⁴.

Por definição, zeólitas são compostos formados por tetraedros de SiO₄ e AlO₄ conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices⁵. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra. Dentro destes canais e cavidades, encontram-se os cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos. Alguns dos cátions típicos encontrados são metais alcalinos (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) e alcalinos terrosos (Mg²⁺, Ca²⁺), NH₄⁺, H₃O⁺, TMA⁺ (tetrametilamônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres⁶. Sua estrutura microporosa permite a mobilidade de íons pelos canais e cavidades, propiciando seletividade aos processos de troca iônica⁷.

*e-mail: wagneracr@puc-campinas.edu.br

A sua composição pode ser representada genericamente por $M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot wH_2O$, onde M é um cátion de valência n e (x+y) corresponde ao total de tetraedros na cela unitária da zeólita⁵. O processo de troca iônica está diretamente relacionado à substituição dos cátions intersticiais M por cátions da solução. O comportamento da troca iônica nas zeólitas depende basicamente dos seguintes fatores⁸: natureza das espécies catiônicas (tamanho, carga e grau de hidratação), temperatura, concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em solução, solvente empregado (na grande maioria dos casos a troca iônica ocorre em solução aquosa, embora alguns trabalhos tenham sido realizados utilizando-se solventes orgânicos)⁹ e característica estrutural da zeólita em questão.

Na Província Ígnea Continental do Paraná (PICP) destacam-se inúmeras ocorrências de zeólitas, normalmente associadas às porções superiores (esponjosas/escoriáceas) dos derrames basálticos¹⁰. No município de Morro Reuter, no Estado do Rio Grande do Sul, é encontrada a zeólita escolecita como espécie mais abundante, conforme análises realizadas por difratometria de raios X¹¹. A escolecita é uma zeólita natural com cristais radiais, hábito acicular e simetria monoclinica, que foi obtida mineralogicamente pura e caracterizada em trabalho anterior¹². Apresenta a fórmula química $Na_{0,3}Ca_{1,0}Al_{2,0}Si_{3,0}O_{10} \cdot 3H_2O$ (composição - 5,32% Na_2O , 9,63% CaO , 26,26% Al_2O_3 , 46,42% SiO_2 , 12,37% H_2O) e capacidade de troca iônica nominal de 5,01 equiv kg^{-1} , enquanto a abertura de canais na estrutura é de 2,6 x 3,9 Å.

Considerando as propriedades inerentes ao uso de zeólitas como trocadores iônicos, tais como a sua capacidade de retenção, mesmo quando a concentração dos cátions metálicos em solução é baixa, e a sua elevada estabilidade mecânica em sistemas aquosos (desde que não sejam fortemente ácidos)¹³, foram promovidos testes de aplicação da escolecita na retenção de cátions de metais de transição, que podem ser encontrados nos efluentes gerados por vários segmentos da indústria química.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo das soluções contendo os cátions de interesse e das curvas analíticas

Partindo-se de uma solução padrão Titrisol® Merck de 1000 $mg L^{-1}$ de cada metal, foram obtidas soluções com concentrações variando de 0,5 a 5,0 $mg L^{-1}$, utilizadas na construção das curvas analíticas. Para os testes de troca iônica, foram preparadas 8 soluções de cada espécie em diferentes concentrações, variando de 10 a 5000 $mg L^{-1}$. As diluições foram feitas a partir da pesagem dos respectivos nitratos para a obtenção de soluções contendo 5000 $mg L^{-1}$.

Quantificação dos metais

A quantificação do cádmio, cromo e manganês foi feita em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo Analyst 300. Já para a quantificação do níquel, foi utilizado o método colorimétrico com dimetilgloxima e leitura em 445 nm ¹⁴.

Procedimento de troca iônica em soluções monoelementares

Os testes foram realizados para diferentes concentrações dos cátions cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II), variando de 10 a 5000 $mg L^{-1}$. Alíquotas de 60 mL de cada solução foram postas em contato com 1,0 g da escolecita (granulometria < 200 mesh), sob agitação magnética contínua, por 24 h. Após este período, as soluções foram filtradas em filtro RC15 com 0,2 μm de diâmetro de poro, e a concentração de metal foi avaliada na fase líquida.

Influência da temperatura

A influência da temperatura na cinética de troca iônica dos metais com a escolecita foi avaliada em três diferentes temperaturas (25, 40 e 60 °C), utilizando 60 mL de solução com concentração 50 $mg L^{-1}$ de cada metal em 1,0 g de zeólita.

Influência do pH

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado em sistemas análogos ao anterior, a 25 °C, mas ajustando-se o pH para 4,0, 5,0 ou 6,0 pela adição de soluções 0,1 $mol L^{-1}$ de NaOH ou HCl.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curvas analíticas

Os resultados de quantificação dos metais cromo, manganês e cádmio, obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, e do níquel, obtido por colorimetria, indicaram que os métodos apresentam uma faixa linear de resposta (correlação superior a 0,995) para todas as espécies, na região de concentração que vai até 5,0 $mg L^{-1}$, e que foi utilizada para a quantificação das amostras submetidas ao processo de troca iônica.

Troca iônica em soluções monoelementares

As porcentagens de retenção dos metais em soluções contendo de 10 a 5000 $mg L^{-1}$ são apresentadas na Figura 1.

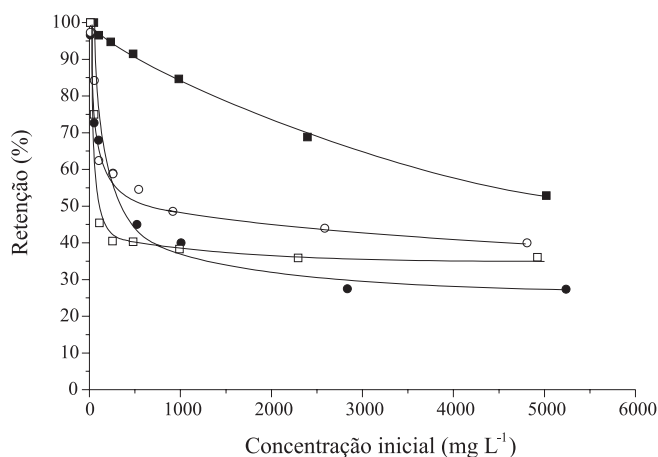


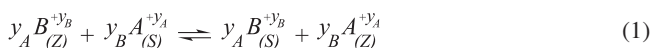
Figura 1. Retenção dos metais em função da concentração inicial (■ cromo(III), ● manganês(II), □ níquel(II), ○ cádmio(II))

Os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção do mineral. Testes de controle, realizados nas mesmas condições reacionais, exceto pela adição da escolecita, demonstraram que não ocorre variação na concentração das soluções na ausência do adsorbente. A quantidade de soluto adsorvida, a uma temperatura constante, aumenta com a concentração da solução. No caso do cromo(III), houve remoção total do cátion em concentrações de até 50 $mg L^{-1}$, sendo que a retenção atingiu 96,5% quando o efluente continha 100 $mg L^{-1}$ do metal. A retenção de cádmio(II), níquel(II) e manganês(II) também é praticamente total em baixas concentrações e atinge cerca de 75% com 50 $mg L^{-1}$ do metal.

A diferença de comportamento observada no processo de troca iônica com os diferentes metais pode ser avaliada em função do tamanho e da carga dos cátions e da estrutura da zeólita¹⁵. Os raios dos

cátions hidratados são de 4,04 Å para o Ni(II), 4,26 Å para o Cd(II), 4,38 Å para o Mn(II) e 4,61 Å para o Cr(III)¹⁶, enquanto as dimensões dos poros da escolécita são de 2,6 x 3,9 Å⁵. Portanto, a interação dos cátions metálicos hidratados com os sítios de troca situados no interior dos poros da zeólita só pode ocorrer mediante a remoção de parte das moléculas de água que compõem a sua estrutura. Para concentrações de até 5000 mg L⁻¹ encontrou-se a seguinte ordem experimental de adsorção: Cr(III) > Cd(II) > Ni(II) > Mn(II), diferente da ordem esperada se fosse considerado apenas o raio iônico das espécies hidratadas (Ni(II) > Cd(II) > Mn(II) > Cr(III)). A elevada retenção de cromo(III) pode ser relacionada à maior força Coulômbica de sua interação com a zeólita, pois foi o único cátion trivalente testado, enquanto todos os demais são divalentes. Por outro lado, a reduzida retenção de níquel(II) só pode ser entendida quando se considera a sua energia de hidratação¹⁷ pois, embora o seu tamanho (4,04 Å) favoreça o processo de troca, a sua energia de hidratação é elevada (-2106 kJ mol⁻¹)¹⁸, o que dificulta a remoção de parte de suas águas de hidratação.

O processo de troca iônica nas zeólitas pode ser representado pela seguinte equação⁵:



onde y_A e y_B são as cargas dos cátions de troca, A e B, e os subscritos Z e S referem-se à zeólita e à solução, respectivamente.

Por definição, tem-se que as frações equivalentes dos cátions de troca na solução e na zeólita, $X_{A(S)}$ e $X_{A(Z)}$, são expressas da seguinte maneira:

$$X_{A(S)} = \frac{y_A \cdot mA_{(S)}}{y_A \cdot mA_{(S)} + y_B \cdot mB_{(S)}} \quad X_{A(Z)} = \frac{y_A \cdot MA_{(Z)}}{y_A \cdot MA_{(Z)} + y_B \cdot MB_{(Z)}} \quad (2)$$

onde mA e mB são as concentrações dos cátions A e B na solução de equilíbrio, e MA e MB são as concentrações dos cátions A e B na zeólita.

Tanto $X_{A(S)}$ quanto $X_{A(Z)}$ foram calculados a partir dos dados experimentais e representam, respectivamente, a quantidade do cátion A presente na solução e na zeólita. A partir dos resultados obtidos, foram traçadas as isotermas apresentadas na Figura 2.

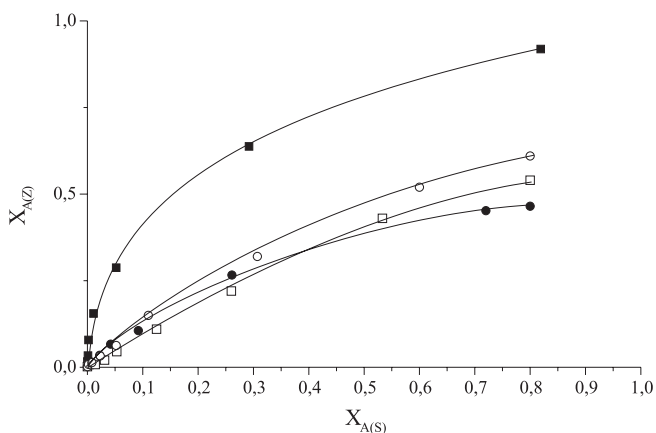


Figura 2. Isotermas de troca iônica (■ cromo(III), ● manganês(II), □ níquel(II), ○ cádmio(II))

As isotermas de troca iônica obtidas podem ser classificadas conforme o Tipo I¹⁹, onde temos uma elevada seletividade para o cátion que entra, em oposição ao que sai, sobre toda a faixa de concentração analisada. No caso do cromo(III), a quantidade de metal adsorvido em elevadas concentrações superou a capacidade nominal

de troca da escolécita, indicando que nem todos os cátions trivalentes estão ocupando três sítios de troca monovalentes na superfície do sólido. Em função de irregularidades na superfície e de dificuldades de acesso, as cargas de alguns cátions cromo(III) devem estar sendo apenas parcialmente compensadas pela escolécita.

O tipo de isoterma indicado acima corresponde à classificação IUPAC para os fenômenos de adsorção em sistemas gás/sólido²⁰. Uma outra classificação, baseada no comportamento de sistemas líquido/sólido²¹, é mais apropriada para este estudo. Nesta classificação, as isotermas são distinguidas entre as de Freundlich - alta afinidade (H), Langmuir (L), partição constante (C) e sigmoidal (S), sendo cada uma das classes subdividida de acordo com a presença de patamares, pontos de inflexão de máximo ou mínimo. Isotermas do Tipo I são equivalentes, nesta classificação, às isotermas L2 e H2. Seguindo o modelo qualitativo para identificação do tipo de isoterma²², foi possível verificar que a adsorção dos metais cromo(III), níquel(II), cádmio(II) e manganês(II) tem um comportamento concordante com as isotermas do Tipo H2, no qual a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato²³.

Influência da temperatura

Um dos principais fatores que afetam o processo de troca iônica é a velocidade de difusão dos íons pela estrutura sólida da zeólita. Além do tamanho dos poros do material adsorvente e do raio hidratado dos cátions de troca, que correspondem a parâmetros pré-definidos para o sistema de trabalho, a temperatura tem grande influência no processo.

A Figura 3 representa os resultados de retenção dos cátions cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II) em três diferentes temperaturas: 25, 40 e 60 °C.

Podemos observar que a temperatura influencia fortemente a velocidade de adsorção dos metais. Por exemplo, comparando-se as retenções nos tempos de 6 h temos que, no caso do cádmio(II), a adsorção a 25 °C é de 60%, enquanto que a 60 °C, atinge 92%. Para o cromo(III), um ligeiro aumento na temperatura, de 25 para 40 °C, já permite retenção de 99% neste mesmo intervalo de tempo. A retenção do manganês(II) e do níquel(II) mantém-se em valores um pouco inferiores mas, de modo semelhante aos demais metais, a velocidade de adsorção sofreu considerável aumento com a temperatura. Este comportamento comum aos metais analisados pode ser avaliado em relação aos raios iônicos das espécies hidratadas. Os seus valores indicam a necessidade de remoção de parte das moléculas de água da esfera de coordenação, para que os cátions metálicos possam acessar as cavidades zeolíticas. Como este processo é favorecido em temperaturas elevadas, a velocidade de adsorção também aumenta com a temperatura.

Foram testadas as equações cinéticas mais utilizadas para descrever a remoção de metais pesados de efluentes aquosos por zeólitas, de acordo com Panayotova²⁴. A equação de primeira ordem foi a que mais se adequou aos dados experimentais, com os seguintes valores de correlação: Mn = 0,9951, Cr = 0,9678, Ni = 0,9884, Cd = 0,9939. A lei de uma cinética de primeira ordem para o consumo de um reagente M é:

$$[M] = [M]_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Ao lançar em um gráfico $\ln([M]/[M]_0)$ versus t (tempo de contato, em h), o coeficiente angular da reta obtida é igual a -k. Os valores de k obtidos são apresentados na Tabela 1.

Na maior parte das reações, quando a temperatura aumenta, o valor de k também se torna maior. Segundo a teoria de Arrhenius, um gráfico de $\ln k$ por $1/T$ tende a uma reta, na qual a energia de ativação (E_a) pode ser obtida a partir do coeficiente angular.

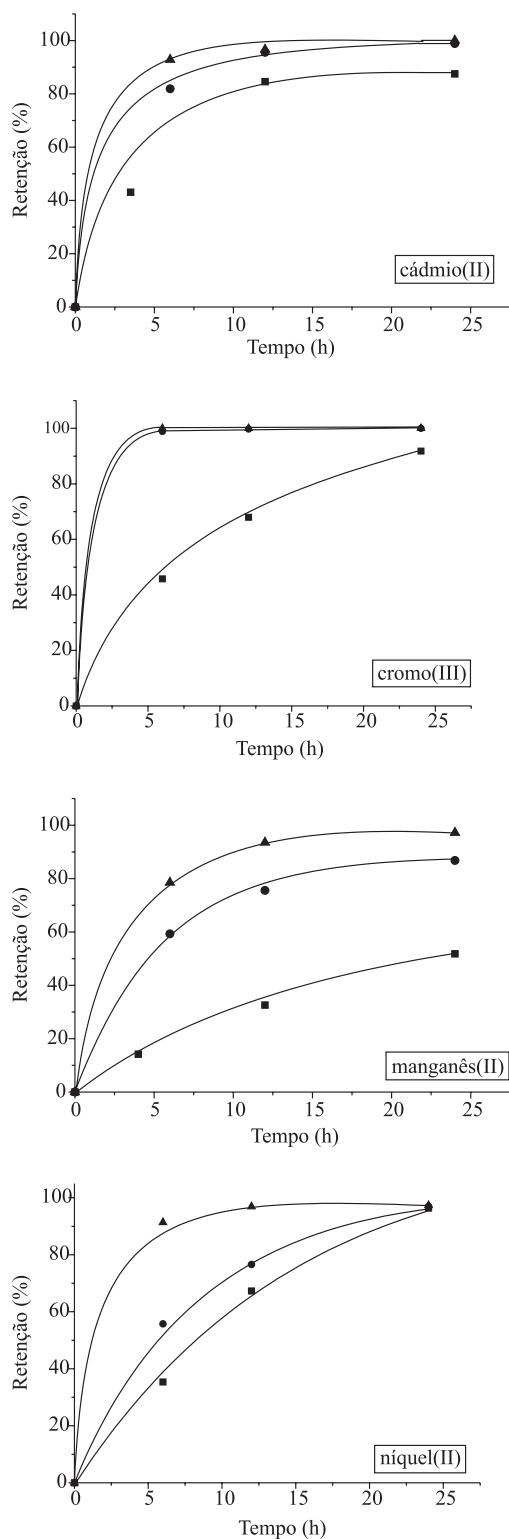


Figura 3. Influência da temperatura na adsorção (■ 25, ● 40 e ▲ 60 °C)

Tabela 1. Valores de k (h^{-1}) obtidos em três temperaturas diferentes

| Metal | 25 °C | 40 °C | 60 °C |
|--------------|--------|--------|--------|
| Cádmio(II) | 0,0008 | 0,003 | 0,0047 |
| Cromo(III) | 0,1025 | 0,7552 | 1,4153 |
| Manganês(II) | 0,0005 | 0,0013 | 0,0038 |
| Níquel(II) | 0,1257 | 0,1317 | 0,1895 |

A Tabela 2 apresenta os valores de energia de ativação calculados.

Tabela 2. Valores de energia de ativação (E_a), conforme a equação de Arrhenius

| Metal | E_a (kJ mol^{-1}) |
|--------------|--------------------------------|
| Cádmio(II) | 41,04 |
| Cromo(III) | 60,79 |
| Manganês(II) | 47,77 |
| Níquel(II) | 9,87 |

Em virtude de E_a determinar o coeficiente angular da reta de $\ln k$ contra $1/T$, quanto mais elevada a energia de ativação, mais forte será a dependência entre a constante de velocidade e a temperatura (isto é, mais inclinada será a reta). Uma energia de ativação alta significa forte dependência entre a constante de velocidade e a temperatura. Portanto, o cromo(III), que apresentou o maior valor de E_a , foi totalmente adsorvido em menos de 6 h de contato a 40 °C, enquanto o níquel(II), com menor valor de E_a , só atingiu o equilíbrio no sistema a 60 °C e, mesmo assim, após 12 h de contato.

Influência do pH

A influência do pH para os metais cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II), está representada na Figura 4.

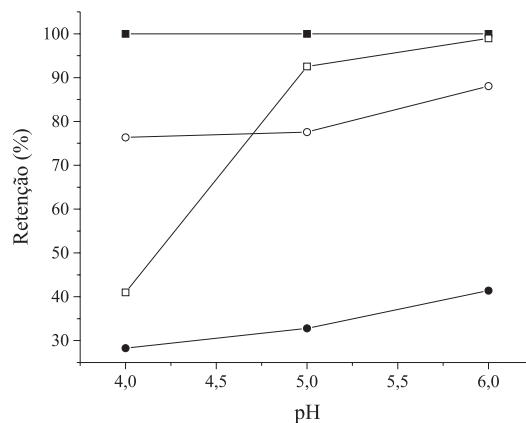


Figura 4. Influência do pH na adsorção dos metais (■ cromo(III), ● manganês(II), □ níquel(II), ○ cádmio(II))

Avaliando as curvas de adsorção percebe-se que, para os metais cádmio(II), manganês(II) e níquel(II), há uma crescente retenção conforme ocorre o aumento de pH. Baixos valores de pH correspondem a maior concentração de íons H^+ livres em solução. Conforme o pH aumenta, esta concentração diminui. No processo de troca iônica na zeólita, quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os de metais de transição para serem adsorvidos, o que dificulta a adsorção destes.

Com o aumento do pH, também temos maior concentração de complexos nos quais as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos, como OH^- . Estas estruturas, por serem maiores ou menos solúveis, dificultam o processo de troca iônica²⁵. Entretanto, este não deve ser o principal fator envolvido, pois os diagramas de especiação dos metais analisados indicam que, em valores de pH inferiores a 7, as espécies predominantes são os cátions metálicos não complexados²⁶.

Para o cromo(III), cuja solução com 50 mg L⁻¹ tem pH 3,5, não foi possível observar o efeito descrito para os demais metais, pois a sua adsorção manteve-se em 100% em todos os valores de pH. Além disso, com o aumento do pH temos uma tendência acentuada de redução na solubilidade deste metal no meio aquoso.

CONCLUSÕES

Zeólitas são importantes trocadores iônicos naturais com aplicação potencial em vários campos da proteção ambiental. O uso da zeólita natural escolecita para a remoção de metais pesados presentes em efluentes aquosos apresentou resultados promissores.

Na troca iônica em soluções monoelementares, a escolecita apresentou elevado poder de adsorção, sendo que o cromo(III) foi adsorvido em maior quantidade que os cátions divalentes, superando a capacidade nominal de troca da escolecita, o que indica que nem todos os cátions trivalentes estão ocupando três sítios de troca monovalentes na superfície do sólido. O raio iônico hidratado e a energia de hidratação dos cátions também foram fatores importantes na restrição ao processo de adsorção. As isotermas de adsorção têm um comportamento concordante com o Tipo H2, no qual a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato.

A temperatura influencia fortemente o processo de adsorção, o que foi demonstrado pelos valores das constantes de velocidade e das energias de ativação nos ensaios realizados. O pH também influencia na adsorção dos metais, pois um aumento no pH diminui a competição dos cátions metálicos com os íons H⁺ pelos sítios de troca da escolecita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a técnica de laboratório R. A. C. Azevedo, pelo apoio. S. M. dal Bosco e R. S. Jimenez agradecem o programa PIBIC/CNPq pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Furtado, M.; *Química e Derivados* **2003**, 412, 15.

2. Salgado, P. E. T. Em *Fundamentos de toxicologia*; Oga, S., ed.; 2ª ed., Atheneu: São Paulo, 2003.
3. Nerbitt, C. C.; Davis, T. E.; *Miner. Met. Mater. Soc.* **1994**, 331.
4. Ahsan, S.; Kaneco, S.; Ohta, K.; Mizuno, T.; Kani, K.; *Water Res.* **2001**, 35, 3738.
5. Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley: New York, 1974.
6. Dana, J. D.; Hurlbut Jr., C. S.; *Manual de Mineralogia*, Ao Livro Técnico S.A.: Rio de Janeiro, 1970.
7. Gaspard, M.; Neveu, A.; Martin, G.; *Water Res.* **1983**, 17, 279.
8. Colella, C. Em *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*; Misaelides, P.; Macásek, F.; Pinnavaia, T. J.; Colella, C., eds.; Kluwer Academic Pub.: London, 1999, p. 207.
9. Sherman, J. D. Em *Zeolites: Science and Technology*; NATO Advanced Study Institute Series, Applied Sciences, Ser. E, N° 80, Ribeiro, F. R., ed.; Martinus Nijhoff Publishers: Boston, 1984, p. 583.
10. Franco, R. R.; *Zeólitas do basalto do Brasil meridional (gênese e paragenese)*, Mineralogia 10, Boletim 150, 1952.
11. Carvalho, W. A.; Torniziello, T. M. P.; Mincato, R. L.; Martins, R. A.; Amante, A. M. S.; Bosso, S. T.; *Anais do Congresso Uruguayo de Geologia*, Mar del Plata, Uruguai, 1998.
12. Carvalho, W. A.; Mincato, R. L.; Silva, L. A. S.; *Revista Tecnológica* **2000**, vol. esp., 25.
13. Aguiar, M. R. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.
14. Vogel, A.; *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 1992, p. 712.
15. Inglezakis, V. J.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P.; *Water Res.* **2002**, 36, 2784.
16. Nightingale Jr., E. R.; *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381.
17. Petrus, R.; Warchol, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 61, 137.
18. Wulfsberg, G.; *Principles of Descriptive Chemistry*, Brooks/Cole Pub.: Monterey, CA, 1987, p. 23.
19. Adamson, A. W.; Gast, A. P.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 6ª ed., Wiley: New York, 1997.
20. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
21. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 755.
22. Hinz, C.; *Geoderma* **2001**, 99, 225.
23. Kinniburgh, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 895.
24. Panayotova, M. I.; *Waste Manag.* **2001**, 21, 671.
25. Ouki, S. K.; Kavannah, M.; *Water Sci. Technol.* **1999**, 39, 115.
26. Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, 3ª ed., Wiley Interscience: New York, 1996; Leyva-Ramos, R.; Rangel-Mendez, J. R.; Mendoza-Barron, J.; Fuentes-Rubio, L.; Guerrero-Coronado, R. M.; *Water Sci. Technol.* **1997**, 35, 205; Brookins, D.G.; *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag: New York, 1988.