

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**SORÇÃO/DESSORÇÃO DE Cd(II) NA INTERFACE
ARGILAS - SOLUÇÕES AQUOSAS**

JOSÉ LUIZ WESTRUP

FLORIANÓPOLIS

2004

JOSÉ LUIZ WESTRUP

**SORÇÃO/DESSORÇÃO DE Cd(II) NA INTERFACE
ARGILAS - SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Monografia apresentada ao curso de Bacharelado
em Química, do Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC**

Coordenador de Estágio: Profa. Iolanda da Cruz Vieira

Orientadora: Profa. Haidi D. Fiedler

Co-Orientador: Prof. Faruk Nome

FLORIANÓPOLIS

2004

JOSÉ LUIZ WESTRUP

**SORÇÃO/DESSORÇÃO DE Cd(II) NA INTERFACE
ARGILAS - SOLUÇÕES AQUOSAS**

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química, no Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Orientadora

Coordenador do programa de Estágio

BANCA EXAMINADORA:

Prof.

Prof.

Prof.

**FLORIANÓPOLIS
2004**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus. Proporcionou-me saúde, força e me fez vencer os períodos difíceis.

A meus queridos pais que com muito trabalho e amor custearam e sempre incentivaram meus estudos.

A meu irmão pelo apoio, e pelas inúmeras vezes que foi me buscar na rodoviária.

À professora Haidi, orientadora deste trabalho, pelos ensinamentos, amizade, estímulo, paciência e apoio durante todas as etapas desta caminhada.

Ao Professor Faruk pelos ensinamentos e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos e colegas do Laboratório 203, por esse momento.

Aos amigos e amigas Alexandre Dal-Bó (Catalino), Rogério (Lalau), Arlindo (Big stone), Ângelo, Ricardo, Maurícia Fritzen, Davi da Silva, Eduardo Zanette, Augustinho (Big Mountain), que me acompanharam nesta caminhada compartilhando força, sabedoria, carinho e muita risada e cerveja.

A Terezinha Lucio cujos ensinamentos eu levei por toda a graduação.

À banca examinadora por sua participação.

Aos professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E BREVIATURAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
RESUMO.....	XII
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. OBJETIVOS.....	4
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
III.1. Instrumentação	5
III.2. Reagentes utilizados nas metodologias.....	5
III.3. Preparação das soluções.....	5
III.4. Limpeza da vidraria.....	6
III.5. Análise dos adsorventes.....	7
III.6. Procedimentos Analíticos.....	7
III.6.1. Determinação de cádmio através do Método da Ditizona/Triton.....	7
III.6.2. Metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares.....	8
III.6.3. Metodologia para estudos de dessorção em componentes típicos sedimentares.....	9
III.6.4. Controle de Qualidade para os Métodos Apresentados.....	9

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
IV.1. Preparação da curva padrão de cádmio.....	10
IV.2. Intracalibração.....	12
IV.3. Composição química dos adsorventes.....	13
IV.4. Cinética de precipitação de Cd (II) em pH =7,0.....	15
IV.5. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita.....	16
IV.5.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita, tampão ácido cítrico/citrato.....	16
IV.5.2. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita, tampão tris	17
IV.6. Isotermas de adsorção do Cd (II) em montmorillonita e o efeito do tampão.....	18
IV.7. Estudo da Adsorção de Cd(II) em caolinita 1 e caolinita 2 tratada.....	19
IV.7.1. Cinética de adsorção de Cd (II) na caolinita 1 em pH 7,00.....	19
IV.7.2. Cinética de adsorção de Cd (II) em caolinita 2 tratada em pH 7,00.....	20
IV.7.3. Isotermas adsorção de Cd (II) em caolinita 1 e caolinita 2 tratada no pH 7,00.....	21
IV.8. Estudo da adsorção de Cd(II) em sílica gel.....	22
IV.8.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em sílica gel em pH 7,00.....	22
IV.8.2. Estudo de adsorção de Cd (II) em sílica gel no pH 7,00.....	23
IV.9. Estudo da adsorção de Cd (II) em Alumina.....	24
IV.9.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em alumina em pH 7,00.....	24

IV.9.2. Estudo de adsorção de Cd (II) em Alumina no pH 7,00.....	25
IV.11. Estudo da dessorção de Cd (II) em montmorillonita e caolinita.....	26
V. Conclusões.....	28
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Me	metal
nm	nanômetro
μm	micrômetro
cm	centímetro
m	metro
μg	micrograma
mg	miligrama
g	grama
kg	kilograma
mL	mililitros
L	litros
Min	minutos
H	hora
θ	quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido
k	constante de equilíbrio
k_L	constante de Langmuir
B _{máx.}	Capacidade de adsorção máxima
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
UV	ultravioleta
λ	comprimento de onda
M	molar
ppm	parte por milhão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do método proposto para determinação do cádmio.....	7
Figura 2 – Esquema da metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares.....	8
Figura 3 – Esquema da metodologia para estudos de dessorção em componentes típicos sedimentares.....	9
Figura 4 – Espectros para o ditizonato de Cd (II), na presença de Triton X-100.....	10
Figura 5 – Variação da absorvância do ditizonato de Cd(II) em função do pH, na presença de 0,1 mol L ⁻¹ Triton X-100 e 0,1 mol L ⁻¹ CTABr.....	11
Figura 6 – Variação da absorvância do ditizonato de Cd(II) em função da concentração de ditizona, na presença de CTABr e Triton X-100.....	11
Figura 7 – Absorvância do ditizonato de Cd(II) a 549 nm, em soluções aquosas de Triton 1%, ditizona 2,92 x 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ e pH 13.....	12
Figura 8 – Cinética de precipitação de Cd(II) em função do pH utilizando diferentes tampões: (■) ácido cítrico/citrato; (●) Tris.....	15
Figura 9 – Cinética da adsorção de Cd(II) em de montmorillonita usando tampão ácido cítrico/citrato 0,1 mol L ⁻¹	16
Figura 10 – Cinética da adsorção de Cd (II) em montmorillonita, tampão Tris 0,1 mol L ⁻¹	17
Figura 11 – Isoterma de adsorção do Cd (II) em montmorillonita em pH = 7,0 utilizando (■) 0,1 mol L ⁻¹ Ácido cítrico/citrato; (●) 0,1 mol L ⁻¹ Tris.....	18
Figura 12 – Cinética de adsorção de Cd (II) em caolinita 1.....	19
Figura 13 – Cinética de adsorção de Cd (II) em caolinita 2 tratada.....	20

Figura 14 – Isotermas de adsorção do Cd (II) de caolinita 1(■) e de caolinita 2 tratada(●).....	21
Figura 15 – Cinética de adsorção de Cd (II) em sílica gel	22
Figura 16 – Isoterma de adsorção de sílica gel.....	23
Figura 17 – Cinética de adsorção de Cd (II) em alumina.....	24
Figura 18 – Isoterma de adsorção do Cd (II) em alumina.....	25
Figura 19 – Cinética de dessorção do Cd (II) em montmorillonita (■) e caolinita (●).....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de Cd(II) livre encontrados em ambos os métodos.....	13
Tabela 2 – Composição química da alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita.....	14
Tabela 3 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir.....	25

RESUMO

O estudo da biodisponibilidade de metais-traço no meio aquático depende do comportamento desses metais frente a frações dos sedimentos como o caso das argilas caolinita, montmorillonita e de seus componentes alumina e sílica gel. As isotermas de adsorção de Cd (II) em argilas minerais podem ser tratadas adequadamente com o modelo de Langmuir para adsorção em monocamada. Os resultados mostram que a presença de complexantes dificulta a adsorção, possibilitando a retirada de Cd (II) adsorvido da superfície do sedimento. A precipitação do Cd (II) em pH = 7,0 é influenciada pelo tampão utilizado. Usando tampão ácido cítrico/citrato, ocorre complexação do metal o que evita sua precipitação. Na presença de Tris obteve-se uma constante de Langmuir $K_L = 14,78 \text{ L.mmol}^{-1}$, e capacidade de adsorção máxima de 3,17 g/kg de montmorillonita. O tampão ácido cítrico/citrato inibe a adsorção, mantendo Cd (II) em solução e, apenas 2,7 % da capacidade de adsorção da montmorillonita é utilizada. Resultados semelhantes foram observados usando caolinita. O efeito complexante do citrato permite estudar a dessorção do Cd (II) de diferentes adsorventes como montmorillonita e caolinita. Os resultados mostram que o Cd (II) está solubilizado em sítios de troca iônica ou de adsorção química na superfície destas argilas, mas no caso da montmorillonita parte do cádmio está adsorvida em sítios de adsorção no interior da mesma, o que é consistente com os dados físicos, já que a montmorillonita tem uma estrutura altamente microporosa. Em pH 7,00 e na ausência de ligantes orgânicos, as capacidades de adsorção determinadas para alumina, montmorillonita, caolinita 1 e caolinita 2 tratada e sílica foram de 4,4 g/kg, 3,17 g/kg, 2,20 g/kg, 1,34 g/kg.

I. INTRODUÇÃO

Óxidos hidratados de Al, Fe e Mn e aluminossilicatos, tais como argilas, são muito importantes no ambiente aquoso, e suas propriedades físico-químicas na superfície afetam e controlam uma variedade de fenômenos, incluindo dissolução, precipitação, e processos de adsorção. De fato, a interação de soluções aquosas com superfícies minerais pode afetar a composição, o pH e qualidade das águas naturais, a formação de solos e a mobilidade de metais traço.

No caso de íons metálicos em soluções aquosas, uma das principais interações dos mesmos é a adsorção dentro das fases geoquímicas dos sedimentos. Dentre estas fases geoquímicas, os íons metálicos possuem uma forte interação com a fase das argilas minerais. O equilíbrio do processo de adsorção tem sido extensivamente estudado (por exemplo Altin *et al.*, 1998), no entanto existe pouca informação disponível a respeito da cinética destas reações de adsorção (Mckay *et al.*, 1986). Como as estratégias de custo-remediação efetiva são altamente dependentes da cinética das reações envolvidas é fundamental obter dados cinéticos confiáveis para predizer tanto o transporte quanto o destino dos mesmos nos solos ou nas águas naturais.

Além disso, enquanto em águas naturais reações de complexação alcançam equilíbrio rapidamente, alguns processos de adsorção e dessorção nas superfícies são lentos, e algumas vezes limitam a difusão, refletindo diferenças na concentração e nos processos químicos de águas naturais. Assim, em muitas reações de metais traço há uma incorporação do metal adsorvido dentro da matriz do sólido, e um verdadeiro equilíbrio não é sempre alcançado (Stumm & Morgan, 1970, 1996).

O Cd(II) é um dos elementos de maior interesse, quando o objetivo é a avaliação de impacto no meio natural, já que é potencialmente cancerígeno e aparece no meio ambiente como resultado de uma variedade de processos industriais. Este metal se destaca devido aos processos de bioacumulação, biomagnificação, bem como a sua persistência em ambientes naturais, fenômenos estes que representam perigo potencial para o homem (Stumm & Morgan, 1970, 1996; Manaham, 1994; Harrison & Mora, 1996).

A biodisponibilidade do Cd(II) no meio ambiente depende de uma variedade de fatores que inclui: pH, natureza e concentração de ligantes e íons

complexantes, tipo de adsorventes presentes, características do substrato, tempo de residência do íon metálico na superfície e temperatura (Tessier & Turner, 1995). A adsorção e dessorção de cádmio em óxidos, oxihidróxidos e partículas de argilas determinam sua biodisponibilidade no ambiente (Angove, Johnson & Wells, 1996).

Recentemente, verificou-se a possibilidade de prever, com um modelo baseado na isoterma de Langmuir, a distribuição de metais nas diferentes frações de um sedimento a uma temperatura constante e para um grupo de determinadas condições experimentais (Nome *et al.* 2001). Neste modelo, a distribuição de metais é dada por:

$$Me_{total} = Me^1 + Me^2 + Me^3 + Me^4$$

onde Me_{total} representa a quantidade total de metal presente no sedimento e Me^1 , Me^2 , Me^3 e Me^4 as concentrações de metal em cada uma das frações definidas na extração seqüencial, sendo que a distribuição de metais entre as diferentes fases de uma matriz sedimentária é dada pela isoterma de Langmuir:

$$Y = B_{max} [Me] / (K_1 + [Me])$$

onde:

Y = quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido expresso em mg de metal por kg de material sólido;

B_{max} = máxima quantidade de metal que pode ser adsorvida na superfície do sólido, expresso em mg de metal por kg de material sólido

Me = concentração do metal em equilíbrio com a fase fluida;

K_1 = constante de equilíbrio de adsorção, que é uma medida da afinidade do metal pela superfície de uma determinada fase (Benjamin & Leckie, 1980;

Takamoto *et al.* 2001).

Este modelo assume que a energia livre de adsorção é constante e prevê a adsorção em monocamada para superfícies contendo número finito de sítios de adsorção, assumindo que as moléculas do soluto somente interagem com sítios de adsorção. O significado destas suposições é que o máximo de adsorção ocorre para uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente (Adamson, 1990).

Portanto, para a compreensão da mobilidade do Cd(II) no meio aquoso e de seu potencial tóxico para o meio natural, optou-se no presente trabalho por estudar os fenômenos de adsorção e dessorção do Cd(II) em diferentes

componentes dos sedimentos como argilas minerais, por exemplo, caolinita e montmorillonita, e de seus constituintes como a sílica gel e alumina. Em geral, as fórmulas mais comuns das argilas são dadas pela caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ e montmorillonita $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$. A caolinita é formada por uma camada tetraédrica de sílica ligada a uma camada octaédrica de alumina e a montmorillonita é formada por uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica (Mason, 1971; Angove, 1997).

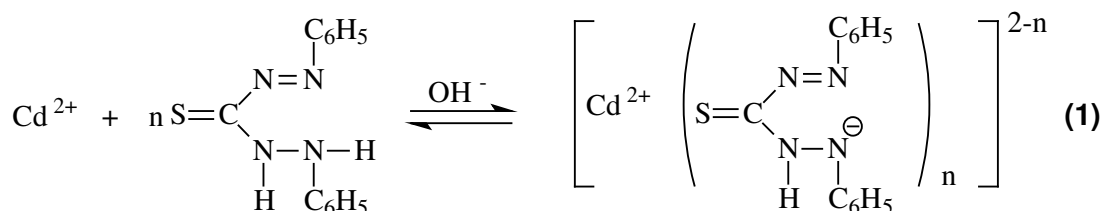
Assim, a maior aplicação dos estudos de adsorção-dessorção de espécies metálicas são, por exemplo, na química de sistemas aquáticos e na engenharia química. De fato, a avaliação de risco da presença de metais tóxicos e/ou cancerígenos é realizada através de estudos da possibilidade destes estarem bio-disponíveis nos sistemas naturais aquáticos. Estes trabalhos relacionam o aumento da toxicidade das espécies quando dissolvidas e, que muitas vezes, esta toxicidade pode ser aumentada dramaticamente devido aos produtos da hidrólise das mesmas. Somado a este fato, estes produtos hidrolisados, possuem uma maior facilidade de atravessarem as membranas celulares e, assim, serão assimilados pela biota aquática (facilitando a bioacumulação das espécies metálicas) (Nome *et al.*, 2001).

Também, o sucesso dos sistemas de tratamento industriais que utilizam adsorventes, como o caso das argilas minerais, que são economicamente muito interessantes e facilmente adquiridas (resíduos da indústria de cerâmica), depende muito do conhecimento da capacidade de adsorção que está relacionada com as características físico-químicas do processo para cada espécie metálica individual. Cabe lembrar que o produto da hidrólise para cada espécie química que estará presente fará com que variem as propriedades físicas, químicas e bioquímicas dos sistemas de tratamento. Portanto, o sucesso do desenho e da operação dos processos de tratamento depende do estabelecimento de modelos seguros que contemplem a concentração das espécies químicas individualmente (Nome *et al.*, 2001).

Para realizar o presente trabalho foi, primeiramente, estabelecido um método simples, seguro e sensível para determinação de cádmio em soluções aquosas micelares. Este método baseia-se, na determinação de cádmio por espectrofotometria na região do visível, a partir da reação de complexação entre cádmio (II) e ditizona na presença de surfactantes neutros e catiônicos, tais como

Triton X-100 e CTABr, obtendo um complexo de cor rosada. O método examina a adsorção e dessorção de Cd(II) em argilas como montmorillonita e caolinita, e seus constituintes. Os resultados obtidos possibilitam a processos de adsorção e das cinéticas de dessorção (Fiedler *et al.*, 2004).

O aumento de absorvância em função da concentração de ditizona foi analisado em termos da Equação 1, que descreve o respectivo equilíbrio.



As avaliações dos dados obtidos mostram que a estequiometria da complexação do íon Cd(II) com ditizona apresenta uma proporção de 1:3 nas reações realizadas em meio aquoso, na presença de surfactantes. Os resultados mostram claramente a importância do meio micelar na reação, já que a estequiometria observada é diferente daquela para a reação na ausência de surfactantes, a qual é 1:2.

II. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos principais:

- 1) Estudar as isotermas de adsorção para a espécie química Cd (II) em caolinita, montmorillonita, alumina e sílica gel, determinando as respectivas constantes de Langmuir e a capacidade de adsorção do Cd(II) em cada argila e seus constituintes;
- 2) Estudar o equilíbrio de adsorção e dessorção de cádmio (II) em montmorillonita e caolinita na presença de ligantes orgânicos, por exemplo, citrato, em solução;
- 3) Avaliar o efeito da substituição de cátions na superfície da caolinita na adsorção de Cd(II).

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Instrumentação

Para fazer as leituras da absorvância do Cd (II) livre após os experimentos de adsorção foram utilizados os espectrofotômetros da Hewlett Packard HP-8453 e da Shimadzu UV-210A. Para filtrar as soluções contendo os adsorventes foram utilizados membranas da Schleicher & Schuell que retém até 0,45 μm . Um pHmetro da Hanna Instruments (modelo pH 200) e um da Metrohm (modelo 713) foram utilizados para medir o pH das soluções. Um banho termostatizado tipo Dubnoff, Nova Ética modelo 304, foi utilizado para agitação das soluções contendo os diferentes adsorventes a uma temperatura de 25 °C. As soluções foram preparadas dentro de uma capela de fluxo laminar TROX (FLV-CL II-B2).

III.2. Reagentes utilizados nas metodologias

Os surfactantes Triton X-100, dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) foram adquiridos da Sigma e Aldrich. Ácido nítrico 65% (CARLO ERBA); Ácido nítrico 65% -Suprapur (MERCK); Cádmio granulado - metal puro (VETEC); Ácido Cítrico P.A. (VETEC); Hidróxido de sódio P.A. (VETEC); Ditizona P.A. (VETEC); Sílica-gel para cromatografia 70-230 mesh / 60 Å de porosidade (SIGMA) e Montmorillonita KSF (ALDRICH) foram utilizados conforme recebidos.

A amostra de Caolinita 1 foi obtida do Grupo Olivério, Caulim Ribeiro-Empresa Oliminas, e a caolinita 2 do Grupo Colorminas Colorifício e Mineração S/A) e a água deionizada preparada num Deionizador NANOpure modelo D4744 (sistema mili-Q, Millipore) e possuía uma condutividade de 10 $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$.

III.3. Preparação das soluções

- Solução Triton 5% - Ditizona 0,0075%. Em um béquer de 250 mL, dissolvem-se 0,01875 gramas de ditizona e 12,5 g de Triton X-100, em 200 mL de água e aquece-se a solução a 50°C, com agitação magnética. Após a dissolução da

ditizona, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e completa-se o volume com água.

- Hidróxido de sódio 3 mol L^{-1} . Em um béquer de 250 mL, dissolvem-se 30 g de NaOH em aproximadamente 200 mL de água. A seguir, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e o volume é completado com água.
- Solução estoque de cádmio ($1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de cádmio(II)). Em um balão volumétrico de 1000 mL, adiciona-se 1,161 g de cádmio granulado (VETEC) e, logo em seguida, 20 mL de HNO_3 a 65 % (Suprapur, Merck). Completa-se com água até a marca.
- Solução padrão de cádmio $1,03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em um balão volumétrico de 100 mL, adiciona-se 1 mL da solução estoque de cádmio e completa-se com água destilada/deionizada até a marca.
- Solução de Ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em um béquer de 250 mL, dissolvem-se 24,0162 g de Ácido cítrico em aproximadamente 200 mL de água. A seguir, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e o volume é completado com água.
- Solução de tris(hidroximetilaminometano) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em um béquer de 250 mL, dissolvem-se 15,1425 g de tris em aproximadamente 200 mL de água. A seguir, transfere-se a solução para um balão volumétrico de 250 mL e o volume é completado com água.

III.4. Limpeza da vidraria

O método utilizado para limpeza das vidrarias chama-se lavagem de arraste, e consiste primeiramente na lavagem da vidraria com uma forte corrente de água, deixando a água da torneira transbordar ao encher os recipientes de vidro. Lava-se no mínimo cinco vezes a vidraria com água da torneira e em seguida, lava-se com água destilada. A vidraria é imersa em ácido nítrico 40 % v/v por 24 horas e após este tempo, lava-se novamente com água destilada e deionizada até retirar todo o ácido nítrico.

III.5. Análise dos adsorventes

As análises da composição química dos adsorventes alumina, sílica gel, caolinita e montmorillonita foram realizadas pela técnica de fluorescência de Raios-X, no Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma-SC. Os resultados destas análises são utilizados no presente trabalho para conhecer o percentual de alumina e sílica nas argilas.

III.6. Procedimentos Analíticos

III.6.1. Determinação de cádmio através do Método da Ditizona/Triton

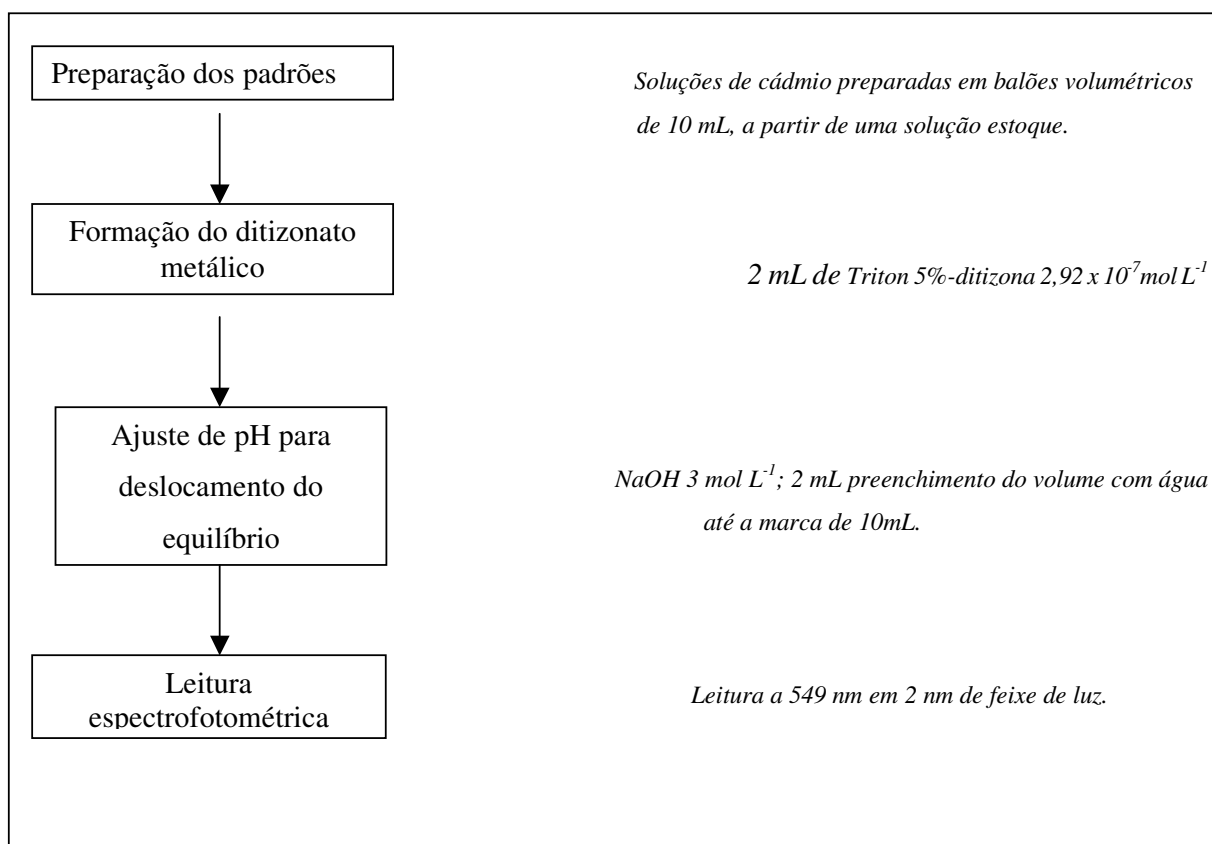


FIGURA 1 – Fluxograma do método proposto para determinação do cádmio.

III.6.2. Metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares

Para o estudo das isotermas de adsorção foram realizados experimentos de controle com e sem o adsorvente. Estes ensaios tiveram por finalidade detectar a presença de interferentes e determinar as funções do pH quanto à precipitação do metal nos ensaios com cádmio. Ao verificar-se a concentração de metal remanescente em solução em diferentes tempos de contato, pode-se caracterizar cinéticas para os processos de precipitação e adsorção. Neste trabalho, os adsorventes foram sílica-gel, alumina, caolinita e montmorillonita. O procedimento é apresentado de forma esquemática na **Figura 2**.

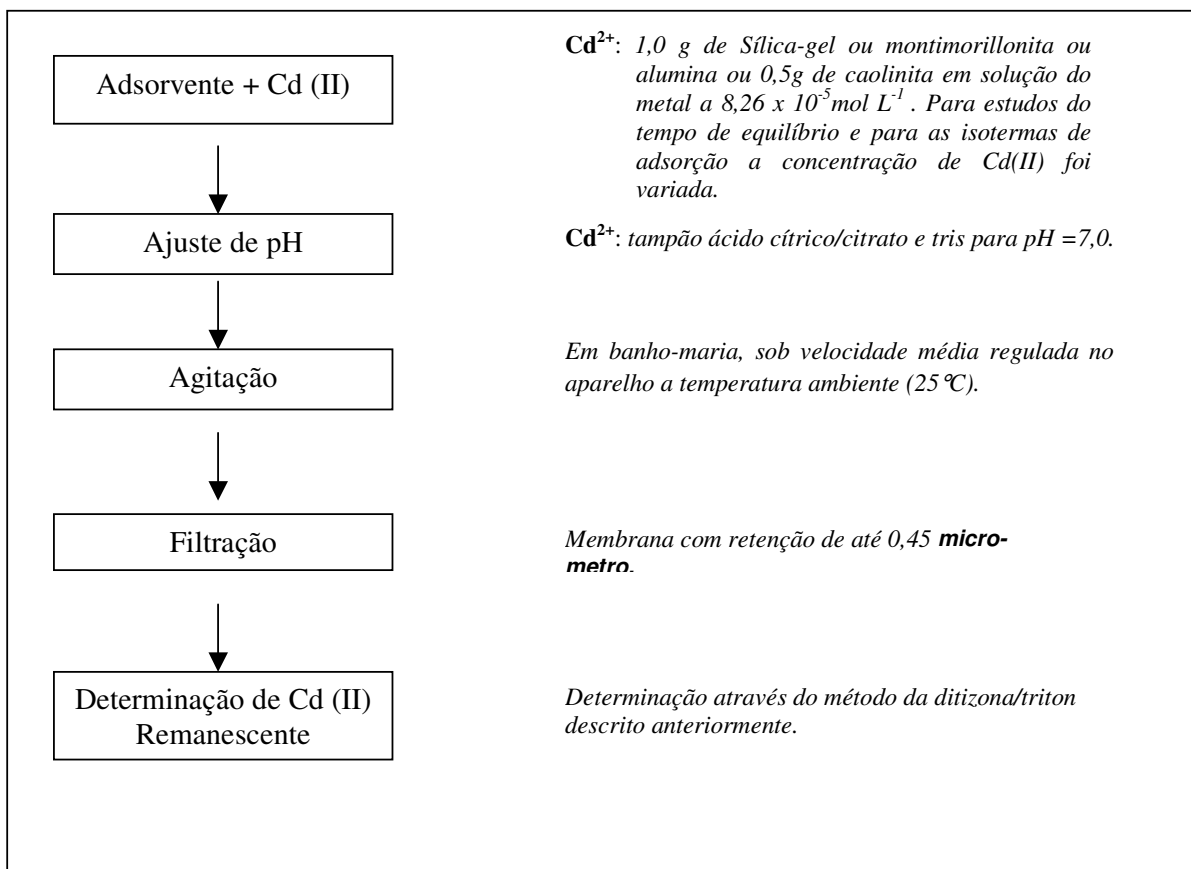


Figura 2 – Esquema da metodologia para estudos de adsorção em componentes típicos sedimentares.

III.6.3. Metodologia para estudos de dessorção em componentes típicos sedimentares

Para o estudo de dessorção foram realizados experimentos de adsorção de cádmio em montmorillonita e caolinita e a determinação do Cd(II) livre e ligado realizada pelo método da ditizona/triton. Conhecendo a concentração de Cd(II) ligado nos adsorventes os mesmos foram pesados e postos em frascos limpos e verificou-se a concentração de metal remanescente em solução em diferentes tempos de contato das argilas com 50 mL da solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em pH = 7,0. O procedimento é apresentado de forma esquemática na **Figura 3**.

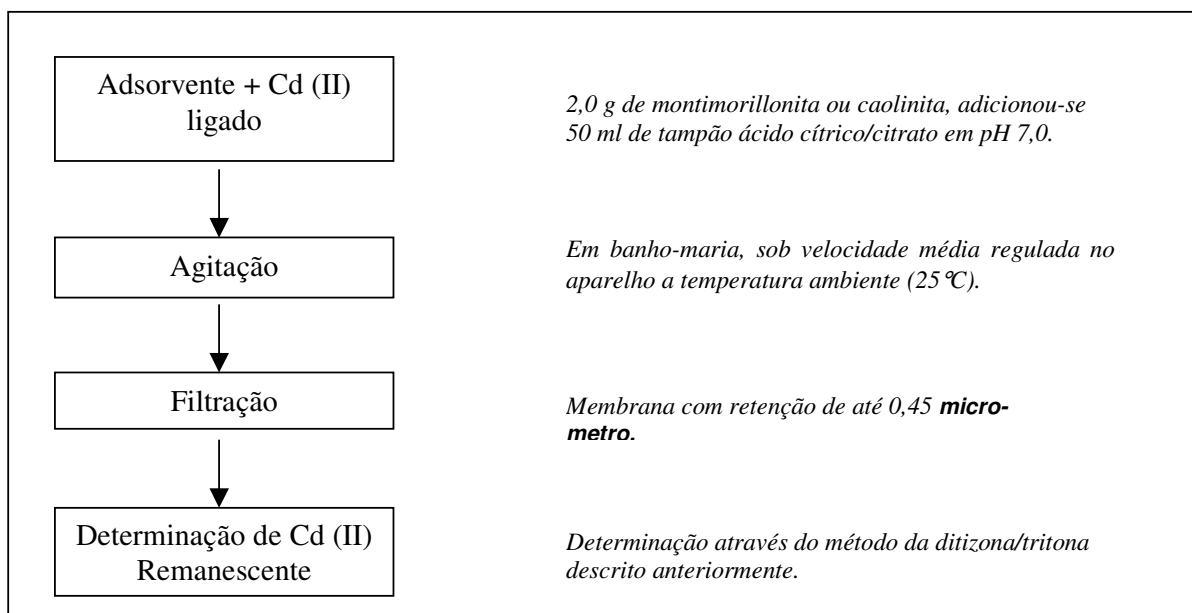


Figura 3 – Esquema da metodologia para estudos de dessorção em componentes típicos sedimentares.

III.6.4. Controle de Qualidade para os Métodos Apresentados

O controle de qualidade foi efetuado quanto aos tópicos de instrumentação, lavagem das vidrarias/materiais de análise e tratamento da água para a preparação das soluções reagentes. Todas as leituras foram realizadas à temperatura ambiente (25° C) com uma precisão de 0,003 unidade de absorvância e um erro percentual de 3,0%. As curvas de calibração foram preparadas dentro de um ambiente de fluxo laminar (classe 100). Realizou-se

previamente ao uso do Shimadzu UV-210 A, uma calibração com quatro filtros de calibração da marca Aminco, modelo FA-113 no comprimento de onda de 440 nm e feixe de luz a 2,2 nm para leituras de absorvância. Este sistema de calibração consiste em quatro filtros da NBS (National Bureau of Standards), com vidro de densidade neutra, montados em um aparato metálico. A água utilizada na preparação das soluções-reagentes foi tratada por sistema milli-Q (Millipore) com condutividade $10 \mu \Omega \text{ cm}$, sendo que todas as amostras eram filtradas usando papel de filtro Quanty JP 42 com retenção de até $2\mu\text{m}$.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Preparação da curva padrão de cádmio

Na **Figura 4** estão os espectros de complexos de ditizonato de Cd(II) preparados conforme mostrado no fluxograma da **Figura 1**.

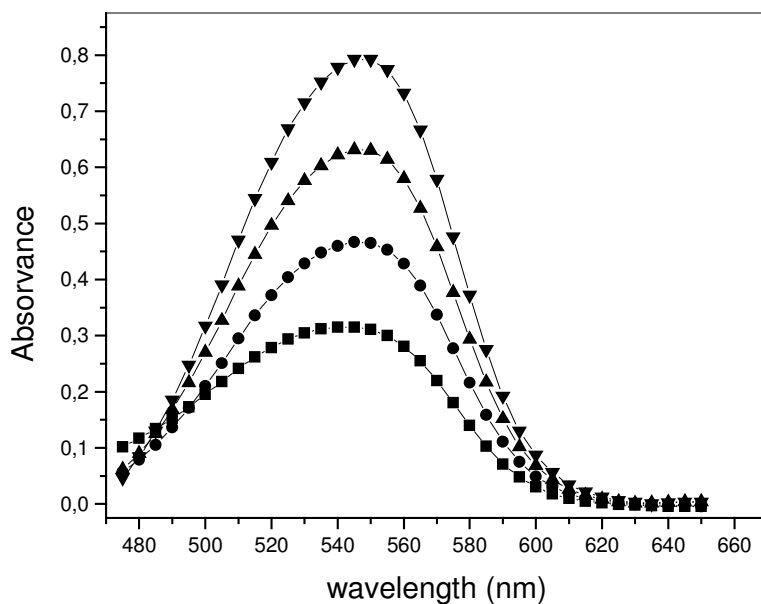


Figura 4 – Espectros para o ditizonato de Cd (II), na presença de Triton X-100 (1%) em concentrações de (▼) $1,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd (II); (▲) $8,26 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd (II); (●) $6,20 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd (II) e (■) $4,13 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd (II).

Os dados foram obtidos a pH 13 porque os dados de absorvância versus pH atingem um valor máximo neste pH, conforme mostrado na **Figura 5**. Em

todos os casos a concentração de ditizona foi mantida constante num valor adequado para atingir 100% de complexação, de acordo com a **Figura 6**.

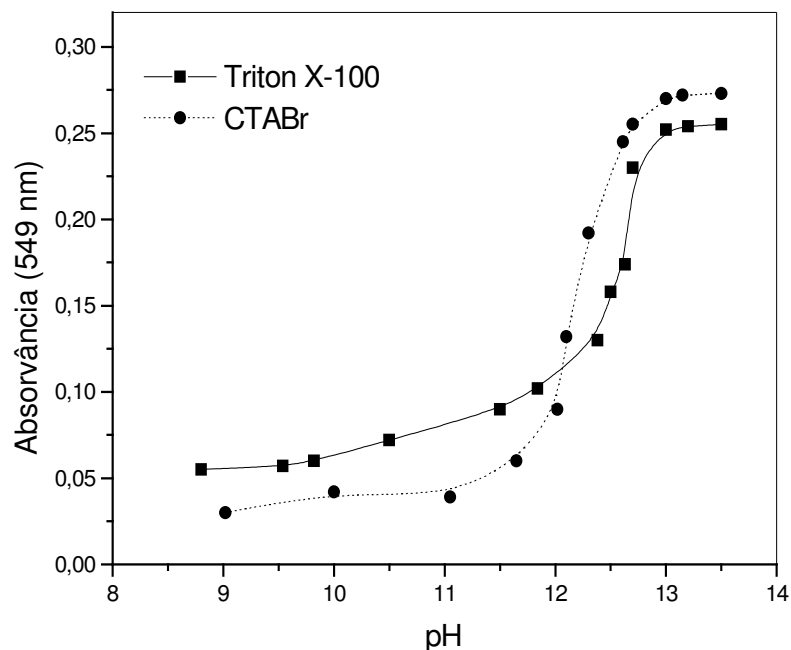


Figura 5 – Variação da absorvância do ditizonato de Cd(II) em função do pH, na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Triton X-100 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CTABr.

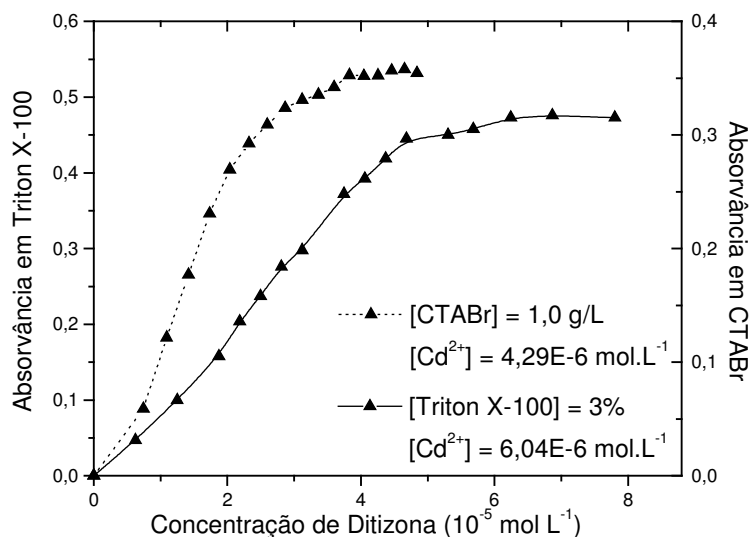


Figura 6 – Variação da absorvância do ditizonato de Cd(II) em função da concentração de ditizona, na presença de CTABr e Triton X-100, ($\lambda = 549 \text{ nm}$).

Baseados nos dados das **Figuras 4-6** foi possível selecionar as condições experimentais para poder realizar uma curva padrão que permita determinar as

concentrações de Cd(II) em soluções aquosas e poder analisar as isotermas de adsorção em diferentes matérias.

A curva de calibração mostrada na **figura 7** utilizou as soluções com as seguintes concentrações: $1,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $2,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $4,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $8,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $10,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, preparadas a partir da solução padrão de cádmio.

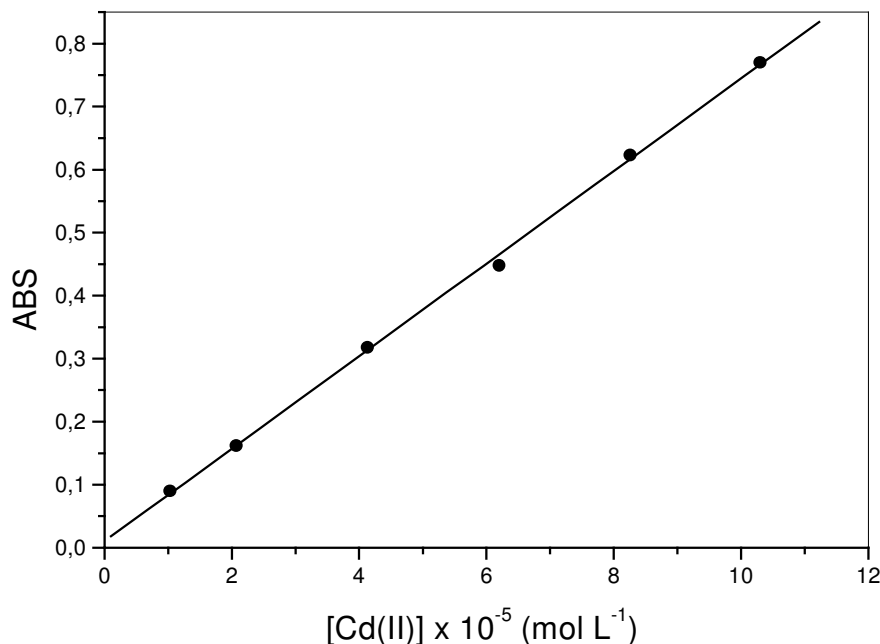


Figura 7 – Absorvância do ditizonato de Cd(II) a 549 nm, em soluções aquosas de Triton 1%, ditizona $2,92 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 13.

O método apresentou um limite de detecção $(2,6 \pm 0,87) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e, um limite de quantificação de $(8,71 \pm 0,87) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Estes valores foram obtidos a partir do Método dos dez brancos.

IV.2. Intracalibração

Os dados da **tabela 1** são os resultados de uma intracalibração para validação do Método da Ditizona/Triton e do Método Eletrodo Seletivo, ambos utilizados em nosso laboratório para determinação de Cd(II).

Foi determinada a concentração de uma solução de $4,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) tamponada em pH 7,0, utilizando o tampão tris $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, por ambos os métodos.

O Método Eletrodo Seletivo utiliza um eletrodo de íon seletivo de Cd(II) com membrana cristalina (Metrohm) para determinar a relação entre concentração de Cd(II) e os respectivos potenciais, obtendo-se uma curva de calibração ($-\log [\text{Cd(II)}]$ versus $-U$ (mv)). Para a determinação de Cd(II) pelo Método da Ditizona/Triton é construída uma curva de calibração conforme descrito no item III.6.1, obtendo-se uma relação entre concentração e absorvância. Os coeficientes angular e linear obtidos para cada método, permitem determinar a concentração de Cd(II) da solução problema utilizando a equação

$$Y = A + B * X$$

onde:

Y é a absorvância ou potencial do cádmio livre na amostra desconhecida.

X é a concentração que se deseja determinar.

A é o coeficiente linear retirado da curva de calibração.

B é o coeficiente angular também retirado da curva de calibração.

Obs: O branco foi o tampão sem Cd(II).

Solução problema: $4,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II).

Tabela 1 – Concentração de Cd(II) livre encontrados em ambos os métodos.

Método	Conc. Cd(II)
Método da Ditizona/Triton	$(4,47 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Método do Eletrodo Seletivo	$(4,49 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

IV.3. Composição química dos adsorventes

A **Tabela 2** mostra a composição química dos adsorventes obtida através da análise por fluorescência de raio-X (Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma-SC). Estes resultados são consistentes com aqueles esperados, de acordo com a literatura, para as argilas em estudo.

Tabela 2 - Composição química dos adsorventes.

Compostos (% em massa)	γ-Alumina	Sílica Gel	Caolinita1	Caolinita 2	Caolinita 2 tratada	Montmorillonita
SiO₂	n.d.	99,66	46,31	45,55	45,62	53,21
Al₂O₃	90,70	0,02	38,90	39,53	39,68	17,58
Fe₂O₃	0,03	< 0,01	0,73	0,33	0,33	5,40
Cão	0,04	0,20	0,41	0,13	0,01	1,37
Na₂O	1,93	0,05	0,37	0,10	0,07	0,28
K₂O	0,05	0,01	1,42	0,86	0,87	1,38
MnO	n.d.	< 0,01	n.d.	< 0,01	< 0,01	0,05
TiO₂	n.d.	0,03	0,16	0,05	0,05	0,37
MgO	n.d.	0,02	0,22	0,14	0,10	2,53
P₂O₅	0,12	0,01	n.d.	0,09	0,09	0,17
Perda ao fogo	2,75	0,00	11,49	13,23	13,18	17,65

Em princípio, conhecendo-se a composição dos materiais e o comportamento da adsorção em adsorventes como sílica gel e alumina, pretende-se prever o comportamento de Cd (II) na caolinita (constituída na sua maioria de 46,31 % de sílica e 38,90 % de alumina) e na montmorillonita (constituída na sua maioria por 53,21 % de sílica e 17,58 % de alumina). O modelo pretende tratar diferentes tipos de alumino-silicatos que seja de importância em sistemas geoquímicos, meio ambiente e em solos, para prever o comportamento do Cd (II) nos diferentes adsorventes estudados.

Dentro deste contexto de estudo de distribuição de metais dentro da matriz sedimentária, os diferentes tipos de minerais genericamente chamados de argilas foram selecionados em 1979, com a correta classificação dos diversos tipos de composição dos materiais. Esses materiais são formados por empilhamentos de lâminas de tetraedros de SiO₄ e octaedros de AlO₆ que originam estruturas regulares, irregulares, transicionais, semi-regulares e turbo-estáticas e etc, que constituem critérios taxonômicos para distinguir as espécies minerais dentro dos grupos de minerais das argilas (Cullell, 1991).

Esta classificação permite prever a possibilidade de modelagem de diferentes argilas a partir de um conhecimento aprofundado de sílicas e aluminas, já que uma idéia clara sobre a base estrutural das diferentes argilas permite, em princípio, poder realizar estimativas das propriedades físico-químicas destes minerais.

IV.4. Cinética de precipitação de Cd (II) em pH = 7,0

A **Figura 8** mostra o estudo da precipitação do Cd (II) em pH = 7,0. Observa-se que a velocidade de precipitação é influenciada pelo tampão utilizado. Na presença de tampão Tris há aproximadamente 20 % de precipitação de Cd (II) em 30 dias. No caso do tampão ácido cítrico/citrato, este complexa o metal retardando sua precipitação.

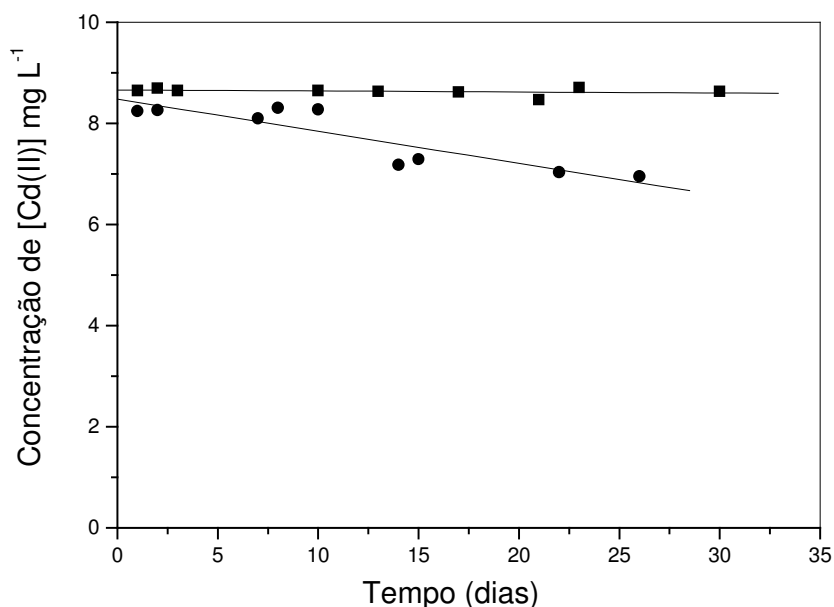


Figura 8 – Cinética de precipitação de Cd(II) em função do pH utilizando diferentes tampões: (■) ácido cítrico/citrato; (●) Tris.

Este estudo é importante para os experimentos de adsorção, pois é necessário ter certeza que o cádmio não precipita no pH em estudo, e que o Cd(II) que não está livre em solução é porque está adsorvido na argila.

IV.5. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita

IV.5.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita, tampão ácido cítrico/citrato.

A **Figura 9** mostra o efeito do tempo de contato da solução com a montmorillonita na remoção de Cd (II) $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$. Existe uma remoção considerável do cádmio nos primeiros 600 minutos, após este tempo observa-se uma tendência a um patamar característico do equilíbrio de adsorção, que é atingido após aproximadamente 16 horas (960 min). Portanto, considera-se este tempo de equilíbrio para realizar os estudos de adsorção do Cd (II) em montmorillonita em pH = 7,0 usando o tampão ácido cítrico/citrato. A remoção de Cd (II) da solução, neste experimento foi de até 34,8 %.

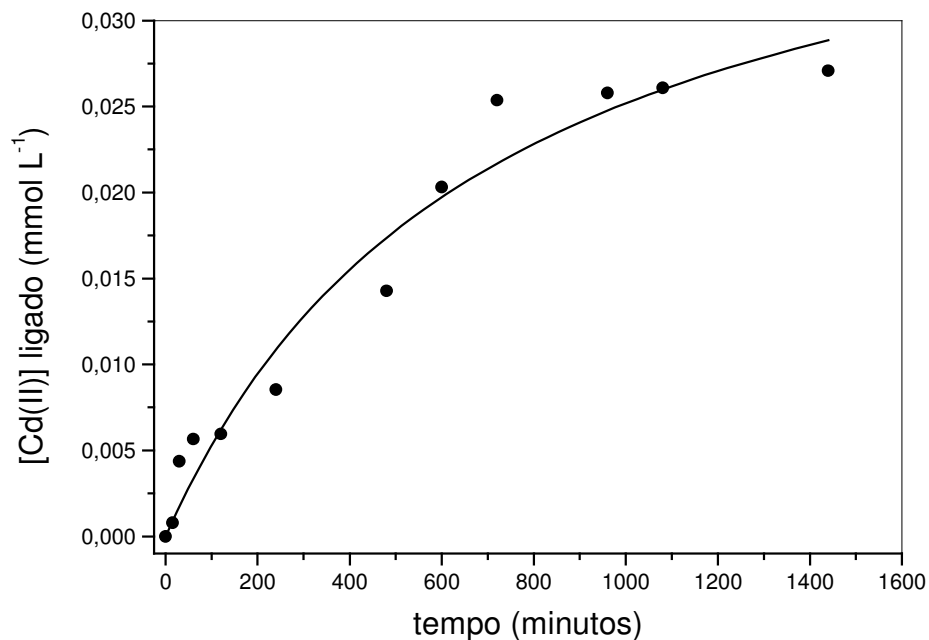


Figura 9 – Cinética da adsorção de $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd(II) em 1,0 g de montmorillonita usando tampão pH = 7,0, ácido cítrico/citrato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL de solução.

IV.5.2. Cinética de adsorção de Cd (II) em montmorillonita, tampão tris

Na **Figura 10** é observado o efeito do tempo de contato da solução com a montmorillonita na remoção de Cd (II) $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$.

O experimento mostra que a maior parte do cádmio é removida já nos primeiros minutos, mas o equilíbrio da reação é alcançado em aproximadamente 60 minutos. Isto ocorre provavelmente porque nos primeiros minutos ocorre a adsorção do cádmio nos sítios de adsorção química ou de troca iônica na superfície da montmorillonita, e, o restante do Cd(II) livre vai se adsorvendo lentamente nos sítios de adsorção no interior da montmorillonita, isto é consistente fisicamente já que a montmorillonita é micro-porosa. Observa-se que 99,2 % do Cd(II) foi removido da solução.

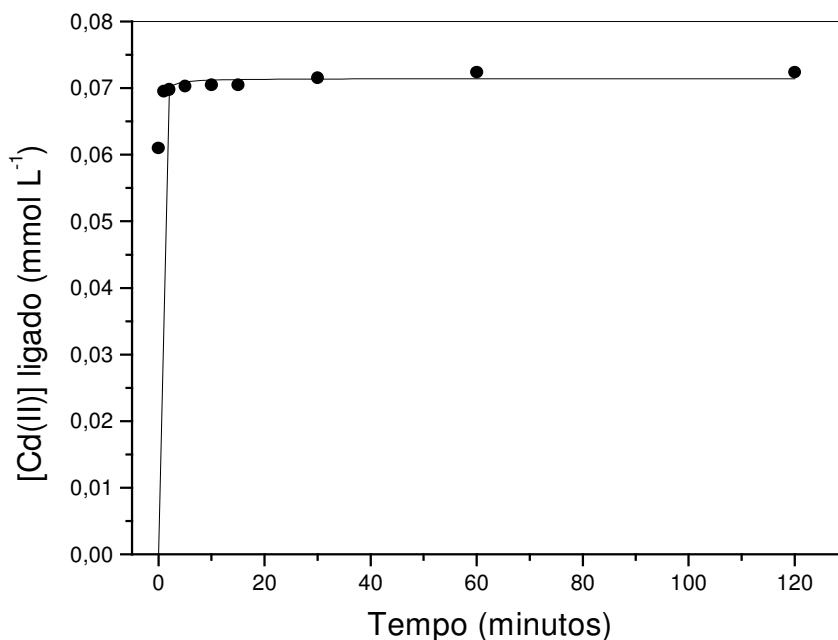


Figura 10 – Cinética da adsorção de $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd (II) em 1,0 g de montmorillonita, tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 25 mL de solução pH = 7,0.

IV.6. Isotermas de adsorção do Cd (II) em montmorillonita e o efeito do tampão

A **figura 11** mostra a isoterma de adsorção de Cd (II) em montmorillonita, e como ela varia conforme o tampão utilizado. Usando tampão Tris a capacidade de adsorção máxima foi de 28,2 mmol de Cd (II) por kg de montmorillonita. O valor da constante de Langmuir mostra que em soluções contendo o tampão Tris o Cd (II) se liga eficientemente aos sítios de ligação do adsorvente ($K_L = 14,8 \text{ L mmol}^{-1}$).

No caso do tampão ácido cítrico/citrato a capacidade de adsorção máxima foi de 0,756 mmol de Cd (II) por kg de montmorillonita, apenas 2,7 % da capacidade de adsorção da montmorillonita é utilizada. O valor da constante de Langmuir ($K_L = 51,7 \text{ L mmol}^{-1}$).

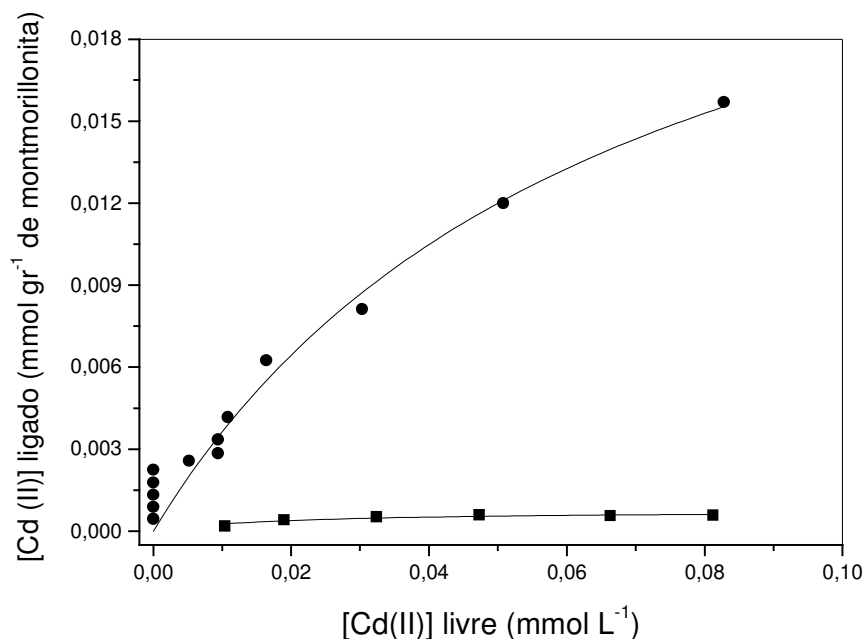


Figura 11 – Isoterma de adsorção do Cd (II) em montmorillonita em pH = 7,0 utilizando (■) 0,1 mol L⁻¹ Ácido cítrico/citrato; (●) 0,1 mol L⁻¹ Tris.

Analisando os resultados aqui apresentados, conclui-se que a presença de sistemas complexantes dificulta a adsorção, possibilitando a retirada de Cd (II) adsorvido na superfície do sedimento.

IV.7. Estudo da Adsorção de Cd(II) em caolinita 1 e caolinita 2 tratada

IV.7.1. Cinética de adsorção de Cd (II) na caolinita 1 em pH 7,00

A **figura 12** mostra o tempo de contato de soluções de Cd (II) em iguais concentrações de $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 7,00. Neste caso ocorre o equilíbrio da reação em torno de 50 minutos. Para garantir o equilíbrio da reação nos experimentos da isoterma de adsorção, o tempo de equilíbrio foi fixado em 06 horas. Observa-se que foi removido da solução 57,0 % do Cd(II).

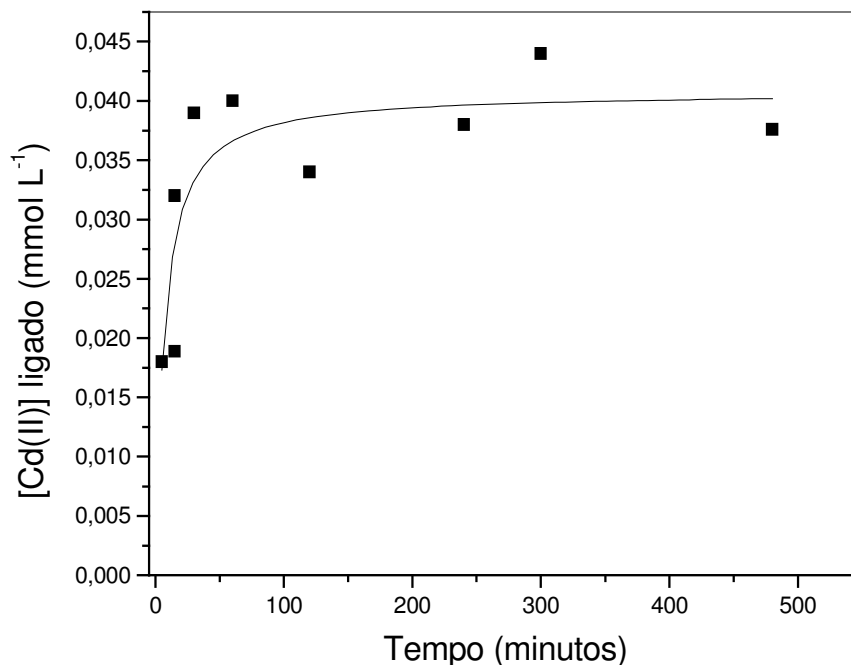


Figura 12 – Cinética de adsorção de $7,73 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ Cd (II) em 0,5g de caolinita 1, 25 mL de solução pH = 7,0, tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

IV.7.2. Cinética de adsorção de Cd (II) em caolinita 2 tratada em pH 7,00

A **figura 13** mostra o tempo de contato de soluções de Cd (II) em iguais concentrações de $7,712 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 7,00. O equilíbrio da reação ocorre em torno de 100 minutos. Nos experimentos da isoterma de adsorção, o tempo de equilíbrio foi fixado em 06 horas. Foi removido 36,3 % do Cd(II) da solução.

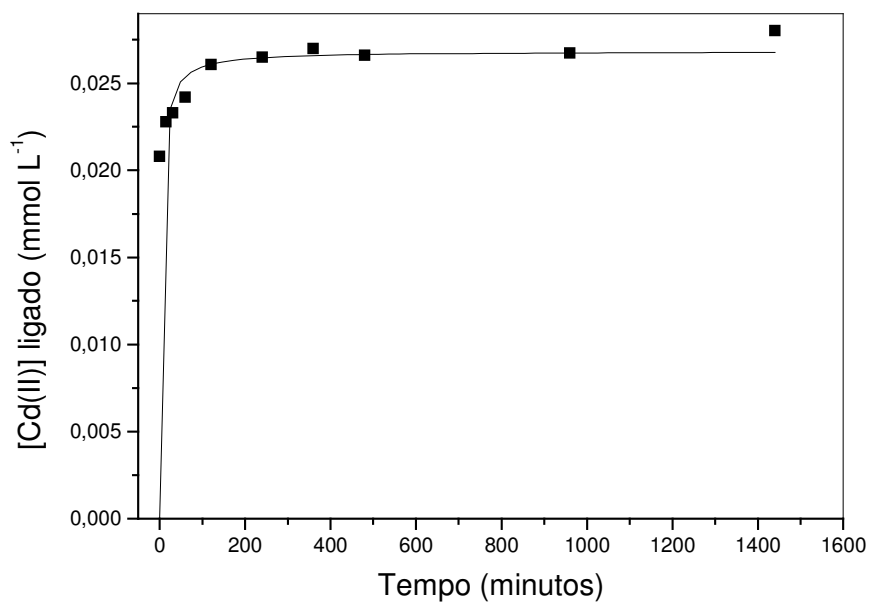


Figura 13 – Cinética de adsorção de $7,712 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ Cd (II) em 0,5g de caolinita 2 tratada, 25 mL de solução pH =7,0, tampão Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

IV.7.3. Isotermas adsorção de Cd (II) em caolinita 1 e caolinita 2 tratada no pH 7,00

As Isotermas de adsorção de Langmuir apresentadas na **figura 14** mostra que a adsorção de Cd (II) em ambas caolinitas apresentam uma adsorção semelhante. A capacidade máxima de adsorção para as caolinitas ($B_{\text{máx}}$) foi de 19,6 mmol de Cd (II) por kg de caolinita 1 ou caolinita 2 tratada, e a constante de Langmuir K_L foi de 2,93 L mmol⁻¹.

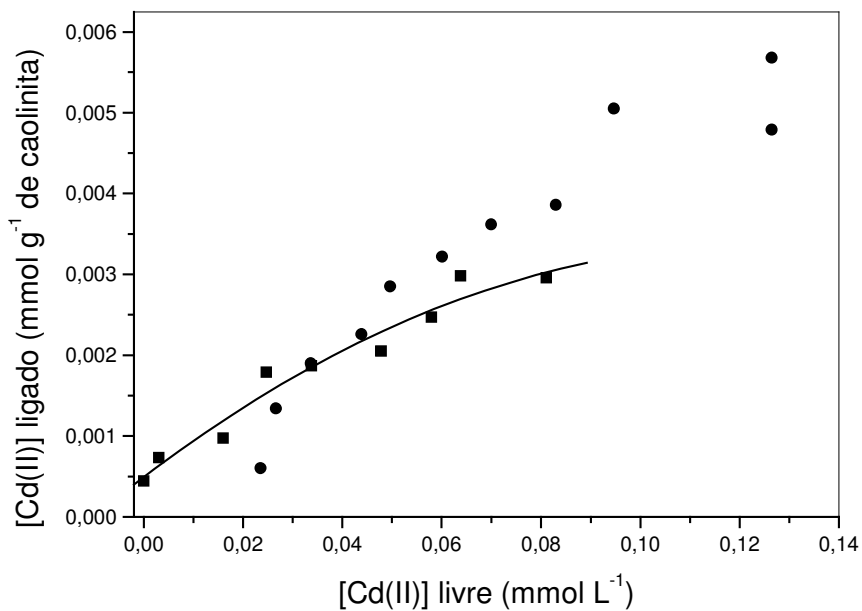


Figura 14 – Isotermas de adsorção do Cd (II) em 0,5 g de caolinita 1(■) e 0,5g de caolinita 2 tratada(●), pH = 7,0, em soluções de 25 mL, tampão Tris 0,1mol L⁻¹. Tempo de contato de 06 horas.

IV.8. Estudo da adsorção de Cd(II) em sílica gel

IV.8.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em sílica gel em pH 7,00

A **figura 15** mostra a cinética de adsorção de Cd (II) $8,26 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 7,00. O experimento mostra que a sílica adsorve eficientemente o Cd (II) e, que nos primeiros 15 minutos ocorre a remoção de quase todo o Cd (II) livre em solução. Assim o equilíbrio da adsorção é atingido já nos primeiros 30 minutos. A remoção foi de 72,6 %.

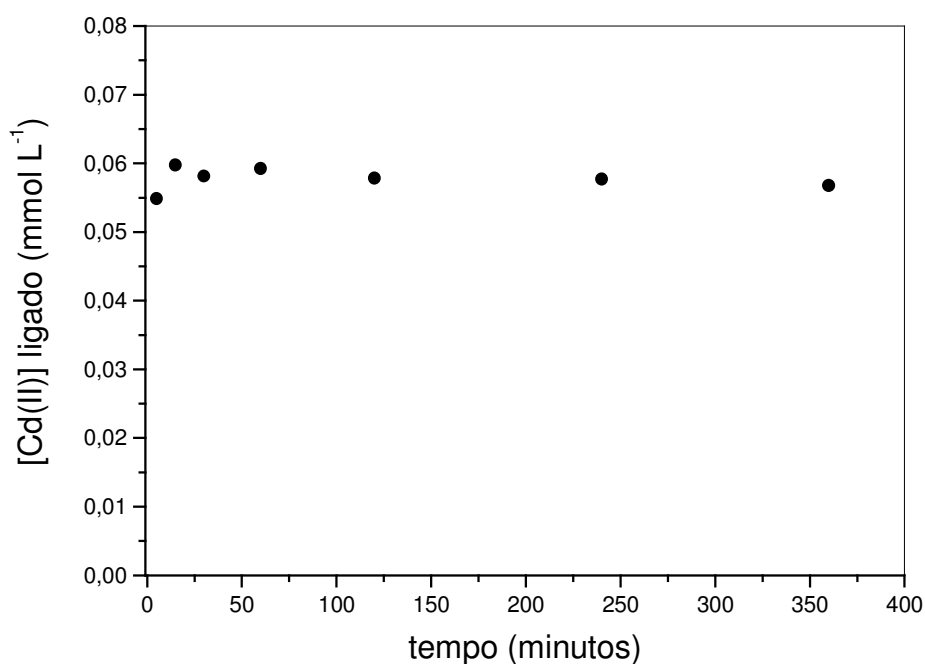


Figura 15 – Cinética de adsorção de $8,263 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ Cd (II) em 1g de sílica gel, tampão TRIS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, volume 25 mL.

IV.8.2. Estudo de adsorção de Cd (II) em sílica gel no pH 7,00

Para caracterizar a isoterma de adsorção foi fixado um tempo de 02 horas para garantir o equilíbrio, e foi observado (**Figura 16**) que a sílica adsorve o Cd (II) eficientemente em pH 7,00, indicando uma capacidade de adsorção ($B_{\text{máx}}$) de 11,9 mmol de Cd (II) por kg de sílica, e uma constante K_L de $3,08 \text{ L mmol}^{-1}$.

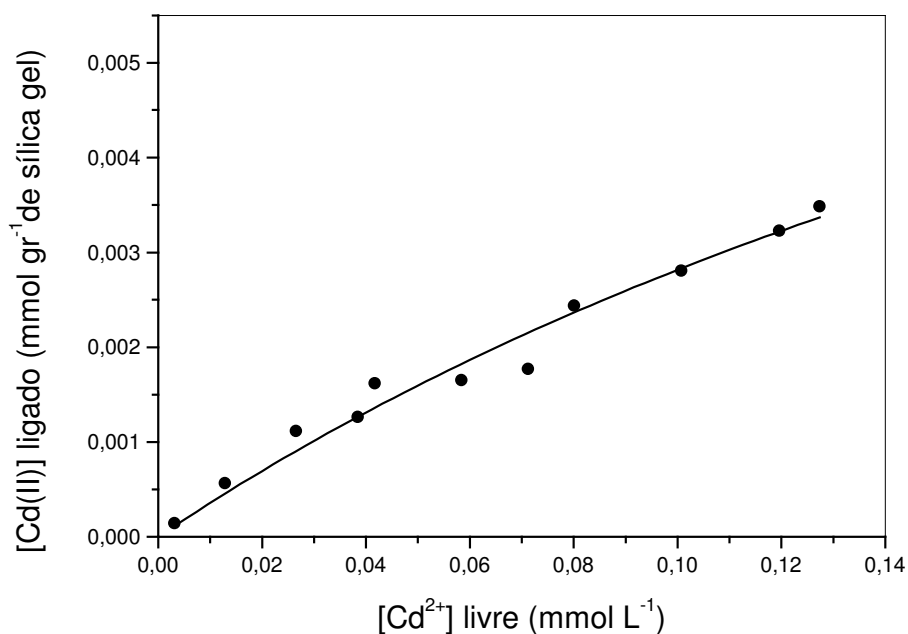


Figura 16 – Isotherma de adsorção de Cd (II) em 1g de sílica gel, tampão TRIS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, volume 25 mL. Tempo de contato de 02 horas.

IV.9. Estudo da adsorção de Cd (II) em Alumina

IV.9.1. Cinética de adsorção de Cd (II) em alumina em pH 7,00

A **figura 17** mostra o aumento da concentração de Cd (II) ligado em função do tempo, a partir soluções contendo $8,263 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, em pH 7,00. O experimento mostra que a alumina adsorve rapidamente o Cd (II), já ocorrendo o equilíbrio nos primeiros 30 minutos. Também foi observado que todo o Cd (II) foi removido da solução (95,6%). Para os experimentos da isoterma de adsorção foi fixado um tempo de 02 horas para garantir o equilíbrio da reação Cd (II) e alumina.

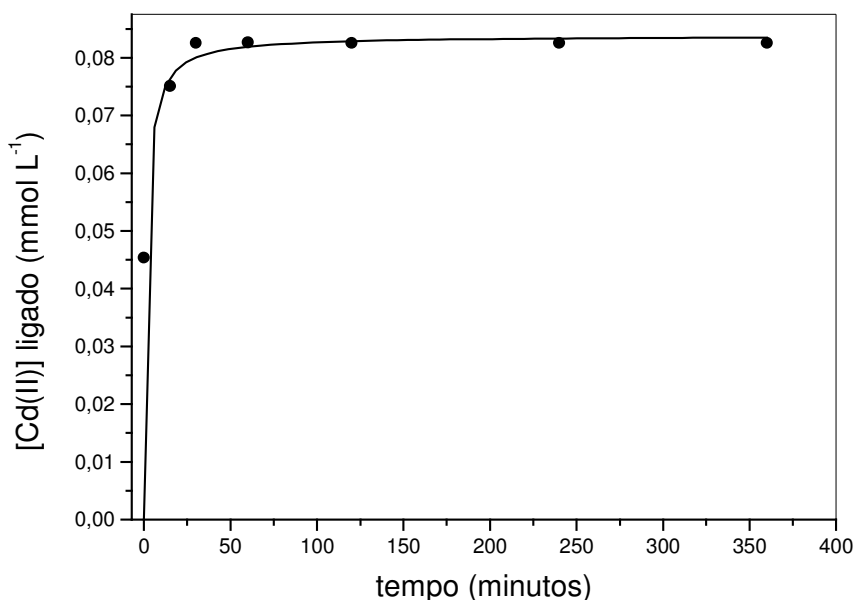


Figura 17 – Cinética de adsorção de Cd (II) em alumina (condições: 1,00 g de alumina em 25 mL de solução $8,263 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd (II) em pH = 7,00. Usando como tampão o Tris $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

IV.9.2. Estudo de adsorção de Cd (II) em Alumina no pH 7,00

A Isoterma de adsorção de Langmuir apresentada na **figura 18** mostra que a adsorção de Cd (II) é eficiente na alumina em pH 7,00. A capacidade máxima de adsorção ($B_{\text{máx}}$) foi de 39,2 mmol de Cd (II) por kg de alumina, e a constante de langmuir K_L foi de 20,41 L mmol⁻¹ mostrando que o Cd (II) se liga eficientemente aos sítios de ligação do adsorvente.

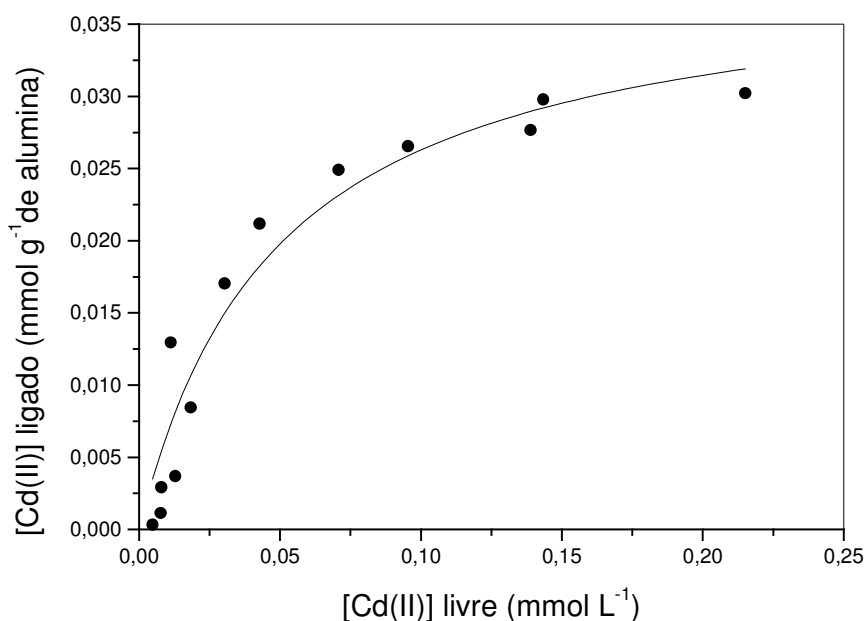


Figura 18 – Isoterma de adsorção do Cd (II) em 1,0 g de alumina, pH = 7,0, em soluções de 25 mL, tampão Tris 0,1 mol L⁻¹. Tempo de contato de 02 horas.

Tabela 3 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir.

Adsorventes	$B_{\text{máx}}$ (mmol kg ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)
Alumina	39,2	20,41
Montmorillonita	28,2	14,8
Caolinita 1 e 2 tratada	19,6	2,93
Sílica Gel	11,9	3,08

Os parâmetros da **tabela 3** mostram que a alumina e a montmorillonita são os melhores adsorventes dentre os estudados para remoção de Cd(II) no meio

aquoso, apresentando uma constante de Langmuir alta, o que indica que o Cd(II) se liga eficientemente aos sítios de adsorção destes adsorventes. A sílica gel e a caolinita 1 e 2 tratada, apresentam uma menor capacidade de remoção do Cd(II), as constantes de Langmuir são menores, provavelmente porque a ligação do Cd(II) aos sítios de adsorção destes adsorventes é menos efetiva.

IV.10. Estudo da dessorção de Cd (II) em montmorillonita e caolinita

A **figura 19** mostra os efeitos observados para dois tipos de argilas. Comparando a cinética de adsorção do Cd(II) em montmorillonita com a cinética de dessorção, observa-se um equilíbrio de adsorção e dessorção na montmorillonita. Na primeira etapa da cinética ocorre instantaneamente a liberação de 70 % do Cd(II) inicialmente adsorvido, mas o equilíbrio só é alcançado em 400 minutos, este resultado mostra que a maior parte do Cd (II) está ligado em sítios de troca iônica ou de adsorção química na superfície desta argila, sendo facilmente liberados em contato com solução de citrato em pH 7,0. O Cd(II) restante, provavelmente está adsorvido em sítios no interior da montmorillonita, e por isso ocorre uma etapa lenta de dessorção desta espécie, sendo que a cinética de dessorção é consistente com os dados físicos, já que a montmorillonita tem uma estrutura altamente micro-porosa e após sua hidratação, tem grande número de sítios expostos para a solução devido a expansão entre as camadas, a qual é responsável por 97% dos sítios disponíveis na montmorillonita. No caso da caolinita, também ocorre um equilíbrio de adsorção/dessorção. Ocorre uma rápida solubilização, provavelmente porque a mesma apresenta pouca porosidade na sua estrutura e o cádmio provavelmente está totalmente adsorvido em sítios de adsorção química ou de troca iônica na superfície da caolinita.

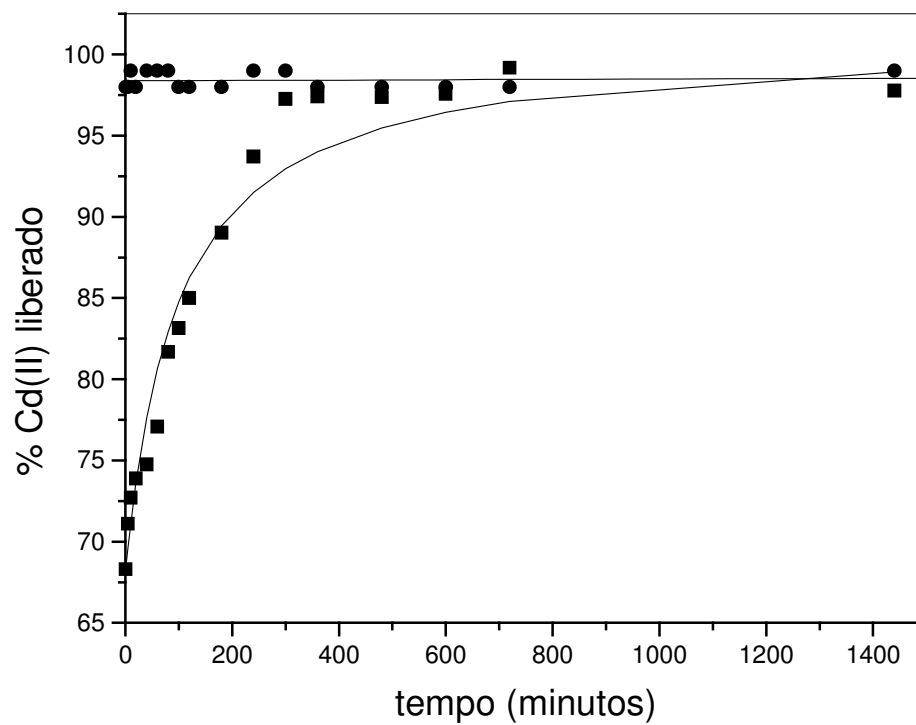


Figura 19 – Cinética de dessorção do Cd (II) em montmorillonita (■) e caolinita (●) em pH 7,0. Condições: 1,74 g de montmorillonita com $0,116 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd (II) adsorvido e 1,91g de caolinita com $0,129 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cd (II) em 50 mL de solução de ácido cítrico/citrato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Cd (II) em pH = 7,00.

V. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1) Os resultados mostram que a determinação de Cd(II) na presença de Triton X-100 e CTABr é adequada para uso em estudos de adsorção de metais em argilas minerais, simplificando muito o método original (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998).
- 2) A precipitação do Cd (II) em pH = 7,0 foi inicialmente estudada em diferentes tampões. Pode-se observar que a velocidade de precipitação é influenciada pelo tampão utilizado. No caso do tampão ácido cítrico/citrato, este complexa o metal, retardando sua precipitação. O mesmo inibe a adsorção, mantendo o Cd (II) em solução e apenas 2,7 % do potencial de adsorção da montmorillonita é utilizado.
- 3) Esta diferença observada na presença de citrato permite estudar a dessorção do Cd (II) para diferentes adsorventes. Observa-se um equilíbrio de adsorção e dessorção para ambas as argilas, montmorillonita e caolinita. É interessante notar que para a montmorillonita ocorre duas etapas na dessorção, na primeira ocorre a liberação rápida de Cd(II), provavelmente de sítios de adsorção química ou de troca iônica na superfície da montmorillonita, estando, portanto facilmente disponíveis para a biota. Na segunda etapa ocorre a dessorção lenta do cádmio indicando, provavelmente, que se trata de difusão restringida devido à presença de micro-poros na matriz sólida.
- 4) Na caolinita, observa-se um rápido equilíbrio de adsorção e dessorção, o que é esperado, pois a mesma apresenta pouca porosidade, esse resultado mostra que o todo Cd (II) está solubilizado em sítios de troca iônica ou de adsorção química na superfície desta argila.
- 5) Os resultados mostram que em pH 7,00, na ausência de ligantes orgânicos, a alumina é o adsorvente mais eficiente para remoção de Cd(II)

do meio aquoso. Na seqüência de eficiência está a montmorillonita, em terceiro vem a caolinita 1 e caolinita 2 tratada, e por último a sílica gel.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMNISON, W.A. **Physical chemistry of surfaces**. Califórnia: 5 ed., 1990, 777p.
- ALTIN, .; ÖZBELGE, Ö.; DOGU, T. Use of General Purpose Adsorption Isothermas for Heavy Metal. **Journal of Colloid and Interface Science**, n 198, p. 130-140, 1998.
- ANGOVE, M.J.; JOHNSON,B.B.; WELLS, J.D. Adsorption of cadmium (II) On kaolinite. *Journal of Colloids and Surfaces*, n 126, p. 137-147, **1997**.
- ARMSTRONG, D.W. e NOME, F. Partitioning Behavior of Solutes Eluted with Micellar Mobile Phases in Liquid Chromatography., *Analytical Chem.*, 53, p.1662, **1981**.
- ARMSTRONG, D.W.; NOME, F. SPINO, L.A. e GOLDEN T.D. Efficient Detection and Evaluation of Cyclodextrin Multiple Complex Formation., *J.Am.Chem.Soc.*, 108, p.1418, **1986**.
- BENJAMÍN, MM.; LECKIE, J.O. Múltiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxihydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, n 79, p. 209-221, **1980**
- BROWN Jr, G. How minerals react with water. *Science*, n 294, p.67-70, **2001**.
- BROWN Jr, G.; HENRICH,V.E; CASEY,W.H. et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chemical Review*, n 99, p. 77-174, **1999**.
- BUNTON, C.A.; NOME, F.; QUINA, F.H E ROMSTED, L.S. Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces. *Accounts of Chem. Research*, 24, 357, **1991**.
- CULLEL, C. De La Fuerte. Departamento de Cristalografia, Mineralogia y Depósitos Minerales. Universidad de Barcelona. **La Vanguardia**. *Ciência y Tecnologia*, 19 de outubro de **1991**.
- ESCABI-PEREZ, J.R.; NOME, F. e FENDLER, J.H. Energy Transfer in Micellar Systems. Steady State and Time Resolved Luminescence of Aqueous Micelle Solubilized Naphthalene and Terbium Chloride., *J.Am.Chem.Soc.*, 99, p.7749, **1977**.

- FIEDLER, H.D.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; et al. Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst*, n 119, p. 1109-1114, **1994**.
- FIEDLER, H. D. Método común de extracciones secuenciales de metales en sedimentos: estudio sobre la preparación de un material de referencia certificado. Tesis Doctoral- microfichas nº 2656. Publicacions Universitat de Barcelona. U. B. Departament de Química Analítica. Espanha. **1995**. 283 p.
- FIEDLER, H.D.; WESTRUP, J.L.; SOUZA, A.J.; PAVEI, A.D.; CHAGAS, C.U; NOME, F. Cd(II) Determination in the presence of aqueous micellar solutions. Aceito em 06 de fevereiro de **2004** à revista *Talanta*.
- FRITZEN, M. B. **Adsorção de Cr (II) e cromato na Interface Água – Minerais Sedimentários. Efeito das Condições de Reação e modelo de adsorção.** Dissertação de mestrado, Curso de Pós Graduação em Química, UFSC, Florianópolis, SC, 2002.
- HARRISON, R.; MORA, S. *Introductory chemistry for the environmental sciences*, 2 ed., p. 133-147, **1996**.
- SOUZA, LUCIANA. **Adsorção – Dessorção de Cromato na Interface de γ -alumina – Solução Aquosa e Efeito de Eletrólitos Marinhos.** Monografia apresentada ao Departamento de Química, como requisito para o título de Bacharel em Química; **2003**.
- Manual de uso de eletrodos íon seletivo, Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau, Switzerland.
- MALIOU, E., MALAMIS, M., SAKELLARIDES, P.O. Lead and cadmium removal by ion-exchange. *Wat. Sci. Technol.* 25, 133-138, **1992**.
- MANAHAM, S. *Environmental Chemistry*. 2 ed., **1994**. 811 p.
- MASON, B. **Princípios da Geoquímica**. São Paulo: Polígono, 1971.
- MAZIDJI, C.N., KOOPMAN, B., BITTON, G. Chelating resin versus ion-exchange resin for heavy metal removal in toxicity fractionation. *Wat. Sci. Technol.* 26, 189-196, **1992**.
- MESQUITA, M.; FRESCURA, V.; CURTIUS, A. J. e NOME, F. Determination of Ag and Au in Geological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 13, 1369-73, **1998**.

- NOME, F.; CHANG S.A. e FENDLER, J.H. Indicators in Benzene in the Presence of Dodecylammonium Propionate. *J.Chem.Soc., Faraday Transactions I*,72,p. 296, **1976**.
- NOME, F.; J.H.FENDLER et. al. Incorporation of a Recyclable Surface-Active Electron Donor in Synthetic Vesicles: Application to Photosensitized Hydrogen Formation by Vesicle-Stabilized Rh-Coated Colloidal CdS Particles. *J.Phys.Chem.*,89, p. 1236, **1985**.
- NOME, R.; MARTÍNEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. Theoretical Framework for the Distribution of Trace Metal Among the Operationally Defined Speciation Phases of a Sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n 20, p. 693-697, **2001**.
- REEVE, R. N. *Environmental Analysis*. A.C.O.L. Ed. John D. Barnes. John Wiley & Sons. **1994**. 263p.
- SOLARI, J.A.; FIEDLER, H.D.; SCHNEIDER, C.L. Modelling of the distribution of trace elements in coal. *FUEL*, n 68, p. 536-539, **1989**.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Ed. L. S Clesceri, A. E. Greenberg e A. D. Eaton. 20 edição. United Book Press, Inc., Baltimore, U.S.A. **1998**
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water**. Ed. John Wiley & Sons, **1970**. 583 p.
- STUMM, W.; MORGAN,J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, **1996**.
- SURAJ,G.; IYER, C.S.P.; LALITHAMBIKA, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science* vol. 13, p. 293-306, **1998**.
- TAKAMOTO, D.Y.; AYDIL, E.; ZASADZINSKI, J.A.; et al. Satle ordering in Langmuir-Blodgett films. *Science*, vol. 293, n 5533, p. 1292-1295, **2001**.
- TESSIER, A. & Turner, D.R. Metal Speciation and Bioavallability in Aquatic Systems. V. 3. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, p. 679, 1995.