

REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} DE SOLUÇÃO DE BATERIA AUTOMOTIVA POR CAULINITA MODIFICADA COM ÓXIDO DE MANGANÊS

Ercila Pinto Monteiro*

Instituto de Saúde e Biotecnologia de Coari, Universidade Federal do Amazonas, Estrada Coari Mamiá 305, Campus Universitário, 69460-000 Coari - AM, Brasil

Genilson Pereira Santana

Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gen. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, Campus Universitário, 69077-000 Manaus - AM, Brasil

Recebido em 11/9/11; aceito em 20/1/12; publicado na web em 30/4/12

LEAD REMOVAL FROM BATTERY SOLUTIONS USING KAOLINITE MODIFIED WITH MANGANESE OXIDE. Nine adsorbents were prepared using a mixture of Amazonian kaolinite and MnO_2 at three temperatures (600, 700 and 900 °C) in order to retain Pb^{2+} ions contained in the battery solutions. The batch experiments carried out with the batteries used water for 3 h and the kinetic isotherm was fitted with the pseudo-second order Lagergren equation. Findings show that synthesized adsorbents AD4, AD5 and AD7 performed well in reducing the Pb^{2+} ion content from 0.36 to 0.00 $mg\ g^{-1}$. The better performance for removing the Pb^{2+} ions occurred for adsorbents synthesized in the temperature range from 600 to 700 °C.

Keywords: kaolinite; adsorbent; heavy metal.

INTRODUÇÃO

Os metais pesados são elementos químicos extremamente tóxicos que contaminam os recursos hídricos, comprometem a cadeia alimentar do homem e causam doenças graves à população.^{1,2} A disseminação pela água pode atingir regiões vizinhas e mais distantes, ameaçando e comprometendo as espécies biológicas do ecossistema terrestre.^{3,4}

Apesar desses efeitos, os metais pesados ainda são muito utilizados na indústria. O chumbo, por exemplo, apesar de ser considerado o mais perigoso é ainda bastante usado no setor automotivo. A capacidade de interferir em processos enzimáticos e causar danos cerebrais irreversíveis exige maior controle em seu manuseio. Neste contexto, os íons Pb^{2+} provenientes da solução de bateria automotiva pós-consumo devem ser rigorosamente tratados por métodos consideráveis eficientes, viáveis e de fácil operação.⁵

Atualmente, várias técnicas de remoção de chumbo vêm sendo registradas na literatura, dentre as quais se destacam o uso de resina Amborsorb-572,⁶ de surfactantes insolúveis em água⁷ e de policlorotrifluoretileno.⁸ Apesar de existirem várias tecnologias disponíveis no mercado, o processo de extração de íons de chumbo em efluentes é, na sua maioria, de custo elevado.⁹ A busca por novos materiais imobilizantes alternativos que considere também o custo como parâmetro decisivo no processo de remediação é ainda uma necessidade.¹⁰⁻¹²

Em geral, as pesquisas priorizam o uso de materiais imobilizantes com elevada superfície de carga e área superficial, que podem ter origem biológica¹³⁻¹⁶ e geológica, como é o caso dos argilominerais.¹⁷⁻¹⁹

Os argilominerais estão entre os adsorventes mais importantes para cátions metálicos, devido à superfície de carga negativa e os grupos hidróxidos reativos.²⁰ A interação entre cátions e superfície negativa favorece a formação de complexo que retém os metais e contribui para o fenômeno da adsorção. Diversos trabalhos envolvendo a extração de íons chumbo por argilomineral poligossquita,²¹ betonita,^{22,23} montmorilonita,²⁴ sepiolita,²⁵ crinoptilolita²⁶ e esmectita²⁷ são encontrados na literatura e mostram a aplicabilidade dos argilominerais como adsorvente.

Naturalmente, a argila se encontra no solo junto com óxidos metálicos que auxiliam no processo de adsorção e aumentam a capacidade adsorviva.²⁸⁻³⁰ A diatomita, por exemplo, combinada com óxido de manganês apresenta um aumento significativo na remoção de íons Pb^{2+} , removendo cerca de 160 $mg\ dm^{-3}$ em solução contendo 200 $mg\ dm^{-3}$ do metal.³¹ As zeólitas quando modificadas magneticamente com óxido de ferro também adsorvem quantidades significativas de Pb^{2+} .³²

A caulinita também apresenta esta propriedade.³³ Teste utilizando íons sulfato e fosfato impregnados em caulinita resultou na adsorção de 80% dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em solução.³⁴ Caulinita modificada com ácidos húmicos apresenta também consideráveis níveis de adsorção de íons Ni^{2+} .³⁵ Caulinita com ortofosfato é outra possibilidade de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa.³⁶ Em geral, a caulinita modificada com óxidos metálicos tem sido objeto de vários estudos, por oferecer baixo custo e eficiência na remoção de metais pesados em ambientes considerados contaminados.

Apesar dos processos de retenção de metais contaminantes por argilominerais ainda não serem completamente entendidos, a importância de se estudar a capacidade de adsorção da caulinita em remover metais pesados em solução é de extremo valor para o tratamento de água, principalmente, no que se refere à remoção do metal chumbo. Assim, este trabalho teve por objetivo investigar a capacidade adsorviva da caulinita modificada com óxido de manganês para a remoção de íons Pb^{2+} presentes em soluções de bateria automotiva pós-consumo.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta das amostras

Três amostras de caulinitas Amazônica C1 (Caulim), C2 (Latossolo Amarelo) e C3 (Sedimento de fundo) foram coletadas em diferentes ambientes das cidades de Manaus e Manacapuru, Amazonas-Brasil. A amostra C1 foi coletada no trecho da BR-174, sentido Manaus-Itacoatiara (S 02°57'02.3" e W° 00'47.8"), a C2 no trecho da estrada do turismo, sentido do Aeroporto Internacional Eduardo Gomes, em Manaus (S 03°02'55.3" e W° 04'209") e a C3 no lago do Parú, em Manacapuru (S 03°17.939' e W 60°32.357').

*e-mail: monteiro@ufam.edu.br

Coleta de solução de bateria automotiva pós-consumo

A solução de bateria automotiva foi coletada na empresa de reciclagem de bateria Chumbo da Amazônia, localizada na Zona Franca de Manaus, Distrito Industrial, apresentando os seguintes parâmetros físico-químicos: pH < 1,00, 26 °C, 35% de H₂SO₄ e 1134,5 mS de condutividade. A solução foi colocada em um recipiente de plástico de 2 L e conduzida ao laboratório de Química da Universidade Federal do Amazonas.

Síntese dos adsorventes

As amostras C1, C2 e C3 foram secas e peneiradas em malha 0,053 mm para remoção da fração areia. Em seguida, foram pulverizadas manualmente em gral de porcelana com auxílio de um pistilo, por 5 min. Cada amostra de caulinita Amazônica foi misturada com MnO₂ na proporção 1:1 e calcinada na temperatura de 600, 700 e 900 °C (mufla modelo Q-318S24, 220 V e 3720 W). No total, foram sintetizados 9 adsorventes, denominados de AD1, AD2, AD3, AD4, AD5, AD6, AD7, AD8 e AD9 (Tabela 1).

Tabela 1. Tratamento químico e térmico dado às amostras de caulinita para síntese dos nove adsorventes

Nº	amostras	Subs. impregnante	Temperatura (°C)	Adsorventes
1	C1	MnO ₂	600	AD1
2			700	AD2
3			900	AD3
4	C2	MnO ₂	600	AD4
5			700	AD5
6			900	AD6
7	C3	MnO ₂	600	AD7
8			700	AD8
9			900	AD9

Medidas de IV-TF e DRX

As amostras de caulinita foram submetidas à análise de IV-TF, em espectrômetro Perkin Elmer modelo 2000 na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, antes e depois de modificadas. Pastilhas de KBr foram previamente preparadas a seco e, posteriormente, misturadas com amostras de caulinita, numa razão 1:300. A composição mineralógica dos adsorventes foi determinada por difração de raios-X (DRX) com uso do difratômetro Shimadzu modelo 6000 LabX, fonte de Cu (Kα) e ângulo de difração variando de 5 a 60° (1° 2θ min⁻¹, constante de tempo 5 s), utilizando o método de pó.

Adsorção de íons Pb²⁺

A adsorção consistiu na adição de 10,0 mL de solução de bateria chumbo-ácido pós-consumo sobre 0,150 g do adsorvente em 16 tubos de poliestileno de 50 mL. Posteriormente, foram acrescentados 20,0 mL de água deionizada nos tubos e, em seguida, agitados em mesa agitadora (Orbital MA 141, Marconi) a 2000 rpm. Cada tubo foi retirado em um determinado tempo, seguindo a ordem de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min.

Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3 min e os sobrenadantes foram diluídos 20 vezes e submetidos à análise de absorção atômica em espectrômetro de absorção atômica (FAAS) GBC modelo AAS 932, sob chama de ar/acetileno, para determinação da concentração de íons Pb²⁺ em solução.

Preparo dos adsorventes para 2ª adsorção de íons Pb²⁺

Todos os materiais sólidos que ficaram nos tubos após a 1ª adsorção foram submetidos ao teste de dessorção para remoção dos íons Pb²⁺ adsorvidos. Em cada tubo foram adicionados 10,0 mL de 500 mg L⁻¹ de acetato de cálcio, acrescidos de água deionizada até o volume atingir 30,0 mL (+ 20,0 mL água deionizada). Os tubos foram agitados (mesa agitadora Orbital MA 141) a 2000 rpm e retirados na ordem de tempo a seguir: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 e 260 min. Com o término da agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 3 min e os sobrenadantes removidos. Após a remoção dos íons chumbo, os adsorventes em cada tubo foram novamente submetidos a uma 2ª adsorção, conforme o procedimento de adsorção de íons Pb²⁺ descrito acima.

Tratamento dos dados experimentais

O cálculo da porcentagem de íons Pb²⁺ adsorvidos foi realizado pela diferença entre as concentrações inicial e final de íons Pb²⁺ presentes na solução, conforme a Equação 1.³⁷

$$\% \text{ adsorção} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100 \quad (1)$$

Sendo C₀ a concentração inicial dos íons Pb²⁺ (mg L⁻¹) e C_t a concentração final dos íons Pb²⁺ (mg L⁻¹).

A quantidade de íons Pb²⁺ removidos expressa em mg g⁻¹ foi calculada pela Equação 2,³⁸ sendo q_t a quantidade de íons Pb²⁺ removidos em função do tempo e m a quantidade de adsorvente em 1 L de solução:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \quad (2)$$

Estudos cinéticos

O modelo cinético usado neste estudo foi proposto por Lagergren.³⁹ O modelo de primeira ordem de Lagergren não apresentou resposta satisfatória aos dados experimentais, tendo o modelo de segunda ordem de Lagergren, deduzido por Ho e McKay,⁴⁰ apresentado melhor descrição do comportamento cinético das amostras.

O estudo cinético de adsorção é importante para esclarecer a interação existente entre adsorvido e adsorvente no tempo em que são colocados em contato. Isto explica o potencial de adsorção do adsorvente e o tempo necessário para remoção do adsorvido.

A Ho e McKay foi deduzida pela integração da seguinte derivada:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

sendo k₂ a constante de segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹), q_t a quantidade de íons Pb²⁺ adsorvidos em determinado tempo e q_e a quantidade de íons Pb²⁺ em solução. A equação resultante da derivada é

$$q_t = \frac{t}{1/2k_2q_e^2 + t/q_e}$$

Esta equação é de segunda ordem e só poderá ser usada se os termos 1/2k₂q_e² e 1/q_e forem conhecidos. Para que os termos sejam calculados é necessário que a equação se apresente linear. A forma y = A+Bx pode ser descrita pela equação de segunda ordem (Equação 3) quando y for definido por t/qt; e x por t, assim os termos

podem ser conhecidos pelo cálculo das constantes $A = 1/2k_2 q_e^{-2}$ e $B = 1/q_e$.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificação estrutural das amostras e dos adsorventes

Os DRX das amostras estudadas mostram que a caulinita é o argilomineral predominante, apesar de fragmentos de quartzo, goethita e anatásio e/ou mica-muscovita serem encontrados nas amostras C2 e C3 (Figura 1).

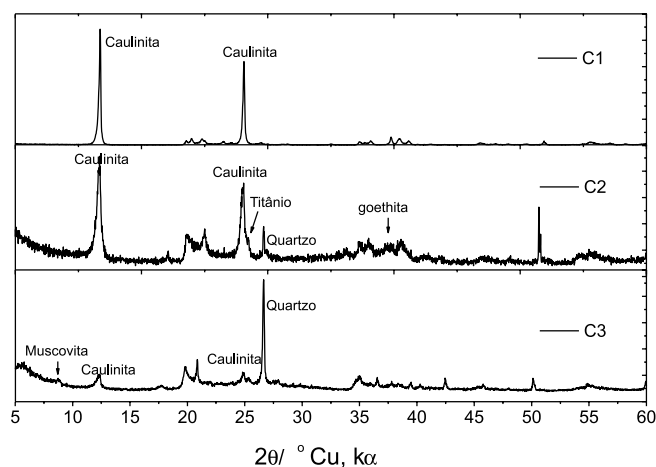


Figura 1. DRXs das amostras C1, C2 e C3

Os DRX mostram que as amostras C2 e C3 são mal ordenadas, devido às baixas definições das reflexões nos planos d_{020} e d_{110} , diferente do DRX da amostra C1, em que as reflexões são bem definidas nos planos, apresentando caulinita bem ordenada.^{41,42} Dados do DRX foram usados para verificar a cristalinidade da caulinita através do cálculo do comprimento médio coerente (CMC), segundo a Equação de Scherrer ($CMC = K\lambda/\beta \cos \theta$, em que K é o parâmetro de forma que depende de β , λ é comprimento de onda da radiação de raios X, β é a largura a meia altura de uma linha pura livre de qualquer tipo de alargamento experimental e θ é a posição da linha de difração). Pelo CMC, a caulinita presente na amostra C1 (65 camadas empilhadas, $CMC = 46$ nm) apresenta elevada cristalinidade e tamanho de partícula duas vezes maior que C2 (29 camadas empilhadas, $CMC = 20$ nm) e C3 (25 camadas, $CMC = 18$ nm).^{43,44}

As amostras de caulinita ao serem modificadas com MnO_2 não sofrem expansão do plano basal, mas perdem a estrutura cristalina, resultando na produção de óxidos de elevada concentração de carga negativa. O MnO_2 , por outro lado, se transforma no mineral Mn_2O_3 , aumentando a cristalinidade, conforme mostra o DRX (Figura 2).

Os espectros de IV-FT das amostras de caulinita modificadas confirmam a perda de cristalinidade da caulinita pelo desaparecimento das bandas de vibrações em 3696 cm^{-1} OH, 1034 cm^{-1} Si-O-Si, 1116 cm^{-1} Si-O apical, 938 cm^{-1} Al-O-H, 792 cm^{-1} OH translacional, 540 cm^{-1} Al-O-Si e 470 cm^{-1} Si-O (Figura 3). Havendo, portanto, o surgimento de novas bandas de vibrações observadas na faixa de 400 a 700 cm^{-1} , referentes às ligações Mn-O e Mn-O-Mn.

Os resultados do DRX e do IV-TF mostram que os adsorventes sintetizados são constituídos de óxidos amorfos e cristalinos, contendo três sítios ativos negativos: óxido de alumínio, óxido de silício e óxido de manganês, que possuem resistência e seletividade em

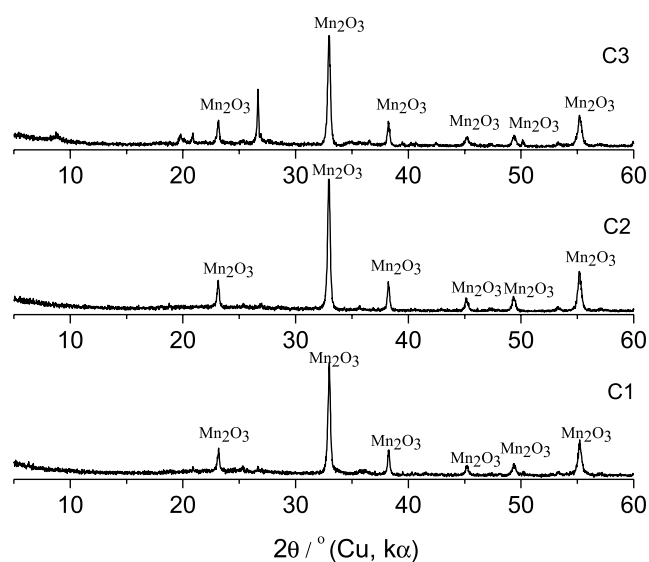


Figura 2. DRXs dos adsorventes a $600\text{ }^\circ\text{C}$

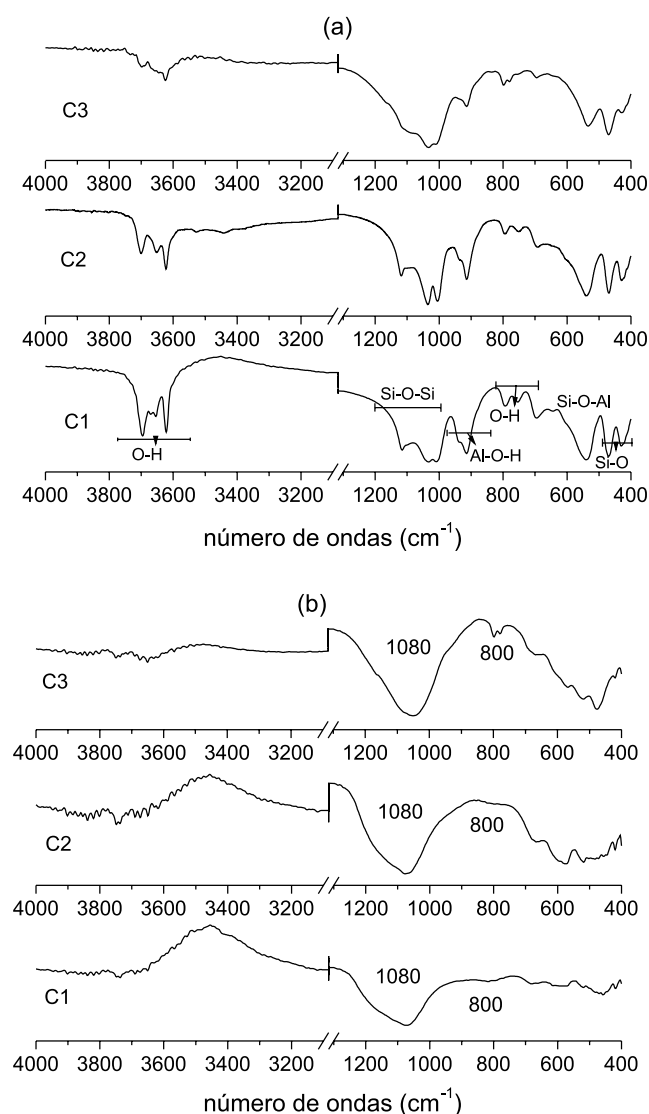


Figura 3. Espectro de IV-TF das amostras C1, C2 e C3 (a) antes do aquecimento e (b) depois do aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$

ambiente fortemente ácido e intensa contribuição na captura de íons Pb^{2+} , conforme observado nos estudos cinéticos.

Cinética de adsorção

A interação dos 9 adsorventes com íon Pb^{2+} foi avaliada por cinética de adsorção da quantidade de íons Pb^{2+} adsorvidos em solução qt (%) em função do tempo t (min). Dentre as cinéticas de adsorção, apenas os adsorventes identificados como AD4, AD5 e AD7 apresentaram comportamento exponencial dos dados experimentais, que puderam ser descritos pelo modelo de Lagergren de segunda ordem (Figura 4). As cinéticas mostram que a interação do íon Pb^{2+} com os adsorventes é muito rápida e que são necessários apenas 180 min para alcançar a adsorção máxima. Esses adsorventes apresentam elevado potencial para adsorção de íons Pb^{2+} . Valores similares ao tempo de adsorção foram encontrados nos estudos de Gupta e Bhattacharyya,²⁴ Bhattacharyya e Gupta,⁴⁵ Mishra e Patel,⁴⁶ havendo também outros tempos de retenção sido observados por outros autores.^{47,48} A quantidade máxima de íons Pb^{2+} adsorvidos pelos adsorventes AD4, AD5 e AD7 foi de $0,36 \text{ mg g}^{-1}$, o que corresponde à remoção de 99% do metal. A alta taxa de captura de íons Pb^{2+} em solução é atribuída ao elevado número de sítios negativos presente na superfície dos adsorventes, devido à presença de oxigênios.

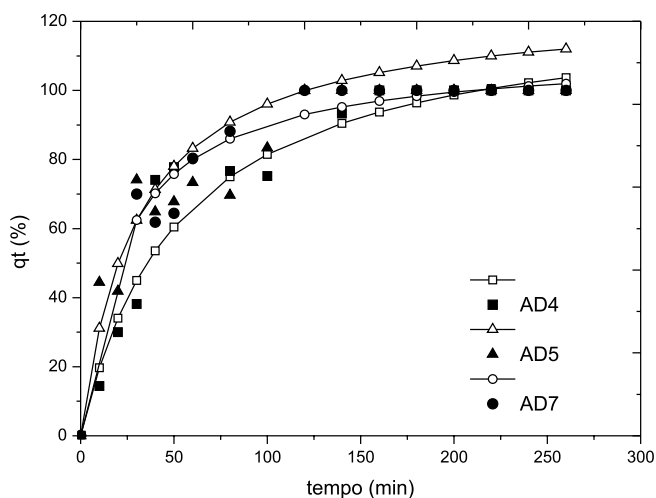


Figura 4. Cinéticas de adsorção dos adsorventes AD4, AD5 e AD7

Para avaliar o mecanismo de interação entre o complexo adsorvente-metal, os modelos de Lagergren de primeira e segunda ordem foram aplicados aos dados. A partir desses modelos, foram calculados valores de k_1 e k_2 e, também, a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) (Tabela 2).

Os valores teóricos de q_e descritos pela cinética de primeira ordem não se aproximam dos valores experimentais e os coeficientes lineares são muito baixos. Portanto, também não foi possível calcular q_e para a 2ª adsorção usando este modelo, devido à falta de conciliação dos dados experimentais com a Equação de Lagergren. Isto mostra que a interação metal-adsorvente não segue o modelo de 1ª ordem. Diferentemente, o modelo de 2ª ordem apresenta boa aproximação dos valores de q_e calculados com os experimentais, tanto para a 1ª quanto para a 2ª adsorção; além disso, os coeficientes lineares são próximos de 0,99, indicando que este modelo é o que melhor descreve o sistema estudado. A escolha por este método foi feita também por outros autores.^{37,38,49,50}

O mecanismo de interação do presente sistema é descrito pelo fenômeno de quimissorção e depende grandemente da concentração do adsorvido e adsorvente.⁵¹ A interação entre complexo

Tabela 2. Valores experimentais e teóricos de q_e (mg g^{-1}) e as respectivas constantes k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

Parâmetros	Adsorventes		
	1ª adsorção		
	AD4	AD5	AD7
$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	0,36	0,36	0,36
Cinética de primeira ordem			
R^2	0,857	0,744	0,901
$k_1 \times 10^{-2}$	1,612	1,382	2,303
$q_{e \text{ calc}}$ (mg/g)	0,315	0,245	0,332
Cinética de segunda ordem			
R^2	0,9734	0,9877	0,9932
$k_2 \times 10^{-2}$	3,25	5,76	6,6
$q_{e \text{ calc}}$ (mg/g)	0,451	0,405	0,401
Parâmetros	Adsorventes		
	2ª adsorção		
	AD4	AD5	AD7
$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	0,36	0,36	0,36
Cinética de primeira ordem			
R^2	-	-	-
$k_1 \times 10^{-2}$	-	-	-
$q_{e \text{ calc}}$ (mg/g)	-	-	-
Cinética de segunda ordem			
R^2	1	1	1
$k_2 \times 10^{-2}$	-	-	-
$q_{e \text{ calc}}$ (mg/g)	0,36	0,36	0,36

metal-adsorvente envolve força de valência, que descreve o compartilhamento de elétrons entre metal e adsorvente.⁴⁰ O gráfico t/qt versus t (Figura 5) é linear, conforme descrito pelo modelo de 2ª ordem, e as constantes k_2 variam na faixa de $3,25 \times 10^{-2}$ a $6,60 \times 10^{-2}$, respectivamente. Esta faixa é similar à encontrada por Gupta e Bhattacharyya²⁴ ao estudarem a captura de íons Pb^{2+} pela caulinita e montmorilonita.

Todos os adsorventes sintetizados a partir das amostras C2 e C3 apresentam maior capacidade em reter íons Pb^{2+} quando comparados

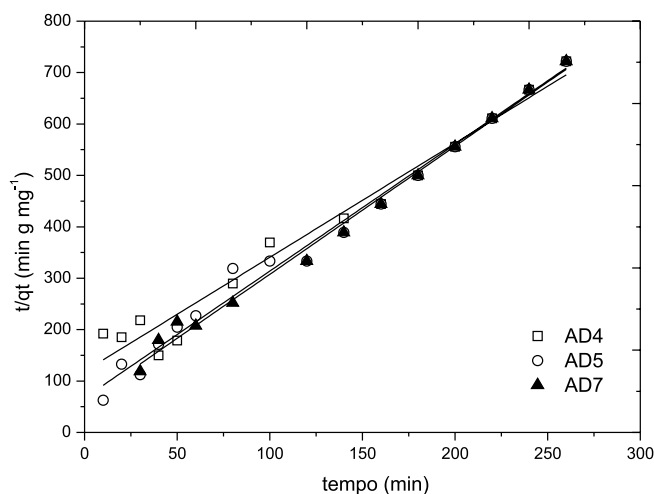


Figura 5. Adsorção de íons Pb^{2+} pelo uso da equação de segunda ordem

com os da amostra C1. A presença de outros minerais nas amostras, quartzo, goethita, muscovita e anatásio, contribui para esse resultado, pois atuam como agentes “cimentantes”, fornecendo uniformidade ao material e colaborando para o surgimento de novos sítios que ajudam o processo de adsorção.

Na Tabela 3 estão listados os valores A e B provenientes da Equação linearizada de Lagergren de 2ª ordem. Observa-se que os valores das correlações lineares dos adsorventes AD3, AD6 e AD9 aquecidos a 900 °C são mais baixos que os observados para as outras amostras. Isso mostra que a mulita presente nesses adsorventes influencia nos resultados e contribui para redução da capacidade adsorviva dos adsorventes, em consequência da baixa área superficial. Os dados experimentais referentes ao adsorvente AD1 não seguem o modelo e, portanto, não apresentam valores A e B.

Tabela 3. Valores de A e B calculados pela equação de segunda ordem linearizada

Equação de Lagergren		$\frac{t}{qt} = A + Bt$		
Adsorventes	T (°C)	1ª adsorção		
		A	B	R ²
AD1	600	–	–	–
AD2	700	0,2088	0,009	0,9906
AD3	900	1,1304	0,0064	0,8596
AD4	600	0,4276	0,008	0,9734
AD5	700	0,2412	0,0089	0,9877
AD6	900	2,0622	0,0022	0,0463
AD7	600	0,2104	0,009	0,9932
AD8	700	0,4930	0,0089	0,9027
AD9	900	0,8482	0,0082	0,8665
		2ª adsorção		
		A	B	R ²
AD1	600	–	–	–
AD2	700	0,0000	0,0100	1,000
AD3	900	0,0000	0,0100	1,000
AD4	600	0,0000	0,0100	1,000
AD5	700	0,0000	0,0100	1,000
AD6	900	0,0000	0,0100	1,000
AD7	600	0,0000	0,0100	1,000
AD8	700	0,0000	0,0100	1,000
AD9	900	0,0000	0,0100	1,000

Para os valores das correlações lineares na 2ª adsorção, observa-se outro comportamento. Todos apresentam valores iguais a 1,00 e mostram que os adsorventes aumentam suas correlações por sofrerem lavagem ácida, após contato com a solução de bateria na 1ª adsorção. A lavagem ácida aumenta o número de sítios de adsorção sobre a caulinita e arrasta mais íons Pb²⁺ em solução aquosa para a superfície do adsorvente, ajudando no tratamento das águas residuais.⁴⁵ Essa alteração torna os adsorventes AD4, AD5 e AD7 recomendáveis no tratamento de solução de bateria pós-consumo e ajuda na purificação das águas poluídas.

CONCLUSÃO

Dentre os nove adsorventes sintetizados, três podem ser utilizados

na remoção de íons Pb²⁺ em uma solução de bateria, devido à resistência em meio ácido e à capacidade de remoção de 99% do poluente. Dentre os três adsorventes, estão AD4 (180 min, 97% adsorção), AD5 (220 min, 99%) e AD7 (189 min, 100% adsorção), que obedecem a seguinte ordem de eficiência: AD4 < AD5 < AD7.

REFERÊNCIAS

- Brown, P. A.; Gill, S. A.; Allen, S. J.; *Water Res.* **2000**, *34*, 3907.
- Miller, J. R.; Hudson-Edwards, K. A.; Lechler, P. J.; Preston, D.; Macklin, M. G.; *Sci. Total Environ.* **2004**, *320*, 189.
- Shashkova, I. L.; Rat'ko, A. I.; Kitikova, N. V.; *Colloids Surf., A* **1999**, *160*, 207.
- Ho, Y. S.; Ofomaja, A. E.; *Process Biochem.* **2005**, *40*, 3455.
- Rybicka, E. H.; Calmano, W.; Breger, A.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *9*, 369.
- Baytak, S.; Türker, A. R.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *129*, 130.
- Schwuger, M. J.; Subklew, G.; Woller, X.; *Colloids Surf., A* **2001**, *186*, 229.
- Anthemidis, A. N.; Ioanna, K.; Ioannou, G.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *575*, 126.
- Carvalho, F. M.; Neto, A. M. S.; Tavares, T. M.; Costa, A. C. A.; Chaves, C. D. R.; Nascimento, L. D.; Reis, M. A.; *Revista Panamericana Salud Pública* **2003**, *13*, 19.
- Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, M.; Adrian, D. D.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2469.
- Das, N.; Jana, R. K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *293*, 253.
- Park, J. H.; Shin, W. S.; *Water Practice & Technology* **2006**, *1*, 1.
- Nedelkoska, T. V.; Doran, P. M.; *Miner. Eng.* **2000**, *13*, 549.
- Yetis, U.; Dolek, A.; Dilek, F. B.; Ozcengiz, G.; *Water Res.* **2000**, *34*, 4090.
- Duarte, M. M. B.; Da Silva, J. E.; Passavante, J. Z. O.; Pimentel, M. F.; De Barros Neto, B.; Da Silva, V. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 499.
- Abdel-Halim, S. H.; Shehata, A. M. A.; El-Shahat, M. F.; *Water Res.* **2003**, *37*, 1678.
- García-Sánchez, A.; Alastuey, A.; Querol, X.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *242*, 179.
- Heidmann, I.; Christl, I.; Leu, C.; Kretzschmar, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *282*, 270.
- Tuzen, M.; Melek, E.; Soyulak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 597.
- Brigatti, M. F.; Lugli, C.; Poppi, L.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, *16*, 45.
- Potgieter, J. H.; Potgieter-Vermaak, S. S.; Kalibantonga, P. D.; *Miner. Eng.* **2006**, *19*, 463.
- Nassem, R.; Tahir, S. S.; *Water Res.* **2001**, *35*, 3982.
- Baghel, A.; Singh, B.; Pandey, P.; Dhaked, R. K.; Gupta, A. K.; Sekhar, G. K.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 396.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *30*, 199.
- Brigatti, M. F.; Medici, L.; Poppi, L.; *Appl. Clay Sci.* **1996**, *11*, 43.
- Mier, M. V.; Callejas, R. L. P.; Gehr, R.; Cisneros, B. E. J.; Alvarez, P. J. J.; *Water Res.* **2001**, *36*, 373.
- Ayari, F.; Srasra, E.; Trabelsi-Ayad, M.; *Desalination* **2005**, *185*, 391.
- Potter, H. A. B.; Yong, R. N.; *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 1.
- Hizal, J.; Apak, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 1.
- Xu, Y.; Boonfueng, T.; Axe, L.; Maeng, S.; Tyson, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *299*, 28.
- Khraisheh, M. A. M.; Al-Degs, Y. S.; McMinn, W. A. M.; *Chem. Eng. J.* **2004**, *99*, 177.
- Nah, I. W.; Hwang, K. Y.; Jeon, C.; Choj, H. B.; *Miner. Eng.* **2006**, *19*, 11452.
- Srivastava, P.; Singh, B.; Angove, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 28.
- Adebowale, K. O.; Unuabonah, I. E.; Olu-Owolabi, B. I.; *Appl. Clay Sci.* **2005**, *29*, 145.
- Nachtegaal, M.; Sparks, D.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 529.

36. Adebowale, K. O.; Unuabonah, I. E.; Olu-Owolabi, B. I.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *134*, 130.
37. Sari, A.; Tuzen, M.; Citak, D.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149*, 283.
38. Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *J. Environ. Manage.* **2008**, *87*, 46.
39. Lagergren, S.; *Handlingar* **1898**, *24*, 1.
40. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
41. Tari, G.; Bobos, I.; Gomes, C. S. F.; Ferreira, J. M. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *210*, 360.
42. Kakali, G.; Perraki, T.; Tsivilis, S.; Badogiannis, E.; *Appl. Clay Sci.* **2001**, *20*, 73.
43. Klug, H. P.; Alexander, L. E.; *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 1st ed., Wiley: New York, 1974.
44. Whiston, C.; *X-ray methods-Analytical Chemistry by open learning*, 1st ed., Wiley: New York, 1987.
45. Bhattacharyya, K. G.; Gupta, S. S.; *Colloids Surf., A* **2006**, *277*, 191.
46. Mishra, P. C.; Patel, R. K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 319.
47. El-Ashtouky, E.-S. Z.; Amin, N. K.; Abdelwahab, O.; *Desalination* **2008**, *223*, 162.
48. Rao, M. M.; Rao, G. P. C.; Seshaiyah, K.; Choudary, N. V.; Wang, M. C.; *Waste Manage.* **2008**, *28*, 849.
49. Nadeem, M.; Mahmood, A.; Shahid, S. A.; Shah, S. S.; Khalid, A. M.; McKay, G.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *B318*, 604.
50. Adebowale, K. O.; Unuabonah, E. I.; Olu-Owolabi, B. I.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *136*, 99.
51. Unuabonah, E. I.; Olu-Owolabi, B. I.; Adebowale, K. O.; Ofomaja, A. E.; *Colloids Surf., A* **2007**, *292*, 202.