

X CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA  
GRANDE



PIBIC/CNPq/UFPG-2013



## INFLUÊNCIA DO TIPO DE SILICATO APLICADO NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES

Éverton Maurício Pontes<sup>1</sup>, Claudia Maria Oliveira Raposo<sup>2</sup>

### RESUMO

O desequilíbrio do meio ambiente, consequência da crescente demanda mundial por bens e serviços, tem sido refletido pelo elevado índice de contaminação oriundo de concentrados poluentes descartados aleatoriamente na natureza. O tratamento adotado e a forma de descarte destes resíduos têm sido conduzidos, atualmente, de modo mais consciente com respeito à busca pela redução dos impactos causados ao ecossistema. Portanto, é constante a busca por alternativas eficientes e de baixo custo. Este trabalho visou avaliar, comparativamente, a eficiência de frações comerciais, vermiculita fração média, proveniente da jazida da região de Queimada Nova/PI/Brasil e bentonita, cedida pela Bentonit União Nordeste/PB/Brasil, modificadas, esfoliada a 750°C e hidrofobizada com um sal de amônio, respectivamente, na retenção de metal pesado Cr(III), elemento com elevado poder cancerígeno. Análises de difração de raios X, de microscopia eletrônica de varredura, de fluorescência de raios X por energia dispersiva e de área superficial foram realizadas cujos resultados evidenciaram uma melhor resposta ao processo de adsorção adotado para a amostra esfoliada, vermiculita fração média.

**Palavras-chave:** Vermiculita, bentonita, meio ambiente, troca catiônica.

## INFLUENCE OF THE TYPE OF SILICATE APPLIED IN ADSORPTION OF CONTAMINANTS

### ABSTRACT

The instability of the environment, consequence of the increasing global demand for goods and services, has been reflected by the high level of contamination arising from concentrated pollutants discarded randomly in nature. The treatment adopted and how to dispose of these wastes have been conducted, currently, more consciously with respect to efforts to reduce the impacts to the ecosystem. Therefore, it is the constant research for efficient alternatives and low cost. This project aimed to comparatively evaluate the behavior of the fractions commercial, vermiculite middle fraction, from the deposit the region of Queimada Nova/PI/Brazil and bentonite, supplied by Bentonit União Nordeste/PB/Brazil, modified, exfoliated at 750°C and hydrophobized with ammonium salt, respectively, in the retention of heavy metal Cr (III), element highly carcinogenic. Analyses of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence energy dispersive and surface area were conducted whose results evidenced a better response to the adsorption process adopted for the exfoliated sample, middle fraction of vermiculite.

**Keywords:** Vermiculite, bentonite, environment, cation exchange.

<sup>1</sup> Aluno do Curso de Engenharia Minas, Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: everton13fcpb@hotmail.com

<sup>2</sup> Engenharia de Minas, Professor. Doutor, Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: raposo@dmg.ufpg.edu.br \*Autor para correspondências.

## INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por bens e serviços tem promovido um desequilíbrio do meio ambiente consequência do elevado índice de contaminação oriundo de concentrados poluentes descartados, aleatoriamente na natureza (PONTES; RAPOSO, 2012). Desse modo, as pesquisas direcionadas ao tratamento de efluentes aquosos poluídos estão suportadas na iminente escassez de água dentro de padrões potáveis cuja disponibilidade já é fator crítico para muitos povos (RELATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO HUMANO, 2006; SILVA; PEDROSO, 2001). Atualmente, o tratamento adotado e a forma de descarte destes resíduos têm sido conduzidos de modo mais consciente com respeito à busca pela redução dos impactos causados ao ecossistema (PETER-VARBANETS, *et al.*, 2009; MEDEIROS-LEITÃO, 2013; ARAÚJO; PINTO FILHO, 2010; WISE, *et al.*, 2011; BRUM, 2010). Como materiais alternativos a vermiculita e a bentonita têm sido pesquisados devido ao conjunto de propriedades intrínsecas, porosidade, área superficial e capacidade de permuta iônica, e pelos perfis cristalográficos os quais favorecem modificações interfaciais que se refletem em possibilidades de aplicações específicas (VOLZONE, 2004; PONTES; RAPOSO, 2012). Estes minerais argilosos podem ser modificados por tratamento térmico, esfoliação, ou mesmo quimicamente por intercalação de moléculas orgânicas (SCAFFARO, *et al.*, 2009; FONSECA; AIROLDI, 2003; TAO, *et al.*; 2009; MALAMIS; KATSOU, 2013). Segundo a Organização Mundial de Saúde, OMS, o cromo compõe o grupo dos metais industriais e está evidenciado pelos efeitos adversos que pode causar à saúde humana (PONTES; RAPOSO, 2012; FREITAS; MELNIKOV, 2006). Este projeto teve como objetivo avaliar a eficiência do tipo e a influência das modificações adotadas em distintos silicatos, vermiculita e argila, na adsorção do cromo, cujas consequências, quanto descartado na natureza, são indiscutivelmente danosas.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Mecanismos de reação – Hidrofobização e organofilização

Em um processo de esfoliação ocorre expulsão de boa parte da água estrutural presente entre as lamelas a partir de temperaturas superiores a 650°C, em condições estacionárias, promovendo aumento de volume de até 25 vezes como resultado de um rearranjo da estrutura cristalina associado a uma retração do espaço basal, Figuras 1(a, b), (PONTES; RAPOSO, 2012). As reações de intercalação, por inserção topotática de espécies hóspedes na região entre as camadas dos hospedeiros, materiais lamelares, favorecem maiores estabilidades: química, estrutural e térmica para o composto formado. Tais reações, no entanto, podem ser restritas à superfície do cristal ou à superfície das lamelas. A efetiva troca iônica em um argilomineral depende da natureza do mineral; da natureza do cátion; da concentração do eletrólito e do pH da solução e da população dos sítios

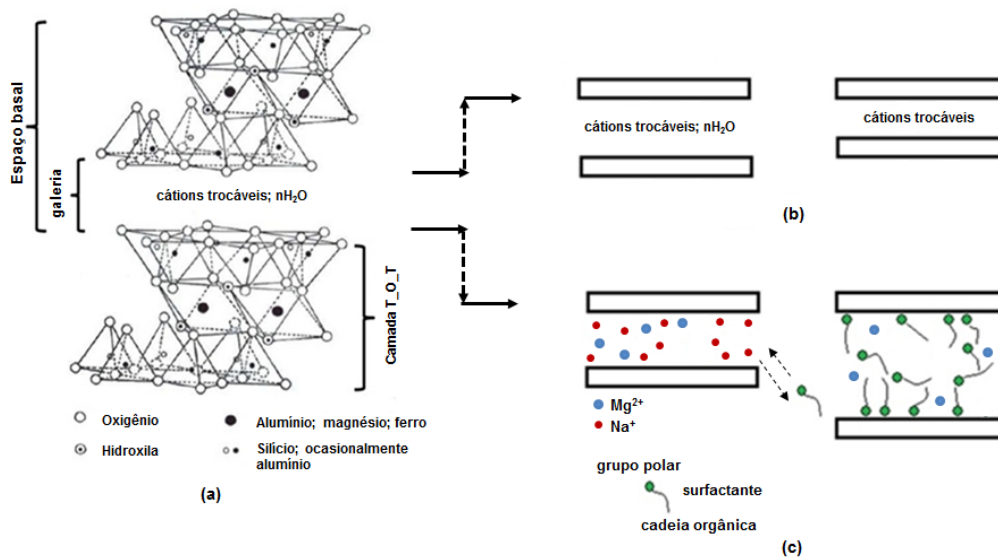


Figura 1 – Estrutura cristalina básica: (a) de um filossilicato; (b) de uma vermiculita esfoliada e (c) de uma bentonita em processo de hidrofobização (Adaptadas: SILVA, 2011).

trocáveis. A modificação orgânica pode ser adotada para promover argilas organofílicas as quais se prestam como adsorventes e cotaminantes em águas residuais. Destaca-se a classe de cátions quaternários de amônios que substituem os cátions nativos promovendo alterações drásticas das propriedades de superfície como consequência da mudança de perfil hidrofílico para organofílico. A presença do cátion orgânico na região interlamelar atua como um pilar favorecendo a abertura das folhas do aluminossilicato caracterizado assim pelo maior espaço lamelar, Figuras 1(a, e c). A interação do cátion orgânico, tipo quaternário de amônio com um mineral argiloso, é afetada pelo tamanho e estrutura do grupo orgânico, aromático ou hidrocarbono alquil, pelo tipo de argila, pelas condições da solução e pela natureza do cátion trocável resultando em interações fortes entre a argila e as espécies orgânicas (MORONTA, 2004). Estes procedimentos transformam estes argilominerais em materiais hidrofóbicos e organofílicos, respectivamente, os quais atuam como adsorventes na remoção de metais pesados de águas residuais.

### Perfil físico e químico do cromo e sua nocividade

O elemento químico cromo encontra-se, principalmente, em estado de oxidação III, forma mais estável, no entanto, outros estados de oxidação, 0 e VI, também são registrados como ocorrência. Encontram-se nas formas, trivalente o cátion  $\text{Cr}^{3+}$  e a forma aniônica  $\text{CrO}_2^-$  as quais se coordenam prontamente com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio, e hexavalente os ânions,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{CrO}_4^-$  geralmente distribuídos em solos e sedimentos. O estado de oxidação do metal é de fundamental importância para sua mobilidade. O cromo (III) é rapidamente e especificamente adsorvido por óxidos de ferro e manganês e minerais argilosos em proximadamente 90 % do adicionado em um período de 24 h (BRADT; KIM; KRAMAR; STÜBEN, 2005). Esta espécie, encontrada nos depósitos, apresenta-se com baixa toxicidade contrastando com o cromo (VI) que se destaca pela sua alta toxicidade. No entanto, o risco no organismo pela presença do Cr (VI) é menor, no caso das formas solúveis, porque a excreção pode ocorrer rapidamente (VAHEDI-FARIDI; GUGENHEIM, 1997). A forma Cr (III) é considerada como aquela que apresenta maior risco relativo ao surgimento de câncer, porque o tempo de residência desta espécie nas células é maior quando comparado à forma Cr (VI) (XIE *et al.* 2009). Na Tabela 1 algumas propriedades do metal cromo.

Tabela 1 – Dados de propriedades, física e química, do metal cromo.

Elemento químico (Cr)	Propriedades
Número atômico	24
Grupo	VI-B
Peso atômico	52,0
Densidade	7,2 g.cm <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	1875°C
Isótopos/abundância (%)	<sup>50</sup> Cr/4,31; <sup>52</sup> Cr/83,76; <sup>53</sup> Cr/9,55 e <sup>54</sup> Cr/2,38

BRADT; KIM; KRAMAR; STÜBEN, 2005.

## MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de vermiculita, fração média, designada de  $\text{VM}_{\text{natural}}$ , foi cedida pela Eucatex Mineração do Nordeste S.A./Piauí/Brasil e a bentonita na forma natural, denominada de  $\text{B}_{\text{natural}}$ , foi fornecida pela Bentonit União do Nordeste-BUN/Paraíba/Brasil.

### Processo de Esfoliação

O processo de esfoliação da amostra mineral, vermiculita, foi obtido usando-se um forno mufla em temperatura a  $750^\circ\text{C} \cdot 2 \text{ min}^{-1}$  e então designada de  $\text{VM}_{750^\circ\text{C}}$ .

### Modificação Orgânica da Argila

A hidrofobização da amostra mineral de bentonita foi realizada usando-se o brometo de cetil trimetil amônio,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$ , comercialmente denominado de cetremide, em teor calculado em função da capacidade de troca catiônica, 92 meq/100 g de amostra, da amostra então referenciada. A

amostra permaneceu em repouso por 24 horas após a adição do surfactante, foi filtrada, lavada com água destilada, seca e peneirada, padrão ABNT malha 200 (ARAUJO, RAPOSO, SILVA, 2005; RAPOSO, 2001). A amostra hidrofóbica foi então codificada como amostra BH, bentonita hidrofóbica.

### **Procedimento de Adsorção de Metal Pesado**

As amostras de vermiculita na forma esfoliada,  $VM_{750^{\circ}C}$ , e de bentonita hidrofóbica, BH, foram dispersas em soluções aquosas com espécies oligoméricas de Cr(III) em concentração em torno de 4 mmols. Permaneceram em contato por aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente. As amostras foram em seguida lavadas e secas em estufa em torno de  $60^{\circ}C.12 h^{-1}$ , sendo denominadas de  $VM_{750^{\circ}C-Cr(III)}$  e  $BH_{Cr(III)}$ , vermiculita média esfoliada e bentonita hidrofóbica, ambas após adsorção com o metal, cromo, respectivamente.

### **Difração de raios X**

O ensaio de difração de raios X, DRX, foi realizado para todas as amostras preparadas em equipamento SHIMADZU XRD-6000, com radiação de  $CuK\alpha$ , em intervalo de  $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ , usando-se fendas Soller, filtro de níquel, passo de  $0,02.seg^{-1}$  e step de  $2^{\circ}.min^{-1}$ .

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX 550 SHIMADZU foi usado para avaliar os aspectos morfológicos das amostras modificadas após adsorção do cromo, MEV.

### **Fluorescência de raios X**

A análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva foi realizada usando-se um espectrômetro SHIMADZU modelo EDX-720 para determinar o teor de cromo (III) nas formas, esfoliada e hidrofóbica da vermiculita e bentonita, respectivamente.

### **Análise de área superficial**

Para medir a área superficial e volume de poros das amostras minerais, naturais, esfoliada e hidrofóbica foi usado um equipamento ASAP 2020 V 3.04G aplicando-se o método BET com adsorção de nitrogênio líquido a  $-195,80^{\circ}C$ .

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados de difração de raios X das amostras estão apresentados nas Figuras 2, 3, 4 e 5,  $VM_{natural}$ ,  $B_{natural}$ ,  $VM_{750^{\circ}C}$  e  $VM_{750^{\circ}C-Cr(III)}$ , e BH e  $BH_{Cr(III)}$ , respectivamente. As fases nas formas naturais dos minerais estão suportadas pela literatura ficando evidente a predominância da vermiculita, com distância basal de 14,00 Å, plano (002), Figura 2, e da bentonita, com distância basal de 13,38 Å, plano (001), Figura 3, (PDFs). As amostras modificadas, por tratamento térmico,  $VM_{750^{\circ}C}$ , e após o processo de adsorção com o Cr (III),  $VM_{750^{\circ}C-Cr(III)}$ , Figura 4, apresentam mudanças microestruturais discretas, quando comparadas entre si, confirmadas pela seguência das reflexões e também pela variação do espaço basal de 13,95 para 14,15 Å,  $d_{(002)}$ , respectivamente, Figura 4, cujo aumento da distância lamelar é em torno de 1 %. A fração média de vermiculita classifica-se como filossilicato trioctáedrico, origem clã brucita, pela presença do plano (060) em 2teta igual a  $60,38^{\circ}$ , Figura 4, (SOUZA SANTOS, 1989). Em análise do difratograma da BH correlacionado ao difratograma da  $BH_{Cr(III)}$ , observa-se também perfis similares. No entanto, registra-se variação da distância interplanar basal, com ganho superior a 200 %, para a bentonita hidrofobizada, BH, 2 teta igual a  $1,90^{\circ}$ , Figura 5, comparada à forma natural, Figura 3. A posição do pico indicado por 2 teta igual a  $2,25^{\circ}$  para a amostra  $BH_{Cr(III)}$  reflete a redução do espaço basal de aproximadamente 14 % em comparação deste parâmetro com a amostra BH, Figura 5. Um pico intenso e simétrico em 2 teta igual a  $29,70^{\circ}$ , plano

(101), para a amostra  $BH_{Cr(III)}$  indica a presença do cromo (III) o que está concordante com a literatura (RAPOSO, 2001; ASTM-16-817; PONTES, E. M.; MORAIS, M. D. P.; RAPOSO, 2013). O aspecto cristalográfico das fases híbridas formadas por consequência da adsorção por contato com as espécies oligoméricas de Cr(III) sugere uma resposta mais efetiva para a amostra de vermiculita.

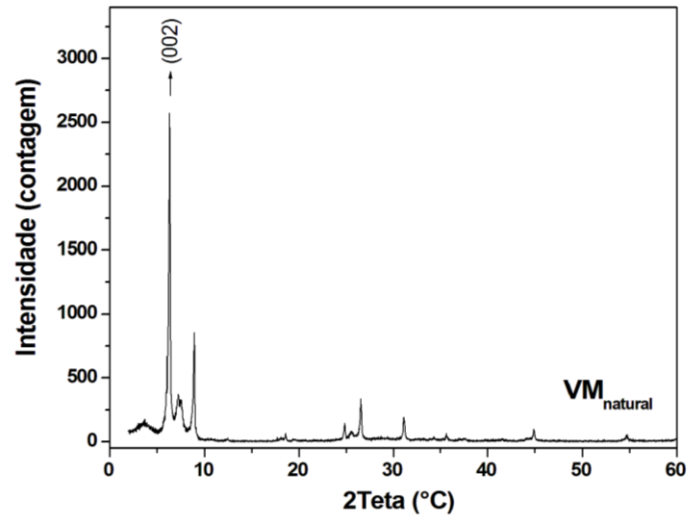


Figura 2 - Difratoograma da vermiculita *in natura*.

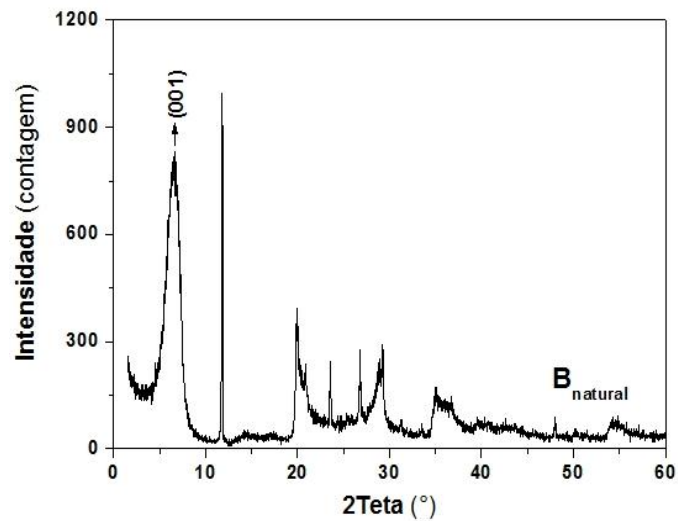


Figura 3 - Difratoograma da bentonita *in natura*.

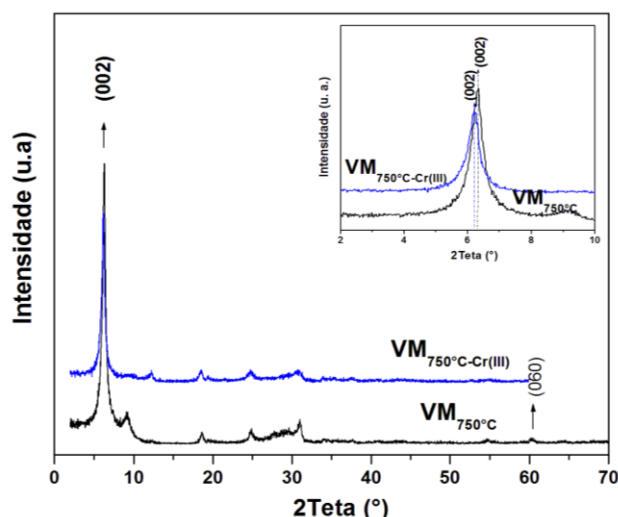


Figura 4 - Difratomogramas da vermiculita esfoliada,  $VM_{750^{\circ}C}$  e após contato com a solução de  $Cr(III)$ ,  $VM_{750^{\circ}C-Cr(III)}$ .

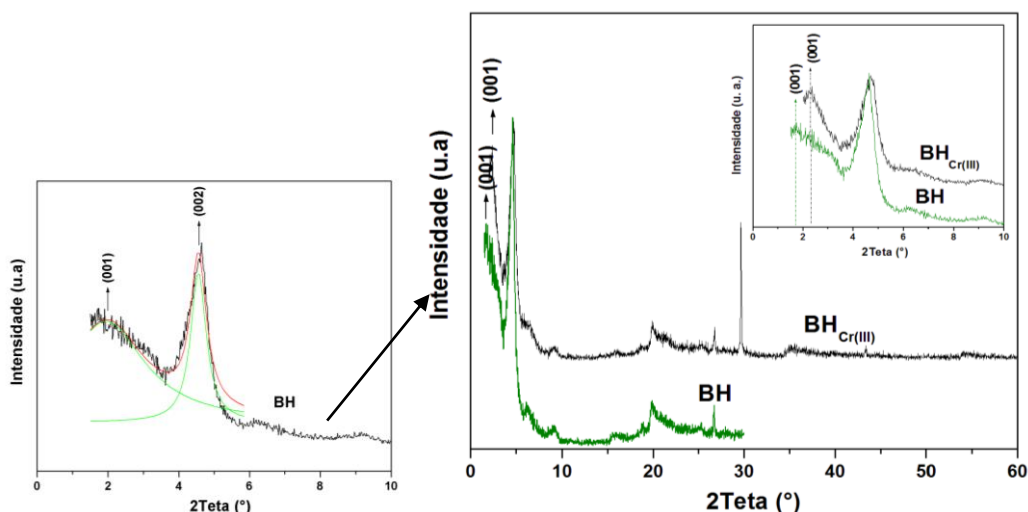


Figura 5 – Difratomogramas da bentonita hidrofobizada, BH, destaque para os planos (001) e (002), e, após contato com a solução de  $Cr(III)$ ,  $BH_{Cr(III)}$ .

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, aumento de 2000x, das amostras após adsorção do metal cromo estão apresentadas nas Figuras 6a, vermiculita esfoliada a  $750^{\circ}C/Cr(III)$ , e 6b, bentonita hidrofobizada/ $Cr(III)$ . Observa-se que as características estruturas da vermiculita são mantidas evidenciadas pela regularidade na distribuição das folhas, indicada por setas, mostrando que os processos adotados, de esfoliação a  $750^{\circ}C$  e de adsorção com as espécies de cromo, não promovem distorções acentuadas neste mineral. Para a  $BH_{Cr(III)}$ , Figura 6b, visualiza-se um arranjo lamelar desordenado como consequência, provável, da inserção do surfactante, em bicamada, no espaço interlamelar desta aostra colapsando assim a estrutura. Para ambos os casos os perfis topográficos registrados estão de acordo com os resultados de difração de raios X apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

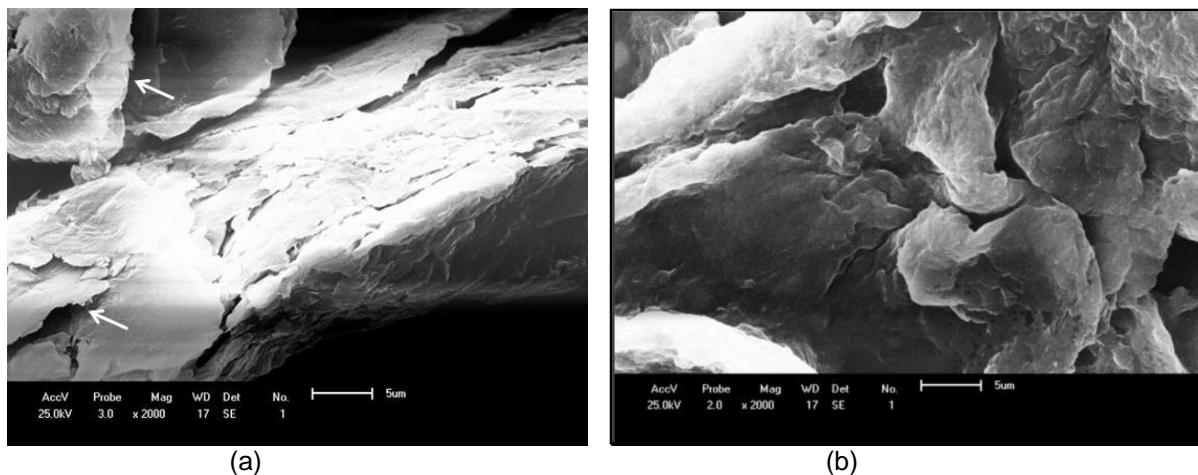


Figura 6 – Micrografias: (a) vermiculita esfoliada a 750°C e (b) bentonita hidrofobizada, ambas, após contato com a solução com espécies de Cr(III).

Os dados da medida de área superficial apresentados na Tabela 2, mostram que tanto o tratamento térmico aplicado à vermiculita assim como a hidrofobização adotada à bentonita promovem redução da área superficial. A esfoliação da vermiculita reduz em torno de 29 % a área ativa e a hidrofobização mantém uma região discreta de atividade, aproximadamente 9 %. Observa-se um volume de poros diminuído para a BH enquanto que para a VM<sub>750°C</sub> registra-se um aumento deste parâmetro. Em relação ao tamanho de poro observam-se poros maiores para a bentonita hidrofóbica em comparação à vermiculita esfoliada. Baixa capacidade de adsorção está associada aos valores reduzidos de área e de volumes de poros o que implica em menos sítios ativos disponíveis ao processo. Os resultados apresentados mostram que a modificação orgânica promove uma desordem estrutural com aumento significativo do espaço lamelar, no entanto, a distribuição do surfactante neste espaço parece atuar como uma barreira reacional considerando a redução dos sítios ativos refletidos pela pequena área e pequeno volume de poros necessários a uma resposta efetiva ao processo referido. Dados da literatura mostram-se concordantes com a análise então apresentada (VOLZONE, 2004; PONTES, MORAIS, RAPOSO, 2012).

Tabela 2 – Dados das medidas de área superficial e do volume de poros das amostras de vermiculita e bentonita, naturais e modificadas obtidos pelo método BET.

Amostra	Área (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho de poro (Å)
VM <sub>natural</sub>	21,0	0,040	60 <sub>ads.</sub> – 63 <sub>des.</sub>
VM <sub>750°C</sub>	15,0	0,060	167 <sub>ads.</sub> – 189 <sub>des.</sub>
B <sub>natural</sub>	62,3	0,098	78 <sub>ads.</sub> – 73 <sub>des.</sub>
BH	5,4	0,026	143 <sub>ads.</sub> – 139 <sub>des.</sub>

Os resultados de fluorescência de raios X, Tabela 3, mostram que dentre as amostras avaliadas a melhor adsorção fica registrada para a vermiculita esfoliada a 750°C com teor de cromo, de aproximadamente 3 vezes maior quando comparado com à amostra de bentonita hidrofóbica. O conjunto dos dados analisados então correlacionados associados à análise química somente confirma a premissa de uma melhor resultado para a vermiculita.

Tabela 3 – Resultados da análise química obtidos por EDX das amostras minerais após o processo de adsorção.

Amostra	Teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
VM <sub>750°C</sub> _Cr(III)	8,721
BH <sub>Cr(III)</sub>	2,598

## CONCLUSÃO

As modificações, de esfoliação imposta à vermiculita e a de organofuncionalização adotada à bentonita, foram confirmadas pelo ensaio microestrutural por difração de raios X quando devidamente correlacionadas as respectivas fases *in natura*. Após a adsorção do cromo (III) as variações estruturais registradas mostraram a estrutura da bentonita organofílica desordenada ao contrário do que foi observado para a estrutura da vermiculita. Tais fatos foram confirmados pelas micrografias das respectivas amostras. O conjunto de resultados de medida de área superficial e tamanho de poros, de ambas as amostras, mostraram uma redução mais significativa destes parâmetros para o sistema, bentonita hidrofóbica\_Cr(III), e portanto, uma menor capacidade de adsorção confirmada pelos dados de fluorescência de raios X. Desse modo, os processos de modificação impostos mostraram que a esfoliação favoreceu a obtenção de um material mais adequado ao objetivo proposto neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPQ pela concessão da bolsa PIBIC, ao Laboratório de Caracterização de Materiais/UFCG/UAEMA pelo apoio na realização das análises e a minha orientadora por todos os esclarecimentos prestados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. **Revista Verde**, v.5, n.2, p.80-94, 2010.

ARAUJO; P. E. R., RAPOSO, C. M. O.; SILVA; S. M. L. Síntese de nanocompósitos de pet/silicatos em camadas. In: **Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, PB, 2005.

BRADT; KIM; KRAMAR; STÜBEN. **Heavy Metals of Environment**, Elsevier Ltd. p.28-164, 2005.

BRUM, M. C. Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfactantes catiônicos. 2010. 146p. **Tese** (Doutorado em Ciências Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com Organossilanos. **Química Nova**, v.26, n.5, p.99-707, 2003.

FREITAS, T. C. M.; MELNIKOV, P. O Uso e os Impactos da Reciclagem de Cromo em Indústrias de Cortume de Mato Grosso do Sul, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11; n.4, p.305-310, 2006.

LIN, I. Perlite and Vermiculite. **Industrial Minerals**, n.368, p.55-59, 1998.



MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal Hazardous Materials**, v.252-253, p.428-461, 2013.

MARTINS, J. M. Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**, PI 9004025-A, 1992.

MEDEIROS-LEITÃO, S. A visão da água: o desafio do milênio. **Instituto Nacional de Ensino e Tecnologia INETEC**. <http://www.inetec.org.br/principal>: acesso em: 02/08/2013.

MORONTA, A. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. Elsevier Ltd., 2004. v.1, p.322-344.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008.

PDFs: 16-0613; 13-0259; 3.14-0164; 4.47-1743; 85-1780.

PETER-VARBANETS, M.; ZURBRÜGG, C.; SWARTZ, C., PRONK, W. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. **Water Research**, v.43, p.245-265, 2009.

PONTES, E. M.; MORAIS, M. D. P.; RAPOSO, C. M. O. Avaliação da temperatura de esfoliação da vermiculita na adsorção de metal pesado – cromo. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Joinville, 2012.

PONTES, E. M.; RAPOSO, C. M. O. Influência da temperatura de esfoliação de um filossilicato na adsorção de agentes poluentes. In: **Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, PB, 2012.

PONTES, E. M.; MORAIS, M. D. P.; RAPOSO, C. M. O. Silicatos lamelares modificados aplicados na remoção de cromo. Estudo comparativo. In: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Natal, RN, 2013.

RAPOSO, C. M. O. Intercalação do Alfa-Fosfato de Zircônio Monohidratado com os Cátions Cromo (III), Cobre (II) e Níquel (II): Aplicação em Catálise Heterogênea. 2001. 132f. **Tese** (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

Escassez de água — riscos e vulnerabilidades associados. **Relatório de desenvolvimento humano**, 2006. [http://hdr.undp.org/en/media/05-chapter4\\_pt.pdf](http://hdr.undp.org/en/media/05-chapter4_pt.pdf): acesso em: 25/08/2013.

SCAFFARO, R.; MISTRETTA, M. C.; LA MANTIA, F. P.; FRACHE, A. Effect of heating of organo-montmorillonites under different atmospheres. **Applied Clay Science**, v.45(4), p.185–193, 2009.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus derivados. **Série Cadernos de Referência Ambiental**, Centro de Recursos Ambientais, v.5, 2001.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.

TAO, Q.; YUAN, J.; FROST, R. L.; HE, H.; YUAN, P.; ZHU, J. Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v.45, p.262–269, 2009.

VAHEDI-FARIDI, A; GUGENHEIM, S. Crystal Structure of Tetramethylammonium-Exchanged Vermiculite. **Clays and Clays Minerals**, v.45, n.6, p.859-866, 1997.

VIEIRA, E. V.; SOUZA, M. M. Estudo mineralógico e propriedades de esfoliação térmica da vermiculita de Santa Luzia-PB. **Ambiente Mineral**, v.1, p.62-68, 2010.

VOLZONE, C. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. Elsevier Ltd., 2004. v.1, p.290-320.

XIE, H.; HOLMES, A. L.; YOUNG, J. L. QIN, Q.; JOYCE, K.; PELSUE, S. C.; PENG, C.; WISE, S. S.; JEEVARAJAN, A. S.; WALLACE, W. T. HAMMOND, D. WISE Sr., J. P. Zinc Chromate Induces Chromosome Instability and DNA Double Strand Breaks in Human Lung Cells. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.234, p.293-299, 2009.

WISE, S. S.; SHAFFIEY, F.; LACERTE, C.; GOERTZ, C. E. C.; DUNN, J. L.; GULLAND, F. M. D. ABOUEISSA, A-M.; ZHENG, T.; WISE Sr., J. P. Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to steller sea Lion lung cells. **Aquatic Toxicology**, v.91, p.329-335, 2009.