

ADSORÇÃO DE CHUMBO, CÁDMIO E PRATA EM ÓXIDO DE NIÓBIO (V) HIDRATADO PREPARADO PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Gerônimo V. Tagliaferro, Paulo Henrique F. Pereira*, Liana Álvares Rodrigues e Maria Lucia Caetano Pinto da Silva
Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Estrada Municipal do Campinho, s/n, 12602-810 Lorena – SP, Brasil

Recebido em 15/3/10; aceito em 27/7/10; publicado na web em 9/11/10

CADMIUM, LEAD AND SILVER ADSORPTION IN HYDROUS NIOBIUM OXIDE PREPARED BY HOMOGENEOUS SOLUTION METHOD. This paper describes the adsorption of heavy metals ions from aqueous solution by hydrous niobium oxide. Three heavy metals were selected for this study: cadmium, lead and silver. Adsorption isotherms were well fitted by Langmuir model. Maximum adsorption capacity (Q_0) for Pb^{2+} , Ag^+ and Cd^{2+} was found to be 452.5, 188.68 and 8.85 $mg\ g^{-1}$, respectively.

Keywords: hydrous niobium oxide; adsorption; Langmuir isotherm.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se dado uma atenção especial aos impactos causados pelos resíduos provenientes das indústrias, principalmente os que contêm metais pesados. As atividades industriais acabam lançando metais nas águas em quantidade muito maior do que seria natural, causando com isso a poluição aquática. Esses metais em excesso podem causar muitas doenças e sérios riscos à saúde. Os tratamentos convencionais contendo íons metálicos de metais potencialmente tóxicos envolvem processos físico-químicos, tais como osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise e adsorção.¹

Novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico. Diversos trabalhos têm mostrado o estudo com materiais adsorventes para cátions e ânions destacando-se: quitosana,² argilas,³ zeólitas,⁴ levedura,⁵ bactérias,⁶⁻⁸ carvão ativado,⁹ bagaço de cana-de-açúcar,¹⁰ resíduos agroindustriais¹¹ e compósitos.¹²

Os óxidos metálicos hidratados são importantes trocadores iônicos inorgânicos, pois apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade necessários à troca iônica, bem como são de fácil preparação e, em geral, com menores custos quando comparados às resinas orgânicas. Estes materiais são praticamente insolúveis em água e na maioria dos ácidos apresentam estruturas rígidas, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, características estas necessárias para um bom desempenho como trocador iônico.¹³

Rodrigues *et al.*¹⁴ estudaram a adsorção de íons fosfato em óxido de tungstênio hidratado e a variação de energia livre de Gibbs no processo de adsorção. Os íons fosfato foram adsorvidos na matriz inorgânica por reações energeticamente favoráveis e espontâneas em toda a faixa de concentração estudada.

Dentre os óxidos metálicos encontra-se o óxido de nióbio hidratado como alternativa para remoção de metais pesados, podendo ser facilmente sintetizado por fusão alcalina do pentóxido de nióbio ou por precipitação em solução homogênea (PSH) usando com agente precipitante a uréia ou carbonato de amônio.^{13,15}

Tagliaferro *et al.*¹⁵ observaram que o precursor do agente precipitante na obtenção do óxido de nióbio hidratado influencia nas propriedades físico-químicas, formando um material com maior ou menor grau de cristalinidade.

Peixoto *et al.*¹⁶ estudaram o efeito da temperatura na preparação do

óxido de nióbio hidratado e sua adsorção frente a íons prata e chumbo. O óxido de nióbio apresentou comportamento mais favorável quanto à remoção dos íons Ag^+ e Pb^{2+} , com maior seletividade para Pb^{2+} .

A isoterma de adsorção representa a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido.¹⁷ No processo de adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa. Os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich são os mais comumente utilizados na literatura.¹⁸

O modelo de isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas. A expressão linear de Langmuir é:

$$C_e/q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0 \quad (1)$$

sendo C_e a concentração do metal no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$), q_e a quantidade adsorvida ($mg\ g^{-1}$), Q_0 ($mg\ g^{-1}$) e b ($L\ mg^{-1}$) constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e energia de adsorção, respectivamente.

O gráfico linear C_e/q_e vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 \cdot b$. A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida por:

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (2)$$

sendo C_0 a concentração inicial do surfatante mais alta em ($mg\ L^{-1}$) e b a constante de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável.

O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em su-

*e-mail: fernandes_eng@yahoo.com.br

perfícies altamente heterogêneas.^{19,21} A forma linear da Equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

sendo K_f (mg g^{-1}) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção. Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica adsorção favorável.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do óxido de nióbio (V) hidratado

Na precipitação em solução homogênea (PSH) o óxido de nióbio (V) hidratado foi obtido pela dissolução do nióbio metálico, a uma mistura ácida de HNO_3 (65%)/HF (40%) na relação 1:3 molar. Após solubilização de todo o material, adicionou-se ácido bórico (20,0 g) e o precursor do agente precipitante (35,0 g de uréia), gerando *in situ* as hidroxilas pela decomposição térmica do mesmo. As reações foram conduzidas com aquecimento entre 85-90 °C. Em seguida, os precipitados foram filtrados, lavados com água deionizada e secados em sílica gel, até peso constante.

Caracterização do material preparado

A termogravimetria foi realizada em uma termobalança Shimadzu TG-50, com razão de aquecimento $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram realizados em um difratômetro marca Rich Seifert, modelo Iso-Debyflex 1001 com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ variando-se 2θ entre 10 e 70°.

A medida da área superficial específica do óxido de nióbio (V) hidratado foi realizada em um analisador de adsorção gasosa (gas sorption analyzer), Quantachrome Corporation, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL min^{-1} . Usou-se o método BET para determinação da área superficial específica da amostra. As condições de pré-tratamento foram de 50 °C sob vácuo por 3 h.

A micrografia do óxido de nióbio hidratado foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) model JEOL JMS 5310 LEO1450 VP com elétrons retroespalhados, acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi determinado pelo método descrito por Wang *et al.*²² Adicionaram-se 25 mL de solução de KNO_3 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em frascos de polietileno. O valor de pH_0 da solução foi ajustado entre 2 e 8 pela adição de soluções de NaOH e HCl 0,1 N. Adicionaram-se 0,05 g de óxido de nióbio hidratado em cada frasco. Os frascos foram agitados por 24 h em um banho termostatizado, marca Dubnoff, com agitação orbital. Ao final desse período as amostras foram filtradas e medido o valor de pH_f de cada filtrado. Este procedimento foi repetido com solução de KNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$. O valor do PZC corresponde à faixa onde o pH da solução se mantém constante, ou seja, $\text{pH}_f - \text{pH}_0$ é igual a zero.

Estudo de troca iônica

Para realização do processo contínuo de troca iônica, as soluções salinas contendo os íons a serem trocados foram percoladas através do leito trocador, utilizando-se uma bomba peristáltica que impulsionou a solução através da coluna com um fluxo constante.

A capacidade de troca iônica (CTI) do óxido preparado foi determinada, utilizando-se 0,15 g do material em um frasco de polietileno de 100 cm^3 . Em seguida, adicionaram-se $50,0\text{ cm}^3$ da solução de NaCl $0,030\text{ mol dm}^{-3}$ no frasco e levou-se à mesa de agitação por 6 h. Utilizou-se um fotômetro de chama (marca Micronal, modelo B262) para determinar quantitativamente o íon sódio presente nas soluções trocadoras, antes e após a troca iônica ser realizada.

Estudo da remoção dos íons chumbo, cádmio e prata

O estudo da remoção dos íons metálicos Pb^{+2} , Cd^{+2} e Ag^{+1} pelo óxido de nióbio hidratado foi realizado utilizando-se o processo contínuo.

Os experimentos foram realizados em pH's 4,0 para Pb^{+2} , 3,0 para Cd^{+2} e 6,0 para Ag^{+} . Estes valores correspondem aos valores de pH das soluções preparadas, tendo em vista que não foram realizados ajustes no pH das soluções iniciais.

Soluções de nitrato com concentrações de chumbo, cádmio e prata iniciais variando entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ foram utilizadas para serem percoladas no leito trocador com massas de aproximadamente 0,250 g do trocador. As concentrações das soluções iniciais e finais foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin Elmer Analyst 800).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X para o óxido de nióbio hidratado, podendo-se observar um difratograma com reflexões bem definidas.

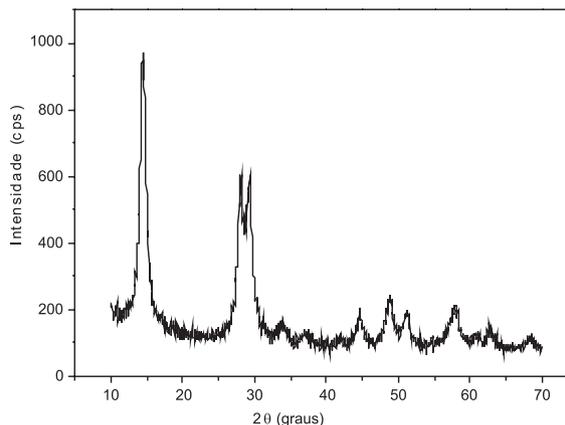


Figura 1. Difratogramas de raios X do óxido de nióbio hidratado

Podem-se observar, na Figura 1, picos com reflexões bem definidas, demonstrando ser um material cristalino.

A literatura apresenta uma variedade de trabalhos cujos materiais inorgânicos apresentam picos no difratogramas de raios-X abaixo da região de 20°. ^{23,24} Esses picos são decorrentes das distâncias entre as lamelas, sendo possível a utilização desses materiais em processo de troca iônica, intercalação e adsorção. ²⁵ Utilizou-se a Equação 4 para a determinação do espaçamento lamelar do material.

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (4)$$

sendo: d a distância interplanar, θ o ângulo de difração e λ o comprimento de onda.

Verificou-se que o óxido de nióbio hidratado possui espaçamento lamelar de $6,18\text{ \AA}$. Como não foram encontradas fichas cristalográficas para o óxido de nióbio hidratado, não foi possível a comparação do difratograma obtido com o padrão JCPDS.

A área superficial específica do material preparado foi de $27,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a capacidade de troca iônica com íons sódio foi de $1,48 \text{ mmol g}^{-1}$. A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato que, no caso do óxido metálico hidratado, são as hidroxilas existentes na superfície do óxido. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de troca iônica do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, consequentemente, maior a capacidade de troca iônica do mesmo. Embora a área superficial específica do material preparado seja cerca de 10 vezes menor que a encontrada por Tagliaferro *et al.*,¹⁵ a capacidade de troca iônica é maior. É válido salientar que a técnica de adsorção gasosa apenas detecta a presença de microporos e mesoporos. Sendo assim, a presença de macroporos não é contabilizada no cálculo da área superficial específica pelo método BET. Com isso, pode-se concluir que o material preparado neste estudo é formado por uma maior quantidade de macroporos e menor quantidade de meso e microporos que o preparado por Tagliaferro *et al.*¹⁵ e que a presença de macroporos contribuiu para a maior CTI deste material.

A termogravimetria foi usada para determinação do grau de hidratação (n) e da estabilidade térmica do material preparado. Esse estudo é importante porque o grau de hidratação corresponde aos sítios ativos de troca iônica, influenciando na capacidade de troca iônica do adsorvente. A perda de massa em função do aumento da temperatura ocorreu em duas etapas distintas. Na primeira, entre $25\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$, houve perda de massa de 12% devido à eliminação de água residual, enquanto na segunda etapa, entre $250\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$, a eliminação (6%) ocorreu devido à condensação de hidroxilas ligadas à matriz do trocador.¹⁵ A curva DTG mostra que as primeiras águas saem em $133 \text{ }^\circ\text{C}$ e as últimas em $393 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados diferem dos encontrados por Inoue *et al.*,²⁶ que obtiveram óxido de nióbio hidratado com perdas de massa ocorrendo somente em uma etapa, entre as temperaturas de 25 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Sendo essa perda de massa decorrente da liberação de água adsorvida à matriz do trocador.

Pelos resultados da TG/DTG obteve-se o grau de hidratação para o material e, consequentemente, sua fórmula estequiométrica sendo $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,4 \text{ H}_2\text{O}$ (Figura 2), similar à encontrada por Rodrigues e Silva ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,7 \text{ H}_2\text{O}$).²⁰

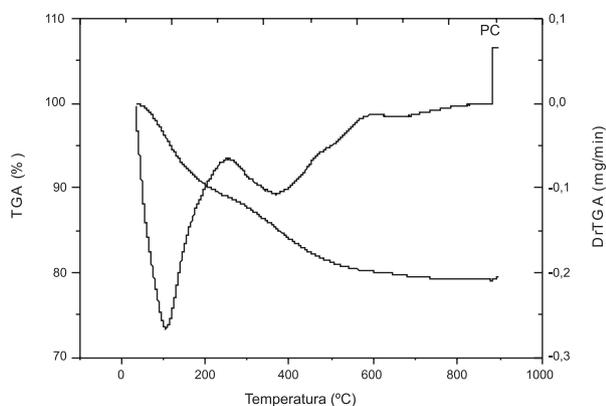


Figura 2. Curva TG/DTG do óxido de nióbio hidratado

Pode-se observar através da micrografia apresentada na Figura 3, que o material preparado é pouco poroso e apresenta partículas esféricas aglomeradas.

Estudo da remoção dos metais chumbo, cádmio e prata

Para se entender o mecanismo de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente.²² A adsorção de

cátions é favorecida a um $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$. A Figura 4 mostra que para as duas concentrações de KNO_3 estudadas, o ponto de carga zero é atingido a um pH próximo a 2,3. Sendo assim, o pH_{PCZ} do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é igual a 2,3.

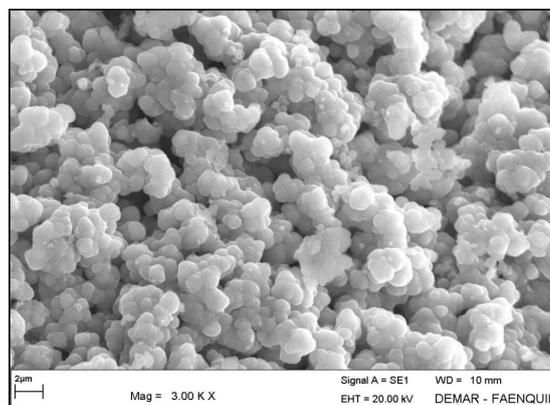


Figura 3. Micrografia do óxido de nióbio hidratado

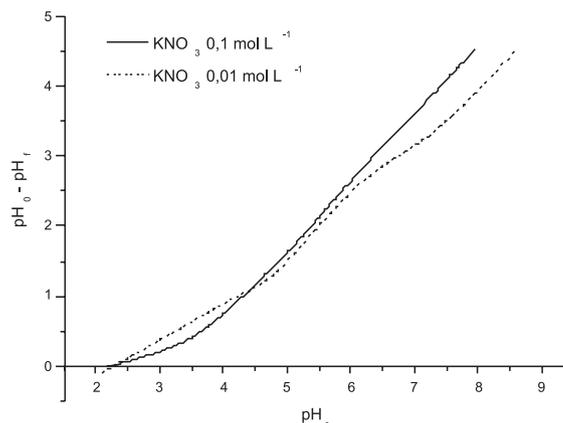


Figura 4. Gráfico ponto de carga zero (PCZ) do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Para estudar a remoção dos metais chumbo, cádmio e prata, construíram-se isotermas de adsorção para desenvolver uma equação que represente os resultados e que possa ser usada para propósito de dimensionamento de equipamento a ser utilizado na remoção de poluentes. Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir é um dos mais frequentemente usados para descrever isotermas para aplicação em tratamento de águas e efluentes.^{14,18,20,21}

Dessa forma, foram construídas isotermas de adsorção para os metais chumbo, cádmio e prata utilizando o óxido de nióbio hidratado. Os resultados das isotermas de adsorção de Langmuir para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ag^+ obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ estão mostrados nas Figuras 5 a 7.

As constantes de Langmuir foram determinadas pela regressão linear da equação linearizada e estão listadas na Tabela 1. Pelo parâmetro R_L de Langmuir vê-se que adsorção dos íons metálicos estudados no óxido de nióbio hidratado é favorável ($0 < R_L < 1$). Os resultados experimentais obtidos dos coeficientes de correlação das retas de adsorção, ou seja, da regressão linear de cada curva foram $\text{Pb} = 0,999$; $\text{Cd} = 0,997$ e $\text{Ag} = 0,991$, indicando que o modelo de isoterma de Langmuir descreve adequadamente os dados de adsorção, indicando que a adsorção desses ânions na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ocorre em uma monocamada. Para o modelo de Freundlich, os coeficientes de correlação foram $\text{Pb} = 0,933$; $\text{Cd} = 0,899$ e $\text{Ag} = 0,967$, indicando que os dados experimentais não se ajustam ao modelo estudado.

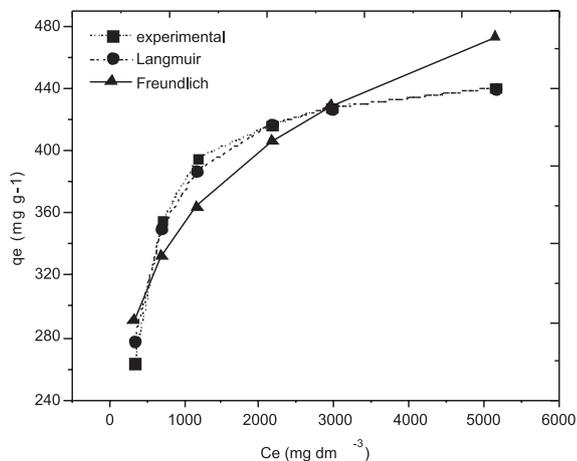


Figura 5. Isoterma de adsorção de Langmuir para Pb^{2+} a 25 °C

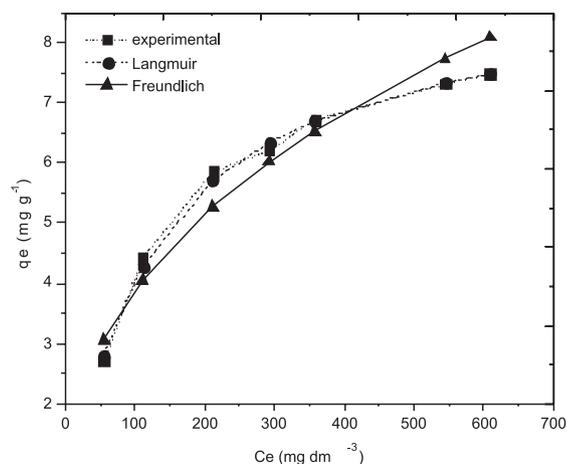


Figura 6. Isoterma de adsorção de Langmuir para Cd^{2+} a 25 °C

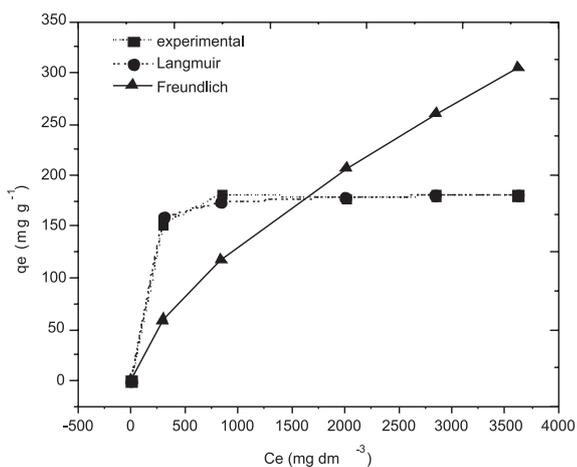


Figura 7. Isoterma de adsorção de Langmuir para Ag^+ a 25 °C

Tabela 1. Parâmetros das isotermas do modelo de Langmuir para os íons metálicos adsorvidos em óxido de nióbio hidratado

Metal	Langmuir			
	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (dm ³ mg ⁻¹)	R_L	r^2
Pb^{2+}	452,49	0,0048	0,029	0,999
Cd^{2+}	8,85	0,0093	0,15	0,997
Ag^+	188,68	0,0054	0,040	0,991

A constante de Langmuir, Q_0 , está relacionada com a capacidade de adsorção máxima, o que indica que a sequência de seletividade para o óxido de nióbio é $Pb > Ag > Cd$. A grande diferença nos valores de Q_0 indica que o óxido de nióbio é altamente seletivo para os cátions estudados. Através da constante Q_0 , observou-se que a capacidade de adsorção máxima para os íons Pb^{2+} foi de 452,5 mg g⁻¹, 188,68 mg g⁻¹ para Ag^+ e de 8,85 mg g⁻¹ para Cd^{2+} . Karnitz Jr. *et al.*¹⁰ encontraram valor de $Q_0 = 189$ mg g⁻¹ para adsorção de Pb^{2+} em celulose de bagaço de cana-de-açúcar. Yi *et al.*²⁷ estudaram a adsorção de íons Ag^+ em quitosana, com valor de $Q_0 = 33,2$ mg g⁻¹ e Sharma²⁸ encontrou valores de $Q_0 = 0,50$ mg g⁻¹ para adsorção do íon Cd^{2+} em argila.

O grau de troca de iônica a partir da estrutura de um adsorvente depende da similaridade cristalográfica entre os raios dos íons trocados.²⁹ Os raios cristalográficos dos íons Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} e OH^- são 0,118; 0,115; 0,095 e 0,133 nm, respectivamente,³⁰ sugerindo que os íons Pb^{2+} possuem maior afinidade para a troca iônica com os íons OH^- e os íons Cd^{2+} a menor afinidade. Tal influência pôde ser confirmada no presente estudo. Sendo assim, o valor do raio iônico teve influência dominante sobre a troca iônica.

A quantidade de íons adsorvida na superfície de sólidos é fortemente influenciada pelo raio dos íons hidratados, pela constante de hidrólise, eletronegatividade do metal, etc. Os raios dos íons hidratados em estudo são similares (0,261 nm para Pb^{2+} , 0,275 nm para Cd^{2+} e 0,212 nm para Ag^+).³¹ Há, no entanto, diferença na eletronegatividade dos metais estudados, Ag^+ (1,87) \sim Pb^{2+} (1,85) $>$ Cd^{2+} (1,52),³² e na constante de hidrólise dos metais, Pb^{2+} ($10^{-7,7}$) $>$ Cd^{2+} ($10^{-10,1}$). Sendo assim, a menor afinidade do cátion metálico Cd^{2+} para adsorção específica sobre a superfície do óxido pode ser explicada pela menor eletronegatividade e maior estabilidade deste cátion em solução.³⁰

CONCLUSÃO

Os resultados de raios X mostram que o óxido de nióbio hidratado preparado se apresentou de forma organizada, como um material cristalino. A TG revela a existência de dois tipos de água ligados na estrutura do material. A fórmula estequiométrica para o material preparado é $Nb_2O_5 \cdot 3,4 H_2O$.

A boa eficiência de remoção dos metais Pb^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} pelo óxido de nióbio mostra a potencialidade deste material, podendo ser empregado em diversos tipos de rejeitos. A diferença entre a capacidade de adsorção para os metais estudados indica que o óxido de nióbio (V) hidratado é altamente seletivo entre os íons estudados.

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados de adsorção que o modelo de Freundlich. Os valores de R_L indicam que a adsorção dos íons Pb^{2+} , Ag^+ e Cd^{2+} é favorável.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Capes e Fapesp.

REFERÊNCIAS

- Salehizadeh, H.; Shojaosadati, S. A.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4231.
- Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Matos, J. D. S.; Anjos, D. S. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 50.
- Bosco, S. M. D.; Jimenez, R. S.; Vignado, C.; Fontana, J.; Geraldo, B.; Figueiredo, F. C. A.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; *Adsorption* **2006**, *12*, 133.
- Jimenez, R. S.; Bosco, S. M. D.; Carvalho, W. A.; *Quim Nova* **2004**, *27*, 734.
- Ferreira, J. M.; Da Silva, F. L. H.; Alsina, O. L. S.; Oliveira, L. S. C.; Cavalcanti, E. B.; Gomes, W. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1188.

6. Pagnanelli, F. I.; Espósito, A.; Toro, L.; Veg, L. F.; *Water Resour.* **2003**, *37*, 627.
7. Nourbakhsh, M. N.; Kiliçarslan, S.; Ilham, S.; Ozdag, H.; *Chem. Eng. J.* **2002**, *85*, 351.
8. Selatnia, A.; Boukazoul, A.; Kechid, N.; Bakhti, M. Z.; Chergui, A.; Kerchich, Y.; *Biochem. J.* **2004**, *19*, 27.
9. Bueno, C. I. C.; Carvalho, W. A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1911.
10. Karnitz Jr. O.; Gurgel, L. V. A.; Melo, J. C. P.; Botaro, V. R.; Melo, T. M. S.; Gil, R. P. F.; Gil L. F.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 1291.
11. Albertini, S.; Do Carmo, L. F.; Do Prado Filho, L. G.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2007**, *27*, 113.
12. Mulinari, D. R.; Da Silva, G. L. J. P.; Rodrigues, L. A.; Da Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 345.
13. Da Silva, M. L. C. P.; Da Silva, G. L. J. P.; Perez, E. A. C.; Tagliaferro, G. V.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **2001**, *50*, 83.
14. Rodrigues, L. A.; Da Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* 2008, *54*, 92.
15. Tagliaferro, G. V.; Da Silva, M. L. C. P.; Da Silva, G. L. J. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 250.
16. Peixoto, A. L. C.; Da Silva, G. L. J. P.; Da Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2006**, *52*, 249.
17. Veglio, F.; Esposito, A.; Reverberi, A. P.; *Process Biochem.* **2003**, *38*, 953.
18. Pereira, P. H. F.; Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2009**, *55*, 312.
19. Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; *Colloids Surf., A* **2009**, *334*, 191.
20. Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1206.
21. Pereira, P. H. F.; Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 11.
22. Wang, L.; Zhang, J.; Wang, A.; *Colloids Surf., A* **2008**, *322*, 47.
23. Nunes, L. M.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 799.
24. Farias, R. F.; Airoidi, C.; *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 277.
25. Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 1,35.
26. Inoue, Y.; Yamazaki, H.; Kimura, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2481.
27. Yi, Y.; Wang, Y. T.; Liu, H.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 425.
28. Sharma, Y. C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *64*, 68.
29. Lazarević, S.; Janković-Častvan, I.; Jovanović, D.; Milonjić, S.; Janačković, D.; Petrović, R.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, *37*, 47.
30. Marcus, Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 713.
31. Canet, L.; Ilpide, M.; Seta, P.; *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37*, 1851.
32. Miessler, G. L.; Tarr, D. A.; *Inorganic chemistry*, 3rd ed., Prentice Hall: Northfield, 2003.