

ADSORÇÃO DE ARSÊNIO(V) PELA QUITOSANA FERRO – III RETICULADA

Tathyane Fagundes, Amanda Wolff Ledra Bachmann, Heloisa Sonálio Overrath Tomaz e Clóvis Antonio Rodrigues*
Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas, Universidade do Vale do Itajaí, CP 360, 88302-202 Itajaí - SC, Brasil

Recebido em 21/3/07; aceito em 17/12/07; publicado na web em 31/7/08

ADSORPTION OF ARSENIC(V) BY CROSSLINKED IRON-III-CHITOSAN. The removal of As(V) by a crosslinked iron(III)-chitosan adsorbent was evaluated under various conditions. The adsorption capacity of CH-FeCL was around 54 mg/g of As(V). The kinetics of adsorption obeys a pseudo-first-order model with rate constants equal to 0.022, 0.028, and 0.033 min⁻¹ at 15, 25 and 35 °C respectively. Adsorption data were well described by the Langmuir model, although they could be modeled also by the Langmuir-Freundlich equation. The maximum adsorption capacity, calculated with the Langmuir model, was 127 mg g⁻¹ of As(V). The inhibition by competing anions is dependant on their kind and valence.

Keywords: crosslinked iron(III)-chitosan; arsenate; adsorption.

INTRODUÇÃO

Algumas atividades humanas podem favorecer a disponibilização do arsênio presente no solo.¹ A presença de arsênio em água foi relacionada a dermatites, câncer de pele, problemas neurológicos, hepatomegalia, problemas cardíacos, cânceres internos e intoxicações.² A Agência de Proteção Ambiental (EPA-US), dos Estados Unidos, baixou o limite regular de arsênio para água potável de 50 para 10 µg L⁻¹, sendo que a data limite para atingir tais níveis foi em janeiro de 2006. Como resultado desta nova norma, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos com o enfoque em novas tecnologias para a redução dos níveis de arsênio, tais como melhoria do sistema de coagulação, sistemas de membrana e novos adsorventes.³

O processo de adsorção em fase sólida é uma alternativa para a remoção de compostos de arsênio. Diversos materiais baseados na presença de ferro têm sido empregados como adsorvente, devido principalmente à necessidade de pouco pré-tratamento químico da solução e por apresentarem vantagens, principalmente devidas à formação do complexo Fe:As muito estável.⁴⁻¹¹

Além dos materiais contendo ferro, uma série de outros materiais também tem sido utilizada na adsorção de arsênio como, por exemplo, zeolitas,² pasta de cimento Portland,¹² oxisol,¹³ polímeros contendo zircônio (IV),¹⁴ cinzas,¹⁵ sub-produtos da atividade agrícola.¹⁶

Dentre estes materiais alternativos utilizados na adsorção de arsênio encontram-se a quitina e quitosana^{17,18} e quitosana impregnada com íons molibdato.^{19,20} Por outro lado, em estudos anteriores mostramos que complexos de quitosana com íons Fe³⁺, na forma insolúvel, apresentam grande capacidade de adsorção de oxianions como, por exemplo, fosfato^{21,22} e cromato.²³

Com base no que foi mencionado acima, o complexo de quitosana-ferro reticulado (QTS-FeR) foi utilizado como adsorvente de As(V). Foram avaliados os efeitos de vários parâmetros sobre a capacidade de adsorção de As(V), entre os quais a quantidade de ferro no polímero, o pH e a temperatura das soluções de As(V), efeito salino, concentração e tipo de sal. Também foram estudadas a cinética de adsorção e a capacidade máxima de adsorção através da aplicação de modelos matemáticos de adsorção.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação e caracterização do polímero QTS-FeR

Os complexos foram preparados com a quitosana da Purifarma com grau de desacetilação de 83% e massa molecular de 165.000. Todos os outros reagentes foram de procedências Vetec e utilizados sem purificação prévia.

Os complexos quitosana ferro(III)-reticulado (QTS-FeR) foram preparados e caracterizados de acordo com o descrito na literatura.²² Foram preparados 4 lotes de QTS-FeR com diferentes quantidades de ferro sendo denominados QTS-FeR(A), QTS-FeR(B), QTS-FeR(C) e QTS-FeR(D) contendo 32,4; 54,2; 80,6 e 111,3 mg g⁻¹ respectivamente.

Estudo de adsorção do As(V) (Métodos de banho)

Estudo das isotermas de adsorção

A adsorção do As(V) foi estudada através do método de banho, num sistema termostatizado, 25 ± 0,5 °C. Neste experimento foram utilizados 25 mg dos diferentes QTS-FeR em 20 mL de solução de arsenato de sódio com concentração de 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg L⁻¹, respectivamente, durante 60 min. O pH das soluções foi ajustado para valores entre 2,0-8,0, com NaOH ou HCl. Posteriormente o polímero foi removido por filtração e a concentração de As(V) foi determinada através pelo método de azul de molibdênio.⁵

Estudo da cinética

A cinética de adsorção foi realizada em sistema termostatizado, nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Foram utilizados 25 mg de polímero e 20 mL de solução com a concentração de As(V) (75 mg L⁻¹) sendo o pH ajustado em 4,0. O polímero e a solução ficaram em contato por uma variação de tempo entre 10-90 min. Após o tempo determinado para cada amostra, elas foram filtradas e analisadas pelo método de azul de molibdênio.⁵

Estudo do efeito salino

Foram realizados testes para estudar o efeito salino na adsorção de As(V) pela QTS-FeR; numa solução contendo 75 mg L⁻¹ de As(V)

*e-mail: crodrigues@univali.br

e pH 4,0 foram adicionados diferentes sais na concentração de 0,1 mol L⁻¹, durante 60 min. Os sais utilizados para o teste foram K₂SO₄, NaNO₃, NaCl, KI. Paralelamente, foram feitos experimentos com o NaCl variando sua concentração para 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,5 mol L⁻¹. Após 60 min, as amostras foram filtradas e analisadas pelo método de azul de molibdênio.⁵

Quantificação do As(V)

O As(V) foi quantificado através do método de azul de molibdênio, medindo-se a absorbância do complexo arsenomolibdato em 875 nm,⁵ utilizando o espectrofotômetro UV/vis Shimadzu 1601. A quantidade de As(V) adsorvido foi determinada pela diferença entre a quantidade adicionada e a quantidade encontrada após a remoção do polímero.

Modelo matemático da cinética de adsorção

Apesar de diversos modelos matemáticos que procuram explicar o processo de cinética de adsorção estarem disponíveis na literatura, optou-se pelo modelo de Lagergreen (pseudo-primeira ordem) utilizado por Zhang *et al.*⁸ para avaliar a velocidade de adsorção do As(V) em óxido de ferro contendo Ce(IV), Equação 1.

$$\text{Log}(q_c - q_t) = \text{Log} q_c - \frac{k_{ad} \cdot t}{2,303} \quad (1)$$

onde: q_c é a capacidade de adsorção no equilíbrio (após 90 min) (mg g⁻¹); q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg g⁻¹) e k_{ad} é a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹).

Isotermas de adsorção

As curvas que relacionam a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, numa determinada temperatura, chamadas isotermas de adsorção, foram utilizadas para a determinação da quantidade máxima de adsorção a constante de equilíbrio de adsorção.

No processo de adsorção normalmente são empregados os modelos de isoterma de Langmuir e Langmuir-Freundlich para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente. A escolha do modelo de isoterma, bem como o ajuste dos dados para determinação dos parâmetros foi realizada em função da equação que melhor produziu os dados experimentais, isto é, o menor desvio médio relativo e os parâmetros ajustado pelo método não linear.^{24,25}

A Equação de Langmuir é:

$$q = \frac{K_L C M}{(1 + K_L C)} \quad (2)$$

onde, q é a quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹), C é a concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg L⁻¹), K_L é a constante de Langmuir (L mg⁻¹), M é a quantidade máxima de adsorvida (mg g⁻¹).

A Equação de Langmuir-Freundlich é:

$$q = \frac{K_{LF} C^\beta M}{(1 + K_{LF} C^\beta)} \quad (3)$$

onde, β é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente, tem valor entre 0 e 1; K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich (L mg⁻¹) e os demais parâmetros correspondem ao modelo de Langmuir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da quantidade de ferro

Na Tabela 1 é mostrada a quantidade de As(V) adsorvido pelos polímeros preparados com diferentes quantidades de ferro. Neste estudo a concentração de As(V) foi mantida em 75 mg L⁻¹, tempo de agitação 60 min, quantidade de adsorvente 25 mg, volume da solução 20 mL e pH 4,0. Nestas condições é possível observar que a capacidade de adsorção aumenta com a quantidade de ferro presente no adsorvente. A escolha do íon Fe³⁺ está relacionada com o princípio de acidez e basicidade de Pearson, isto é, ácidos duros como o Fe³⁺, têm grande afinidade por bases duras, como é o caso do As(V).²⁶ A quantidade de As(V) adsorvida pela QTS-FeR é superior à relatada para outros adsorventes contendo ferro como, por exemplo, resíduos de indústria de processamento de suco de laranja,⁹ óxidos de ferro contendo Ce(V).⁸

Tabela 1. Efeito da quantidade de ferro na QTS-FeR sobre a quantidade adsorvida de As(V). Solução com pH 4,0

QTS-FeR	Fe (mg g ⁻¹)	As(V) mg g ⁻¹
A	32,4	42,3
B	54,2	51,1
C	80,6	55,6
D	111,3	59,4

O processo de adsorção de As(V) por adsorventes contendo ferro está baseado na formação do complexo entre o Fe(III) e o As(V), segundo mostrado na Figura 1. Este esquema é uma simplificação uma vez que o As(V) pode coordenar-se ao íon Fe³⁺ na forma monodentado e mononuclear, bidentado e mononuclear ou bidentado e binuclear pelo mecanismo de formação de complexo de esfera interna.^{5,6,9}

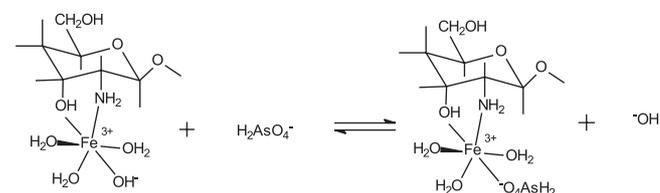


Figura 1. Provável interação entre o As(V) e o adsorvente QTS-FeR

Com base nestes resultados, os estudos sobre o efeito do pH, temperatura, capacidade de adsorção e efeito salino foram conduzidos utilizando o adsorvente contendo 80,6 mg de ferro por grama de polímero (QTS-FeR (C)).

Efeito do pH

Os estudos envolvendo diferentes pHs estão relacionados principalmente com o ácido arsênico. Ele possui três constantes de dissociação que podem interferir no processo de adsorção. Portanto, o estudo da variação do pH foi realizado com o objetivo de encontrar o pH ótimo de adsorção do As(V).²⁷



A influencia do pH foi estudada nos pHs 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0, utilizando para o ajuste das soluções HCl e NaOH.

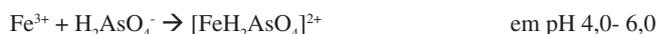
A Tabela 2 mostra o efeito do pH da solução sobre a capacidade de adsorção de As(V). A concentração inicial de As(V) foi de 75 mg L⁻¹, tempo de agitação de 60 min, temperatura de 25 °C e 25 mg de adsorvente. Como podemos observar, o pH tem grande efeito sobre a quantidade de As(V) adsorvido. Na faixa de pH entre 4,0–8,0 a capacidade praticamente permanece constante, entretanto, quando o pH está próximo a 2,0 a capacidade diminui significativamente.

Tabela 2. Efeito do pH sobre a quantidade adsorvida de As(V) pela QTS-FeR(C)

pH	As(V) mg g ⁻¹
2	22,3
4	55,2
6	54,49
8	53,24

A explicação para este comportamento está relacionada com a distribuição das espécies do Arsênio (V) em meio aquoso, à medida que diminui o pH da solução aumenta a quantidade de H₃AsO₄ e diminui a quantidade de H₂AsO₄⁻, que está presente nesta forma preferencialmente entre pH 4,0 – 6,0, para ser adsorvido deve estar nas formas carregadas negativamente. À medida que o pH aumenta, acima de 7,0, a espécie principal é HAsO₄²⁻, que também é adsorvida pelo ferro.⁹

Os equilíbrios responsáveis pela adsorção do As(V) no adsorvente podem ser representados pelas Equações:



Estes resultados mostram que este adsorvente pode ser empregado em condições que variam entre levemente ácidas a levemente básicas sem perda da eficiência, diferente do adsorvente POW no qual a faixa ótima situa-se entre 2,0 e 5,0.⁹ Comportamento semelhante foi relatado por Fagundes *et al.*,²¹ para a adsorção de HPO₄²⁻ pela QTS-FeR, mostrando um comportamento similar entre os oxiácidos.

Efeito da temperatura

O estudo do processo de adsorção em diferentes temperaturas teve como objetivo a obtenção de informações para calcular os parâmetros termodinâmicos da adsorção.

A Figura 2 mostra o efeito da temperatura sobre o processo de adsorção do As(V). Como pode ser observado, não existe diferença significativa da capacidade de adsorção, após 90 min, em função da temperatura. A quantidade de As(V) adsorvida pela QTS-FeR(C) ficou em torno de 59 mg g⁻¹.

Cinética de adsorção

O processo cinético de adsorção foi realizado com o objetivo de verificar a velocidade com que o polímero QTS-FeR adsorve o As(V). Este estudo é essencial para empregar este adsorvente na purificação de amostras ambientais.

A adsorção de arsênio pela QTS-FeR(C) é dependente do tempo de contato. A Figura 3 mostra o efeito do tempo de contato sobre a concentração de As(V) na solução e no adsorvente. De acordo com os dados, ocorre uma diminuição muito grande da concentração de As(V) na solução após 20 min de contato (redução de 94%).

Este resultado mostrou que a QTS-FeR é muito mais efetiva quan-

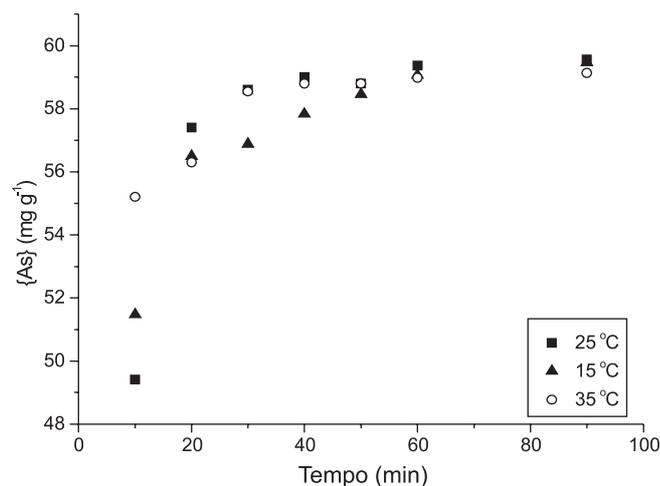


Figura 2. Efeito da temperatura sobre o processo de adsorção do As(V) pela QTS-FeR (C). Concentração de As(V) 75 mg L⁻¹, tempo de agitação 60 min, quantidade de adsorvente 25 mg, volume da solução 20 mL e pH 4,0

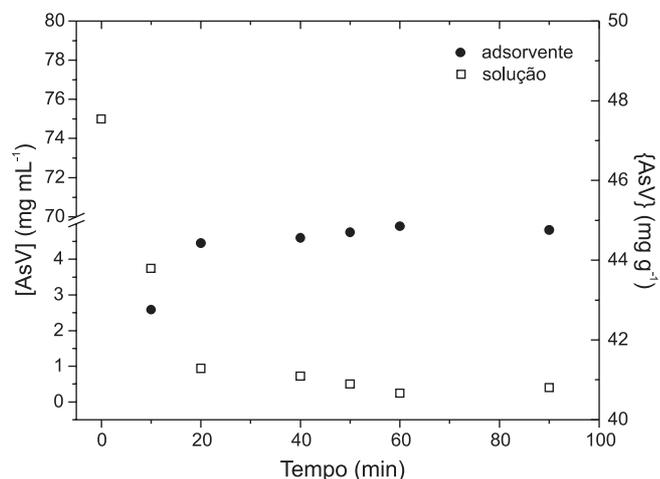


Figura 3. Efeito do tempo de contato entre a solução de As(V) e a QTS-FeR(C) sobre a concentração de As(V) na solução [As(V)] e no adsorvente {As(V)}. As outras condições experimentais são as mesmas descritas na Figura 2

do comparada com a pasta de cimento Portland endurecido que, na dose 15 g L⁻¹ de adsorvente e 0,2 mg L⁻¹ de As(V), conseguiu remover apenas 70% do As(V) inicial.¹² A redução na concentração de As(V), também foi maior quando comparadas com a quitina e quitosana, que nas concentrações de adsorvente de 5 e 25 g L⁻¹, foram de 30 e 60%, para os dois adsorventes respectivamente, sendo que o tempo de contato entre os adsorventes e o As(V) foi de 10 dias.¹⁷

Modelo matemático da cinética de adsorção

Na Figura 4 é mostrado um gráfico referente à aplicação do modelo de cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergreen. Na Tabela 3 são mostrados as constantes de velocidade de adsorção e o coeficiente de correlação. A constante de velocidade de adsorção, segundo o modelo aplicado, teve uma pequena diminuição na faixa de temperatura estudada, considerando que os coeficientes encontrados neste trabalho não estão muito próximos da unidade. Os valores de k estão acima daqueles relatados por Zhang *et al.*,⁸ 1,84 × 10⁻³ min⁻¹ (r = 0,98), em estudos utilizando Ce(IV) incorporado em óxido de ferro como adsorvente.⁸

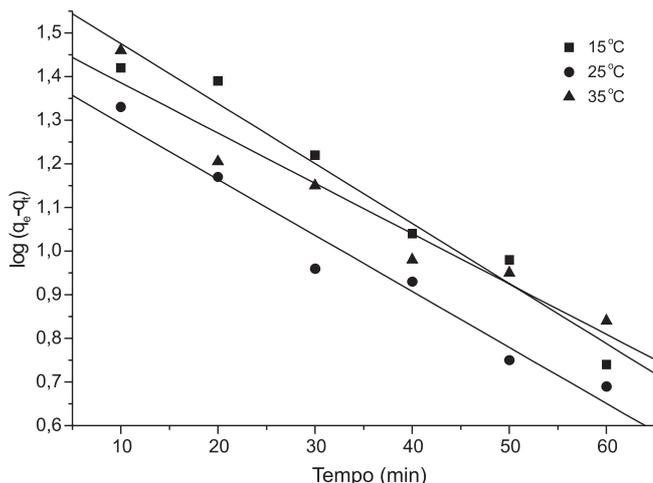


Figura 4. Gráfico da Equação de Lagergreen para a adsorção de As(V) pela QTS-FeR (C) em diferentes temperaturas. As outras condições experimentais são as mesmas descritas na Figura 2

Tabela 3. Constante de velocidade para a adsorção de As(V) pela QTS-FeR(C) em diferentes temperaturas, segundo o modelo de Lagergreen

Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)	R ²
15	0,032	0,982
25	0,028	0,983
35	0,025	0,969

Isotermas de adsorção

Na Figura 5 são mostradas as isotermas de adsorção do As(V) em função do pH da solução. Fica nítido, nesta figura, que o processo de adsorção em pH > 4,0 é favorecido, uma vez que a concentração de As(V) na solução diminui e, conseqüentemente, aumenta a concentração no adsorvente. As curvas entre os pontos foram geradas a partir do modelo de adsorção de Langmuir (Equação 2).

Na Figura 6 são mostradas as isotermas de adsorção bem como a

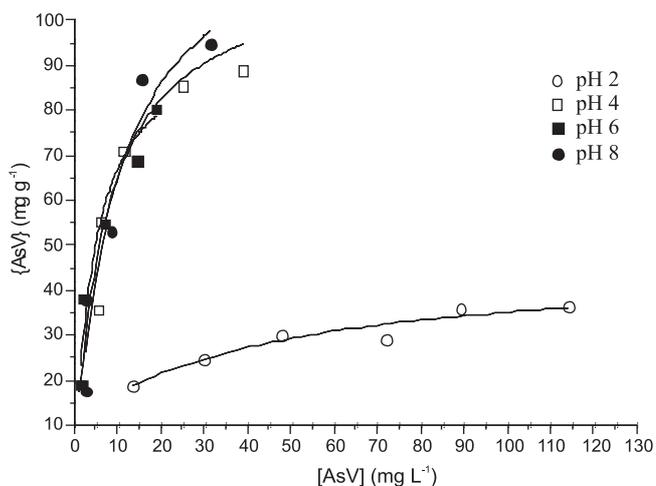


Figura 5. Isotermas de adsorção do As(V) pela QTS-FeR (C). As curvas representam o tratamento matemático segundo o modelo de Langmuir em diferentes pH; {As(V)} e [As(V)] concentração do As(V) no sólido e na solução, respectivamente; tempo de contato 60 min; quantidade de adsorvente 25 mg; temperatura 25 °C

curva gerada após a aplicação dos modelos matemáticos das isotermas de Langmuir-Freundlich (Equação 3).

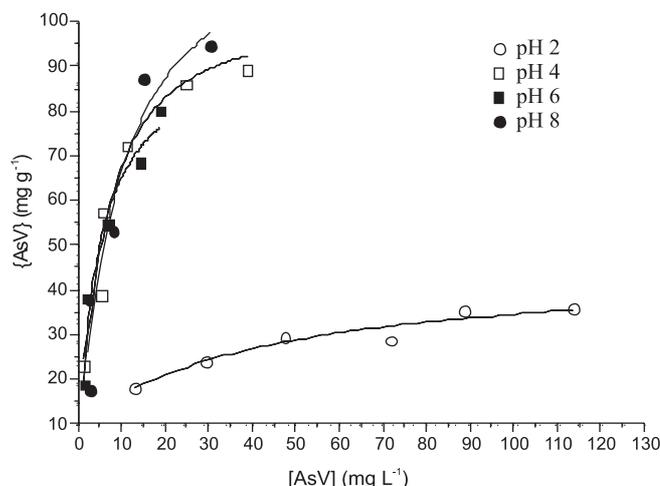


Figura 6. Isotermas de adsorção do As(V) pela QTS-FeR (C). As curvas representam o tratamento matemático segundo o modelo de Langmuir-Freundlich em diferentes pH; {As(V)} e [As(V)] concentração do As(V) no sólido e na solução, respectivamente; tempo de contato 60 min; quantidade de adsorvente 25 mg; temperatura 25 °C

Os resultados dos parâmetros de adsorção para a QTS-FeR empregada no estudo estão listados na Tabela 4; os coeficientes de correlação estão muito próximos uns dos outros.

Tabela 4. Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir-Freundlich e Langmuir para a adsorção do As(V) pelo QTS-FeR(C)

pH	Langmuir			Langmuir-Freundlich			
	K (L mg ⁻¹)	M (mg g ⁻¹)	r	K (L mg ⁻¹)	M (mg g ⁻¹)	β	r
2	0,031	34,1	0,953	0,028	33,1	1,0	0,954
4	0,14	110,8	0,969	0,042	110,8	1,0	0,960
6	0,31	83,2	0,964	0,318	74,30	1,2	0,965
8	0,10	127,6	0,957	0,10	124,1	1,0	0,956

Outra observação importante é a proximidade dos valores da capacidade de adsorção quando comparamos os dois modelos matemáticos empregados. Quando o parâmetro β (Equação 3) aproxima-se da unidade, o comportamento de adsorção segue o modelo de Langmuir, que admite um único sítio de adsorção. Este comportamento mostra o processo de adsorção num único sítio de adsorção ativo, que neste caso é o íon Fe³⁺.

Os valores da quantidade máxima adsorvida, encontrados neste trabalho, estão bem acima daqueles observados para o hidróxido de ferro granulado (5,0 mg g⁻¹)²⁸ ou óxido de Ce(IV) contendo ferro (70,4 mg g⁻¹) segundo o modelo de Langmuir;⁸ também estão bem acima dos valores relatados por Kundu *et al.*,¹² para a pasta de cimento Portland (3,98 mg g⁻¹). Os valores da quantidade de arsênio adsorvida estão muito próximos dos valores encontrados para o subproduto da indústria de suco contendo íons ferro (126,0 mg g⁻¹)⁹. Bradruzzaman *et al.*⁴ relataram uma capacidade de adsorção de 4,4 mg g⁻¹ para o hidróxido de ferro granular aplicando o modelo de Freundlich e 18 dias de agitação. Os valores da quantidade máxima adsorvida de As(V) para QTS-FeR são maiores que a maioria dos adsorventes; no caso do subproduto da indústria de suco os valores são praticamente os mesmos. Entretanto, as vantagens da QTS-FeR em relação ao anterior estão nas etapas de preparação do adsorvente.

Efeito de outros íons

A presença de outros ânions na solução pode provocar uma competição pelo sítio de adsorção Fe^{3+} . Na Tabela 5 são mostrados os valores da capacidade de adsorção de As(V) em soluções contendo outros sais. Como é possível observar, ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção na presença de sal. Quando se analisa em termos de concentração de NaCl ocorre uma redução que varia de 12,7-45,5% na adsorção de As(V), dependendo da concentração de sal, quando comparada com a adsorção na ausência de NaCl, sendo que a redução máxima ocorreu quando a razão $\text{Cl}^-/\text{As(V)}$ foi de 250.

Tabela 5. Efeito do sal, adicionado à solução, sobre a capacidade de adsorção de As(V) pela QTS-FeR(C)

Sais	{As(V)} (mg g ⁻¹)
NaCl 0,01 M	48,112
0,025 M	42,02
0,05 M	37,184
0,1M	29,96
K ₂ SO ₄ 0,1M	12,76
KI 0,1 M	24,97
NaNO ₃ 0,1 M	28,04

A mesma ordem de efeito salino foi observada no estudo de adsorção de fosfato pela QTS-FeR, entretanto o efeito no presente estudo é menos pronunciado.²²

A presença de outros íons, na razão ânion/As(V) de 250, também provocou uma redução na capacidade de adsorção. No caso do SO_4^{2-} a redução na adsorção foi de aproximadamente 82% quando comparada com a ausência de ânion. Este mesmo efeito foi observado para a adsorção de HPO_4^{2-} pela QTS-FeR, entretanto, no caso do As(V) o efeito salino é menos pronunciado.²² O comportamento observado neste trabalho foi diferente do relatado para a sílica funcionalizada com Fe^{3+} , no qual a presença de cloreto, sulfato e nitrato não provocou redução significativa na adsorção de As(V).²⁹

Segundo Cumbal e Sengupta,³⁰ as interações entre o ferro imobilizado na superfície de polímeros e o As(V) e As(III) em solução ocorrem através do mecanismo de formação do complexo de esfera interna. Por outro lado, a interação entre os outros íons presentes na solução ocorre através de mecanismo de esfera externa, geralmente através de interações eletrostática. Como as interações por esfera-interna são fracas, a diminuição da quantidade de As(V) adsorvida pode estar relacionada com a quantidade dos outros íons presentes.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitem concluir que a adsorção de As(V) é dependente da concentração de ferro presente no QTS-FeR, onde quanto maior a concentração de ferro maior a quantidade de arsênio adsorvido. Na faixa de pH entre 4,0-8,0 a capacidade praticamente permanece constante. A adsorção de arsênio pela QTS-FeR é dependente do tempo de contato, ocorre uma diminuição muito grande da concentração de As(V) na solução após 20 min de contato (redução de 94% da concentração inicial) mostrando uma

cinética de adsorção muito rápida. A presença de outros ânions na solução pode provocar uma competição pelo sítio de adsorção Fe^{3+} , diminuindo a quantidade de As(V) adsorvido.

AGRADECIMENTOS

À ProPPEC/UNIVALI pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

- Lien, H. L.; Wilkin, R. T.; *Chemosphere* **2005**, *59*, 377.
- Shevade, S.; Ford, R. G.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3197.
- Impelliteri, C. A.; *Water Res.* **2003**, *38*, 1207.
- Bradruzzaman, M.; Westerhoff, P.; Knappe, D. R. U.; *Water Res.* **2004**, *38*, 4002.
- Lenoble, V.; Deluchat, V.; Serpaud, B.; Bollinger, J. C.; *Talanta* **2003**, *61*, 267.
- Cumbal, L.; Sengupta, A. K.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6508.
- Sperlich, A.; Werner, A.; Genz, A.; Amy, G.; Worch, E.; Jekel, M.; *Water Res.* **2005**, *39*, 1190.
- Zhang, Y.; Yang, M.; Huang, X.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 945.
- Ghimire, K. N.; Inove, K.; Yamaguchi, H.; Makino, K.; Miyajima, T.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4945.
- Gu, Z.; Deng, B.; *Environ. Eng. Sci.* **2007**, *24*, 113.
- Lakshmipathiraj, P.; Narasimhan, B. R. V.; Prabhakar, S.; Rajub, B.; *Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 317.
- Kundu, S.; Kavalakatt, S. S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Mandal, M.; Pal, T.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3780.
- Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; *Water Res.* **2004**, *38*, 2087.
- Yuchi, A.; Ogiso, A.; Muranaka, S.; Niwa, T.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *494*, 81.
- Genc-Fuhrman, H.; Bregnhøj, H.; McConchie, D.; *Water Res.* **2005**, *39*, 2944.
- Wartelle, L. H.; Marshall, W. E.; *J. Environ. Manag.* **2006**, *78*, 157.
- Kartal, S. N.; Imamura, Y.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 389.
- Gerente, C.; McKay, G.; Andres, Y.; Cloire, P.; *Adsorption* **2005**, *11*, 859.
- Dambies, L.; Guibal, E.; Roze, A.; *Colloids Surf., A* **2000**, *170*, 19.
- Dambies, L.; Vincent, T.; Guibal, E.; *Water Res.* **2002**, *36*, 3699.
- Fagundes, T.; Coelho, E. C.; Santos, K. F.; Rodrigues, C. A.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2002**, *25*, 1085.
- Fagundes, T.; Bernardi, E. L.; Rodrigues, C. A.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2001**, *24*, 1189.
- Fagundes, T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Vale do Itajaí, Brasil, 2006.
- Alleoni, L. R.; Camargo, O. A. ; Casagrande, J. S.; *Sci. Agric.* **1998**, *55*, 379.
- Klug, M.; Sanches, M. N. M.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 410.
- Huheey, J. E.; *Química Inorgânica*, Harla: México, 1981.
- Mohan, D.; Pittman Jr., C. U.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1.
- Yokoy, T.; Tatsumi, T.; Yoschitake, H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 451.
- Zhang, Y.; Yang, M.; Huang, X.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 945.
- Cumbal, L.; Sengupta A. K.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6508.