

COMPÓSITOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM HIDROTALCITAS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ANIÔNICOS EM ÁGUA

Leandro da Conceição e Sibe B. C. Pergher*

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS, Brasil

Celso C. Moro

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 01540-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Luiz C. A. Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 16/1/06; aceito em 9/1/07; publicado na web em 24/7/07

MAGNETIC COMPOSITES BASED ON HYDROTALCITES FOR REMOVAL OF ANIONIC CONTAMINANTS IN WATER. In this work the adsorption features of hydrotalcites (Al, Mg- CO₃) and the magnetic properties of iron oxides have been combined in a composite to produce a magnetic adsorbent. These magnetic composites can be used as adsorbents for anionic contaminants in water and subsequently removed from the medium by a simple magnetic process. The magnetic hydrotalcites were characterized by XRD, magnetization measurements, N₂ adsorption isotherms and Mössbauer spectroscopy. These magnetic adsorbents show remarkable adsorption capacity for anionic contaminants in water.

Keywords: HDL/iron oxide composite; magnetic adsorbents; anionic contaminants.

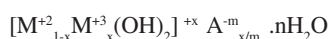
INTRODUÇÃO

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares com elevada capacidade de troca aniônica, sendo muito utilizadas como adsorventes de contaminantes¹⁻⁵. A aplicação de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos⁶⁻⁸. Compósitos magnéticos podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, podem ser separados por um simples processo magnético. Nosso grupo vem desenvolvendo compósitos magnéticos com elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, tais como argilas/óxido de ferro, carvão ativado/óxido de ferro⁹ e mais recentemente zeólitas/óxido de ferro¹⁰.

Neste trabalho, as propriedades de adsorção da hidrotalcita foram combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir adsorventes magnéticos. Estes adsorventes apresentam a vantagem de serem facilmente removidos do meio, após a adsorção dos contaminantes, por um simples processo de separação magnética. Os materiais preparados foram testados na remoção do corante aniônico vermelho reativo e de ânions cromato.

Hidróxido duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintéticos foram preparados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht⁶, pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Apesar de não serem abundantes na natureza, a síntese dos hidróxidos duplos lamelares em laboratórios é extremamente fácil. Estes compostos são representados pela seguinte fórmula geral^{11,12} (Tabela 1):



*e-mail: pergher@uricer.com.br

Tabela 1. Minerais naturais e sua composição

Cátions		Ânions	Nome do Mineral	
M ^{II}	M ^{III}	N ⁿ	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	CO ₃ ⁻²	Hidrotalcita	Manasita
Mg	Al	OH ⁻	Meixnerita	-
Mg	Cr	CO ₃ ⁻²	Stichita	Barbetonita
Mg	Fe	CO ₃ ⁻²	Pirourita	Sjogrenita
Mg	Fe	Cl ⁻	Iowaita	-
Mg	Mn	CO ₃ ⁻²	Desautelsita	-
Mg, Fe	Al	Cl ⁻	Cloromagalumita	-
Ni	Al	CO ₃ ⁻²	Eardliyita	Takovita
Ni	Fe	CO ₃ ⁻²	Reevesita	honesita

onde: M⁺² representa um cátion metálico divalente; M⁺³, um cátion trivalente; A^{-m}, um ânion intercalado com carga m; x, a razão entre os cátions di e trivalentes; n, o número de mols de água

Para melhor compreender a estrutura dos HDLs, podemos, interpretá-la como derivada da brucita (Mg(OH)₂), onde os íons Mg²⁺ são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio, como representado na Figura 1. Quando alguns íons Mg²⁺ são isomorficamente substituídos por íons trivalentes (por exemplo Al³⁺), uma carga residual positiva é gerada na lamela. Esta carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura da hidrotalcita¹¹ (Figura 2).

Vários compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar esta região interlamelar. A estrutura formada pelo compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região intermolecular, é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares¹³.

Uma grande quantidade de HDLs naturais e sintéticos conten-

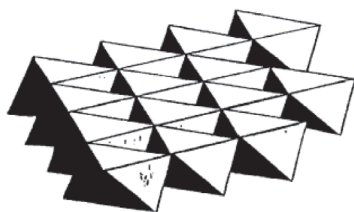


Figura 1. Estrutura esquemática da brucita ($Mg(OH)_2$)

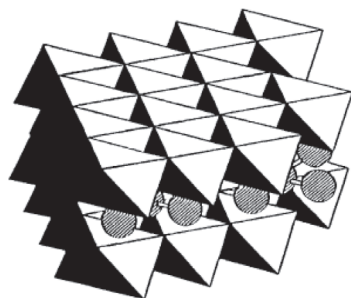


Figura 2. Esquema tridimensional da estrutura das argilas aniônicas

do cátions metálicos vem sendo estudados; os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Várias combinações de cátions di e trivalentes foram utilizadas para a síntese de HDLs, por diferentes autores¹³ variando também os métodos de síntese. Os cátions metálicos utilizados para estas sínteses de HDLs devem possuir coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 – 0,74 Å, para que ocorra a formação da estrutura.

A Tabela 2 apresenta várias combinações que já foram estudadas e produziram hidróxidos duplos lamelares.

Tabela 2. Combinações de cátions divalentes com trivalentes na formação de HDLs

Cátions Trivalentes	Divalentes								
	Mg	Ni	Zi	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X							
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc	X								
Ga						X			
Ti**					X				

*monovalente, **tetraivalente.

A cristalinidade do material depende muito da razão entre os cátions di e trivalentes (M^{+2}/M^{+3}) que pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde na fórmula geral de $0,14 < x < 0,5$. Esta razão (M^{+2}/M^{+3}) está diretamente relacionada com a densidade de carga na lamela do HDL e, conseqüentemente, com as propriedades de troca iônica. A redução nesta razão (ou aumento da densidade de carga) dificulta a cinética do processo de troca e o aumento da razão diminui a capacidade total de troca aniônica do material¹³.

Existem diferentes espécies aniônicas que podem compensar a carga positiva da lamela. O carbonato é muito utilizado, pois o uso de outros ânions acaba também contaminado com CO_2 presente nas soluções aquosas⁶. Algumas espécies aniônicas são relatadas na literatura e podem ser inorgânicas ou orgânicas^{14,15}: haletos (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻); oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}); ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$); polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$) e

ânions orgânicos (alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas).

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações dependendo de suas propriedades (composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas). Entre as aplicações mais exploradas pode-se citar o uso como catalisadores heterogêneos¹⁶⁻¹⁸, adsorventes²⁻¹⁹, trocadores aniônicos¹⁹ e em aplicações farmacêuticas²²⁻²⁴.

A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Entretanto, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar e análises levando em consideração somente à densidade de carga não podem ser aplicadas.

A remoção de ânions de uma solução por HDLs usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Em alguns casos o processo de adsorção é pouco satisfatório, especialmente para ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Alguns exemplos do processo de remoção através da troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI) e remoção de fosfatos^{25,26}.

PARTE EXPERIMENTAL

A hidrotalcita empregada foi sintetizada pelo procedimento de co-precipitação com pH variável, utilizando as soluções de cátions: $Mg(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ (razão Mg/Al de 3:1) e a solução de ânions de Na_2CO_3 ²⁵.

Os compósitos foram preparados através de uma suspensão de hidrotalcita (0,5 g) em 400 mL de uma solução de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,5 g) e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1,2 g) a 70 °C. Uma solução de NaOH (30 mL, 5 mol/L) foi adicionada lentamente para que ocorresse a precipitação do óxido de ferro. Da mesma forma, o óxido de ferro pode ser sintetizado independentemente. A quantidade de hidrotalcita utilizada foi ajustada para se obter uma razão em massa de HDL:óxido de ferro de 1:1. Os materiais obtidos foram secos a 70 °C por 18 h.

Os materiais preparados, bem como a hidrotalcita de partida, foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difratometria de raios-X, análise textural por adsorção de N_2 , espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um Diffratômetro modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu – $k\alpha$ ($\lambda = 1,54$ Å).

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas com uma fonte de $^{57}Co/Rh$ na temperatura do N_2 líquido e calibrado com α -Fe.

As medidas de magnetização foram realizadas com um magnetômetro portátil com um campo fixo de 0,3 T.

A caracterização textural dos materiais foi feita utilizando um Autosorb-1 da Quantachrome.

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um MEV SSZ 550 Shimadzu. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro.

As isotermas de adsorção foram obtidas em um sistema de batelada com 10 mg dos compósitos em 10 mL de soluções padrões de um corante aniônico (vermelho reativo) e de dicromato (50, 100, 250, 500 e 1000 mg/L). Todas as soluções foram mantidas por 24 h a 28 ± 2 °C com um banho de temperatura controlada e

pH ajustado com HCl diluído e/ou NaOH diluído (pH = 4, 7 e 9). As concentrações do corante ($\lambda = 540$ nm) ou do cromato ($\lambda = 370$ nm) foram determinadas em um espectrômetro de UV-visível (Perkinelmer Lambda EZ 150).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

Os compositos foram preparados pela precipitação do hidróxido ou óxido de ferro na superfície da hidrotalcita. Após o preparo, os compositos mostraram propriedades magnéticas quando testados com um ímã de 0,3 T, mostrando que todo o material é completamente atraído pelo ímã (Figura 3).



Figura 3. Fotografias do processo de atração do composto HDL: óxido de ferro

A análise de difração de raios-X da hidrotalcita e do composto (Figura 4) mostram um difratograma típico de Al, Mg – hidrotalcita, depois da incorporação do óxido de ferro somente a fase óxido é observada. A Tabela 3 compara os resultados obtidos neste trabalho com os obtidos na literatura²⁶. Comprova-se que a fase sintetizada é uma hidrotalcita de alta cristalinidade; ainda pode-se concluir, pela intensidade e largura dos picos, que o material se apresenta bem organizado e com empilhamento das lamelas. Observam-se alguns sinais de baixa intensidade que podem ser devidos à presença de óxidos formados.

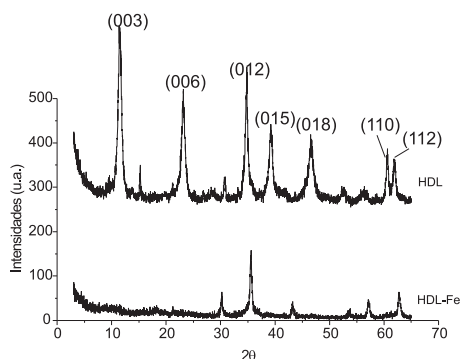


Figura 4. Difratograma de raios-X da hidrotalcita de partida (HDL) e do composto (HDL-Fe)

Tabela 3. Espaçamentos interlamelares para a hidrotalcita

Dados obtidos da Figura 3			Dados da literatura ²⁵		
2θ	d(nm)	I/I ₀	2θ	(hkl)	I/I ₀
11,47	0,770	100	11,51	(003)	0,769
23,27	0,382	66	22,92	(006)	0,388
34,74	0,258	78	34,77	(012)	0,258
39,19	0,229	46	39,16	(015)	0,230
46,44	0,195	41	46,32	(018)	0,196
52,29	0,175	13	52,27	-	0,175
56,46	0,163	12	55,70	-	0,165
60,59	0,153	33	60,51	(110)	0,153
61,82	0,150	33	61,85	(113)	0,150

Após a incorporação do óxido de ferro, observa-se somente a fase óxido, provavelmente devido ao alto conteúdo de óxido incorporado. Uma hipótese do que pode estar acontecendo é que, como para a análise realizada foi utilizado um ânodo de Cu e filtro de Ni, o ferro da superfície da hidrotalcita estaria absorvendo uma grande quantidade dos raios-X, difratando somente poucos raios correspondentes ao óxido do ferro. Desta forma, não estaríamos observando os picos característicos da hidrotalcita original. Para evitar o problema, este tipo de análise deve ser realizado usando raios X provenientes de um ânodo de Co, onde a absorção de raios X pelo Fe seria bem menor. Não podemos ainda descartar a possibilidade de que no processo de incorporação de Fe estivesse ocorrendo uma destruição parcial da estrutura da hidrotalcita.

Através das isotermas de adsorção de nitrogênio calcularam-se as áreas superficiais BET. Os materiais apresentaram áreas BET de 106,1 e 46,4 m²/g para o HDL e HDL:óxido de ferro, respectivamente. Observa-se um decréscimo de área no composto magnético quando comparado com a hidrotalcita. A principal razão para esta redução de área é o fato da hidrotalcita magnética possuir óxido de ferro, que tem uma área superficial muito menor quando comparada à hidrotalcita.

O espectro de Mössbauer, que auxilia na identificação das fases de ferro no composto, está representado na Figura 5 e para o composto HDL-Fe apresenta sinais típicos de fases de ferro do tipo oxi-hidróxido (por exemplo, goethita). Uma análise qualitativa do espectro sugere que o material formado é de baixa cristalinidade e formado por uma mistura de óxidos de ferro, sendo que o espectro mostra claramente a presença da fase magnética, magnetita (Fe₃O₄), o que está de acordo com os resultados de difração de raios-X. Os dupletos centrais estão provavelmente relacionados ao superparamagnetismo apresentado por materiais com pequenos tamanhos de partícula. Para a obtenção de mais informações deverão ser realizadas medidas Mössbauer a temperatura do nitrogênio líquido, para eliminação do superparamagnetismo.

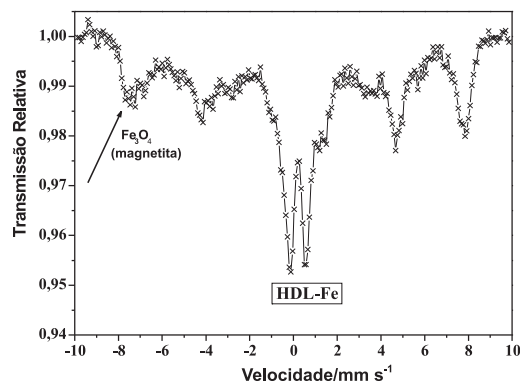


Figura 5. Espectro de Mössbauer para o composto HDL:óxido de ferro

As micrografias de MEV (microscopia eletrônica de varredura) do composto magnético HDL-Fe e da pura hidrotalcita HDL são apresentadas na Figura 6. A Figura 6a mostra uma visão geral do composto, onde se observa o óxido de ferro (forma esponjosa, parecendo couve-flor) depositado na superfície da hidrotalcita, confirmando a presença do ferro na superfície. A Figura 6b mostra detalhes da hidrotalcita pura.

Os resultados de espectroscopia infravermelha são apresentados na Figura 7. A banda de adsorção a ~3500 cm⁻¹, presente na hidrotalcita, é atribuída às vibrações de estiramento da ligação H-O dos grupos OH na camada de hidróxidos tipo brucita²⁶. A presença de um ombro a 3000 cm⁻¹ é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercâmara²⁷; uma banda de vi-

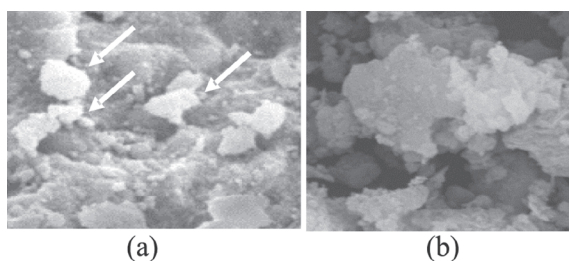


Figura 6. Micrografias do compósito HDL-Fe(a) e da hidrotalcita pura HDL (b)

bração da água aparece em 1600 cm^{-1} e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e das quantidades de água interlamelar.

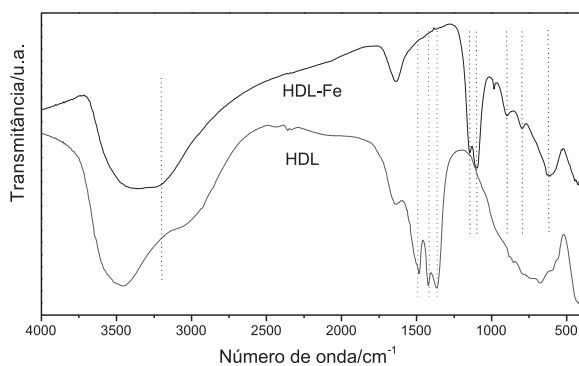


Figura 7. Espectro de infravermelho das amostras de HDL-Fe e HDL

As principais bandas de absorção de ânions foram observadas entre 1300 e 1800 cm^{-1} . O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por uma simetria planar D_{3h} , com três bandas de absorções ativas no IV, como no caso do ânion carbonato livre. Na maior parte dos compostos do tipo hidrotalcita as três bandas foram observadas a: $1350\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), $850\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) e $670\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). A presença de um ombro em torno de 1400 cm^{-1} ou de uma banda dupla na região de $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ tem sido atribuída à redução da simetria do carbonato (sítio de simetria C_{2v}) e à desordem natural no espaço interlamelar²⁶. Miyata e colaboradores²⁷ explicaram o abaixamento da simetria pela existência de dois tipos de coordenação do ânion carbonato no espaço interlamelar: complexo monodentado ou bidentado. No compósito HDL-Fe observa-se um deslocamento das bandas que pode ser atribuído a uma perturbação do ânion carbonato com o óxido de ferro.

Adsorção do corante vermelho reativo

Experimentos de adsorção do corante vermelho reativo em fase aquosa foram realizados em diferentes pHs (Figura 8). Em pH igual a 4, a hidrotalcita pura mostrou ser melhor adsorvente que o compósito. O principal motivo desta redução na capacidade de adsorção na hidrotalcita magnética é devida à presença de óxido de ferro, que tem uma menor capacidade de adsorção quando comparada com a da hidrotalcita (experimentos de adsorção conduzidos somente com o óxido de ferro mostraram baixa capacidade de adsorção). Em pH igual a 7, o compósito mostrou ser tão bom adsorvente quanto a hidrotalcita pura. Em pH igual a 9, o compósito mostrou ser melhor adsorvente que a hidrotalcita pura. Em trabalhos anteriores foi demonstrado¹⁰ que um compósito de zeólita:óxido de ferro é estável a pHs altos (pH = 11); isto indica que o óxido de ferro é estável nos pHs estudados. Em pH igual a 9 a capacidade de adsorção decresce, provavelmente devido à hidrotalcita. Outro fator que pode influenciar é que em pH igual a 9 o meio possui uma

maior concentração de $[\text{OH}^-]$, que pode participar no processo de troca aniônica decrescendo, desta forma, a adsorção do corante aniônico.

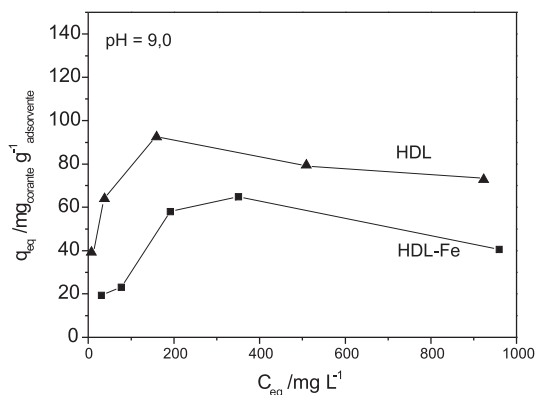
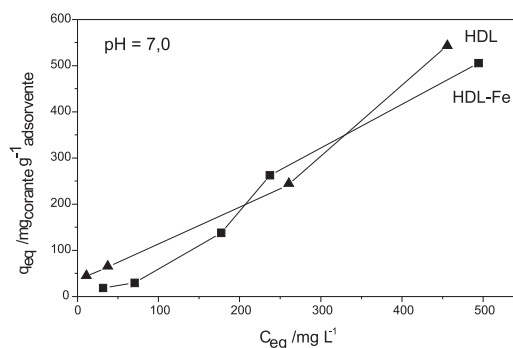
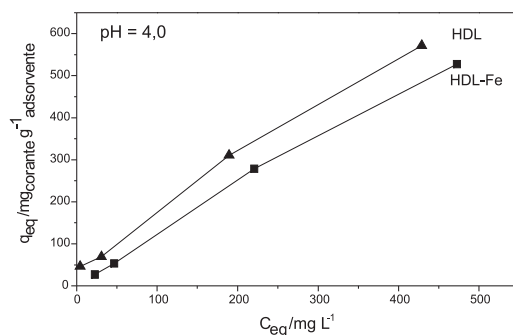
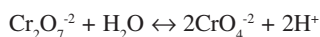


Figura 8. Isotermas de adsorção do corante aniônico em diferentes pHs

Adsorção do cromato

Foram realizados experimentos empregando soluções de íons dicromato. O íon dicromato em solução está em equilíbrio com o íon cromato, como representado abaixo:



O íon dicromato é laranja, enquanto que o íon cromato é amarelo. Os experimentos foram realizados em diferentes pHs, ácido, neutro e básico. Os resultados estão ilustrados na Figura 9. A concentração de cromato foi medida por absorção UV-visível no comprimento de onda de 370 nm . Isso significa que o íon dicromato não foi medido.

Em pH = 4, observa-se que o compósito adsorve maiores quantidades que a hidrotalcita pura, mesmo sendo constituído de 50% de óxido de ferro e 50% de fase hidrotalcita. A diminuição da concentração de íons cromato também ocorre devido ao aumento da concentração de H^+ , pois o equilíbrio se desloca para o íon dicromato (esquerda).

Em pH = 7 podemos dizer que teremos uma mistura de íons dicromato e cromato e ambos são suscetíveis a serem adsorvidos pelo compósito e pela hidrotalcita. Talvez haja uma preferência pelo íon cromato, uma vez que este é menor e possuirá maior mobilidade. Neste caso, o equilíbrio se deslocaria para formar mais cromato e este seria, de novo, preferencialmente adsorvido. Como resultado ocorreria uma diminuição da concentração de íon cromato, como é evidenciado na Figura. Observa-se mais uma vez que o compósito adsorve maiores quantidades que a hidrotalcita pura.

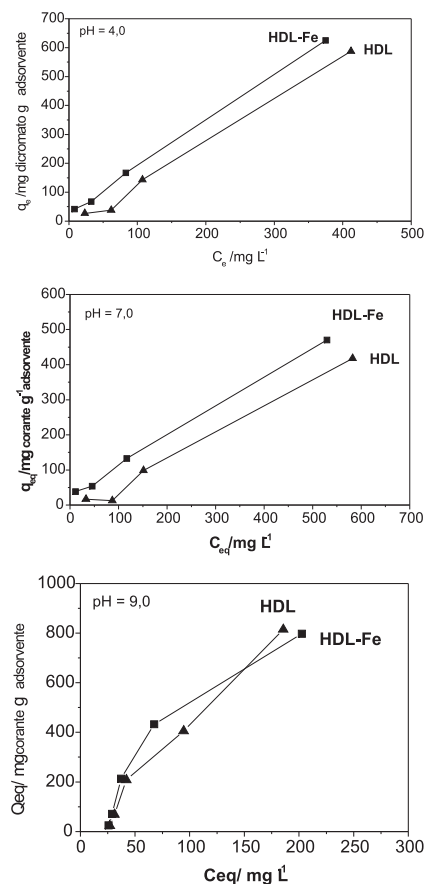


Figura 9. Isotermas de adsorção do íon cromato em diferentes pHs

Em pH = 9 teríamos uma maior concentração de hidroxilas, OH^- , que neutralizariam os H^+ presentes; com a diminuição dos H^+ , o equilíbrio desloca-se para formar íons cromato (direita). Na Figura 9 observa-se um rápido decréscimo da concentração de cromato, devido a sua grande adsorção.

Os diferentes pHs, ácidos, básicos e neutros, foram empregados para avaliar a versatilidade do adsorvente. Acredita-se que em pHs muito ácidos ou muito básicos pode estar ocorrendo uma certa destruição da estrutura, como observado com outros materiais adsorventes^{9,10}. Entretanto, o compósito continuou apresentando boas capacidades de adsorção nos diferentes pHs estudados.

CONCLUSÃO

As propriedades de adsorção das hidrotalcitas podem ser combinadas com óxidos de ferro para produzir adsorventes magnéticos. A preparação é simples e não requer nenhum reagente especial. Os compositos mostraram alta capacidade de adsorção para diferentes contaminantes aniônicos em solução aquosa, não apresentando redução na capacidade de adsorção quando comparados com a hidrotalcita pura de partida.

AGRADECIMENTOS

À FAPERGS, URI – Campus Erechim e ao CNPq pelo auxílio financeiro, à Profa. N. R. C. F. Machado pelas análises de área superficial e ao Laboratório de Difração de raios-X – UFRGS pelas análises de DRX.

REFERÊNCIAS

- Manju, G. N.; Gigi, M. C.; Anirudhan, T. S.; *Indian J. Chem. Technol.* **1999**, *6*, 134.
- Lazaridis, N. K.; Asouhidou, D. D.; *Water Res.* **2003**, *37*, 2875.
- Kovanda, F.; Kovassova, E.; Kolousek, D.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 1517.
- Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 21.
- Seida, Y.; Nakano, Y.; *Water Res.* **2002**, *36*, 1306.
- Booker, N. A.; Keir, D.; Priestley, A.; Ritchie, C. D.; Sudarmana, D. L.; Woods, M. A.; *Water Sci. Technol.* **1991**, *123*, 1703.
- Sing, K. S.; *Technol. Profile* **1994**, *21*, 60.
- Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 144.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.
- Oliveira, L. C. A.; Petkowicz, D. I.; Smaniotta, A.; Pergher, S. B. C.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3699.
- Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 300.
- Pergher B. C.; Detoni, C.; Mignoni, M. L.; *Materiais Laminares Pilarizados*, Edifapes: Erechim, 2005, p. 34.
- Vaccari, A.; *Catal. Today* **1998**, *53*, 41.
- Roy, A. de; Forano, C.; El Malki, K.; Besse, J. P. H. E. Em *Synthesis of Microporous Materials*; Ocelli, M. L.; Robson, H. E., eds.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992, vol II, p. 108.
- Cardoso, L. P. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
- Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueiras, F. J.; *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1091.
- Beres, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; *Appl. Catal., A* **1999**, *183*, 237.
- Kagunya, W.; Hassan, Z.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1996**, *6*, 134.
- Manju, G. N.; Gigi, M. C.; Anirudhan, T. S.; *Indian J. Chem. Technol.* **1999**, *6*, 134.
- Yamagishi, T.; Narita, E.; *Nippon Kagaku Kaishi* **2001**, *12*, 669.
- Ambrogio, V.; Fardella, G.; Granolini, G.; Perioli, L.; *Int. J. Pharm.* **2001**, *220*, 23.
- Vatier, J.; Ramdani, A.; Vitre, M. T.; Mignon, M.; *Arzneim. Forsch.* **1994**, *44*, 514.
- Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharya, K. G.; Dutta, D. K.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 21.
- Seida, Y.; Nakano, Y.; *Water Res.* **2002**, *36*, 1306.
- Pérez, C. N.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
- Bastiani, R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
- Miyata, S.; *Clays Miner.* **1975**, *103*, 369.
- Bish, D. L.; Bridley, G. W.; *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 458.