



ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM CAULINITA FUNCIONALIZADA COM β -ALANINA

Silva, A. C., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J., Calefi, P. S., de Faria, E. H.

¹Laboratório de Pesquisa Sol Gel-Universidade de Franca
Av. Dr. Armando Sales de Oliveira, 201 - CEP 14404-600-Franca-SP-Brasil
Telefone: (16)3711-8969-Email: adrieli_160@hotmail.com e/ou
eh.defaria@gmail.com

RESUMO: A água é fonte de vida, todo ser vivo indistintamente depende dela para sobreviver, no entanto por maior que seja a sua importância as pessoas continuam poluindo os rios e suas nascentes, esquecendo do quanto ela é essencial para a vida no planeta. Portanto, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de descobrir soluções para a remediação e minimização da contaminação dos recursos hídricos. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo a descontaminação de efluentes contaminados por corantes, os quais podem ser provenientes de indústrias têxteis, gráficas, papel, entre outras. Para isso, será utilizado como método de remoção dessas substâncias a adsorção, e o adsorvente uma argila brasileira, a caulinita, modificada com o aminoácido β -alanina. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, materiais biohíbridos, caulinita, aminoácidos

ABSTRACT: Water is the source of life, every living being depends on it to survive without distinction, and however great its importance people keep polluting the rivers and their springs, forgetting as it is essential for life on the planet. So many studies have been developed with the aim of finding solutions for the remediation and mitigation of contamination of water resources. Thus, this study aims decontaminating wastewater contaminated by dyes, which may come from textile, printing, paper, among others. This will be used as a method of removing these substances adsorption, adsorbent and a Brazilian clay, kaolinite, modified with biomolecules, the amino acid β -alanine. The material obtained was characterized by X-ray diffraction and absorption spectroscopy in the infrared region.

KEYWORDS: adsorption, biohybrids materials, kaolinite, amino acids



1. INTRODUÇÃO

1.1 Corantes

Os corantes são poluentes do meio ambiente que têm gerado grande preocupação, os quais estão presentes em efluentes de indústrias têxteis, alimentícias, gráficas, fotográficas, e também como aditivos em derivados de petróleo. São estimados que anualmente sejam consumidos 10.000 corantes e pigmentos diferentes, o que representa um consumo anual de cerca de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil, como apresentado por Britto e Rangel (2008).

Desta forma, a descarga de efluentes com corantes no meio ambiente, mesmo que seja em concentrações muito baixas, tem causado muitos problemas tais como a toxicidade, o aumento na demanda química de oxigênio e também a redução da penetração da luz, a qual tem efeito sobre os fenômenos fotossintéticos. Assim, há uma grande preocupação em desenvolver tratamentos para os efluentes com corantes antes de serem descartados no meio ambiente. Os métodos mais utilizados para a remoção desses compostos de sistemas de águas residuais são os processos químicos, físico-químicos e biológicos, tais como floculação, precipitação, filtração por membrana e técnicas eletroquímicas. De acordo com Karaoglu et al (2010), efluentes contendo diversos corantes são muito difíceis de tratar com método de tratamento de esgoto convencional, uma vez que os corantes são geralmente estáveis, sob a influência da luz e agentes oxidantes. Assim, segundo Tireli (2011) a adsorção é dentre os métodos físicos o processo mais eficiente e econômico, amplamente aplicado na remoção de contaminantes orgânicos em água.

1.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie química, o adsorbato se fixa na superfície de outra espécie que recebe o nome de adsorbente. A adsorção tem se destacado como um processo de separação, principalmente por ser um processo de alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários

componentes e também por apresentar um baixo consumo energético.

Assim como mostrado no trabalho de Tireli (2011), um adsorbente para ser comercialmente importante, deve reunir uma série de características favoráveis, como: eficiência, seletividade, resistência mecânica, baixo custo, aglomeração, inércia química, densidade, e talvez a mais importante seja área superficial específica elevada.

Os argilominerais desempenham no solo um papel de agentes de limpeza naturais, atuando na remoção de contaminantes na água, que passa por meio do solo, tanto por adsorção como por troca iônica. Sua elevada área específica, estabilidade química, tendência de retenção de água entre suas lamelas, a presença da acidez de Bronsted e Lewis e também o baixo custo fazem das argilas bons adsorbentes naturais.

1.3 Caulinita

A fórmula estrutural da caulinita pode ser representada por $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, esta possui espaçamento basal característico de $7,1\text{\AA}$, bastante restrito. Uma vez que a caulinita é constituída de uma estrutura do tipo 1:1(TO), a qual é formada pela combinação de folhas tetraédricas de SiO_4 (T), e folhas octaédricas de $Al(OH)$ (O), na proporção 1:1. Desta forma as lamelas são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou interações eletrostáticas envolvendo os grupamentos aluminóis ($Al-OH$) e siloxano ($Si-O-Si$), esta forte interação entre as camadas da caulinita ocasiona certa dificuldade na inserção de moléculas em seus espaços interlamelares, conforme mostrado por de Faria et al (2009). Por outro lado Brandt et al (2003) mostraram que a expansão da caulinita é possível através da intercalação de moléculas altamente polares, tais como dimetilsulfóxido (DMSO), ou N-metilformamida (NMF) conforme Olejnik et al (1970), acetato de potássio (KAc) Cruz e Duro (1999), acetamida (AcNCHO) de acordo com Frost et al (1999), as quais segundo Gardolinski e Lagaly (2005) são estabilizadas através de



interações dipolares, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, este aumento basal permite posteriormente a inserção de moléculas maiores, permitindo assim que ocorra a funcionalização do espaço interlamelar do argilomineral por meio do método do deslocamento.

1.4 Intercalação e Funcionalização da Caulinita

Como já mencionado anteriormente, a caulinita pode ser intercalada com moléculas que expandem o espaço interlamelar anteriormente à funcionalização, embora seja possível a funcionalização direta na superfície externa do argilomineral (tactóide), a expansão da caulinita permite a funcionalização nas superfícies internas.

A intercalação se inicia nas bordas das partículas da caulinita, as moléculas penetram para o seu interior promovendo a expansão das lamelas do argilomineral. A reação é iniciada com a orientação dos grupos hidroxila, influenciados pelas moléculas adsorvidas nas superfícies. A deformação elástica promove a expansão no espaço interplanar basal da caulinita. Como mostrado por de Faria et al (2009), após a acomodação das moléculas que foram intercaladas, forças intermoleculares (interação dipolares, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals) mantêm as moléculas intercaladas estáveis no espaço interplanar basal, promovendo a expansão da caulinita e permitindo desta forma a incorporação de novas moléculas, através do deslocamento das moléculas intercaladas.

A funcionalização de caulinita já foi realizada com diferentes espécies orgânicas, entre as quais destacamos os alcoóis como relatado por Komori et al (2000), dióis por Gardolinski e Lagaly (2005 a), monoéteres apresentado por Gardolinski e Lagaly (2005 b), polióis mostrado por Tosoni et al (2006) e aminoálcoois conforme descrito por Lafaiete e Detellier (2007). O nosso grupo de trabalho também possui considerável experiência sendo que fomos os pioneiros na funcionalização com ácidos piridino carboxílicos, e relatamos materiais híbridos baseados em caulinita funcionalizada com silanos Ávila et al (2010),

ácidos carboxílicos de Faria et al (2009) e aminoálcoois por Bizaia et al (2009) e de Faria et al (2010) com resultados bastante satisfatórios e com diferentes aplicações que variam em diversas áreas, como, catálise, adsorção, sensores e/ou compósitos.

Desta forma, a inserção de substâncias “essenciais para a vida” tais como os aminoácidos entre os espaços interlamelares de alguns argilominerais por meio de reações de intercalação e/ou funcionalização também têm recebido grande destaque na literatura recente. Porém os trabalhos presentes na literatura abordam a intercalação de aminoácidos em argilominerais, assim como apresentado no trabalho de Sato (1999), em que é realizada a intercalação direta de vários aminoácidos em caulinita hidratada, Itagaki et al (2001) também reporta a intercalação de caulinita com o aminoácido β -Alanina. Entretanto, os estudos de funcionalização e a aplicação tecnológica destes materiais, bem como, em estudos de adsorção, ainda é bastante restrita. Ressalta-se que tanto as argilas, assim como os aminoácidos não são materiais tóxicos ao meio ambiente e por isto grande interesse tem sido despertado na síntese destes materiais, pois se enquadram perfeitamente dentro dos princípios preconizados pela química verde.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados foram: Caulinita previamente intercalada com DMSO, β -Alanina, corante Azul de Metileno e Água destilada.

2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram: Agitador magnético com aquecimento, Condensador, Sistema *Soxhlet*, Banho de silicone, Balão volumétrico, Tubos de ensaio, Barras magnética, Centrífuga, Estufa.

2.3 Metodologia

2.3.1 Funcionalização A caulinita previamente purificada (designada Ka-pur) pelo método de dispersão e decantação, para remoção

de quartzo e mica foi intercalada com dimetilsulfóxido e designado Ka-DMSO, de acordo com metodologia descrita por Martens et al (2002). Este precursor foi submetido a um sistema em refluxo com a β-Alanina, para fusão do aminoácido, a temperatura do sistema foi mantida a 170°C por 48 horas. O material resultante foi lavado com água em sistema Soxhlet por 24 horas, centrifugado e seco em estufa à 60°C por 24 horas e denominado Ka- Ala. O material resultante foi caracterizado por difratometria de Raios X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).

2.3.2 Cinética de adsorção em batelada

Para o estudo cinético adicionou-se em um tubo de ensaio 5 mL da solução do corante azul de metileno (AM) na concentração de 25 ppm e 0,050g do adsorvente e a mistura foi mantida sob agitação com amostras variando no intervalo de 1 a 60 minutos, em seguida o adsorvente foi separado da solução por centrifugação. A concentração do corante presente no sobrenadante foi medida utilizando o espectrômetro de absorção na região do UV-Vis. A quantidade de corante adsorvido em cada intervalo de tempo por unidade de massa do adsorvente foi calculado pela equação 1:

$$qt = \frac{(Ci - Cf)}{M} \times V \quad (01)$$

Sendo Ci (mg/L) a concentração inicial da solução de corante, Cf (mg/L) a concentração no tempo final, V (L) o volume da solução e M (g) é a massa do adsorvente.

2.3.3 Equilíbrio

Para o estudo da capacidade máxima de adsorção foi adicionado em tubos de ensaio 5mL da solução de corante variando as concentrações entre 1 – 600 ppm e esta suspensão foi mantida sob agitação durante o tempo máximo de adsorção, determinado pelo estudo cinético, em seguida o adsorvente foi separado da solução por centrifugação e a concentração do corante presente no sobrenadante foi medida utilizando o espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis, no comprimento de

onda de 625nm. A capacidade de adsorção no equilíbrio (qe) foi calculada utilizando a equação 2:

$$qe = \frac{(Ci - Cf)}{M} \times V \quad (02)$$

Sendo, Ci (mg/L) a concentração inicial da solução de corante, Cf (mg/L) a concentração equilíbrio da solução de corante, V (L) o volume da solução e M (g) é a massa do adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Material Adsorvente

3.1.1 Difração de raios X A inserção do aminoácido no espaço interlamelar da caulinita foi evidenciada por difratometria de raios-X, pois a distância interlamelar é consequência direta do tamanho da molécula presente no espaço interplanar e também do tipo de interação desta com a argila. Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de Raios X da Ka-pur, Ka-DMSO e Ka-Ala.

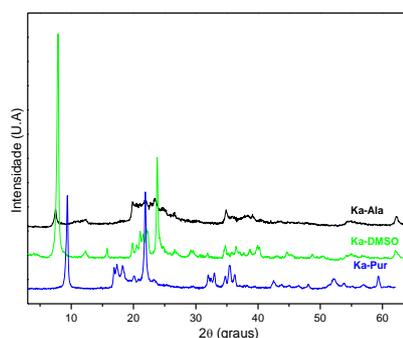


Figura1: Difratogramas de raios X da Ka-Pur, Ka-DMSO e Ka-Ala

A caulinita purificada apresenta um espaçamento basal correspondente a 7,14 Å, após a intercalação com DMSO ocorreu o aumento do espaço para 11,26Å, correspondente a uma expansão de 4,12Å. O material obtido após a funcionalização com a β-



Alanina apresentou espaçamento basal de 11,76 Å, o que está coerente com outros dados reportados por Komori et al (2001). Assim, comparando o espaçamento basal do biohíbrido com o da caulinita purificada obtêm-se um aumento de 4,62Å. Isto indica a substituição do DMSO por moléculas do aminoácido, sendo comprovada pela ausência do pico correspondente ao espaçamento do material intercalado com DMSO, como mostrado por de Faria (2011).

3.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho Na Figura 2 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho da Ka-pur, Ka-DMSO e Ka-Ala.

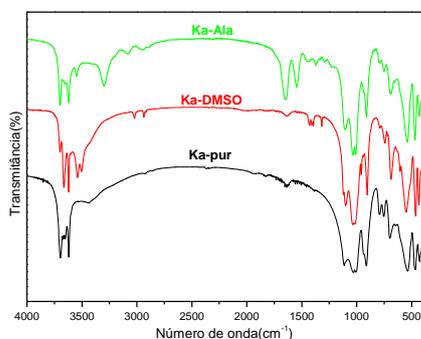


Figura 2: Espectros de IV da Ka-pur, Ka-DMSO e Ka-Ala

No espectro IV obtido para o biohíbrido Ka-Ala, as bandas em 3695, e 3618 cm^{-1} , são características das vibrações OH interlamelares e intralamelares. As demais bandas referentes às hidroxilas interlamelares da caulinita (3667 e 3650 cm^{-1}) não são observadas, caracterizando a ligação da caulinita com o aminoácido β -Alanina. O espectro do biohíbrido Ka-Ala também apresenta bandas características de estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato, na região de 1370 e 1548 cm^{-1} , o que evidencia a funcionalização da caulinita, além da vibração em 3291 cm^{-1} característica dos grupos NH_2 . A vibração característica do grupo aluminol interlamelar (938 cm^{-1}) não foi observada, sendo esta mais uma evidência de que a caulinita está funcionalizada em seu espaço interlamelar.

3.2 Ensaios de Adsorção.

3.2.1 Estudo cinético Para o estudo cinético de adsorção os experimentos foram realizados em diferentes tempos de contato. O resultado está apresentado na figura 3.

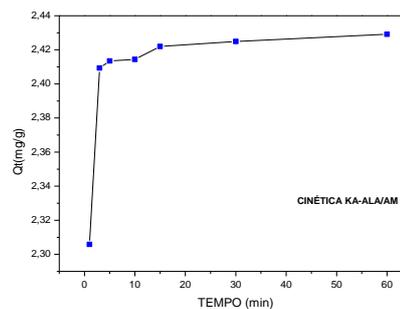


Figura 3: Cinética de adsorção do corante azul de metileno para o sólido Ka-Ala

O estudo da cinética de adsorção envolve a relação entre a eficiência de adsorção relativa ao tempo de contato entre adsorvente e adsorbato. Para caracterizar o comportamento cinético de um processo de adsorção é necessário determinar como varia a velocidade de adsorção ao longo do tempo. Isto é de fundamental importância para definir um mecanismo de adsorção adequado, pois é necessário prever a velocidade com que um dado poluente é removido da solução. A concentração do poluente decresce com o tempo e em certo ponto alcança um valor constante no qual não ocorre mais a remoção de poluente da solução. Neste ponto a quantidade de poluente que está sendo adsorvida está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está sendo desorvida. Os estudos cinéticos são importantes para determinar o tempo requerido para atingir este estado, designado como tempo de equilíbrio. Desta forma, por meio da curva cinética foi possível determinar o tempo ótimo de contato entre o sólido (Ka-Ala) e o adsorbato (AM), o material adsorvente apresentou bons resultados de adsorção para o corante catiônico azul de metileno. A quantidade de corante adsorvido aumentou com o aumento do tempo de contato. Desta forma, o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre o adsorvente e a adsorbato varia entre 35 e 60



minutos. Portanto, para o estudo de equilíbrio, fixou-se o tempo máximo de 60 minutos, este tempo de equilíbrio determina o instante em que não ocorre mais a remoção de corante da solução. A análise quantitativa de adsorção é possível com a ajuda de modelos cinéticos, como os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. O modelo cinético de pseudo primeira ordem pode ser calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\frac{1}{qt} = K_1 \cdot \frac{1}{q_1 \cdot t} + \frac{1}{q_1} \quad (3)$$

Em que qt e q_1 correspondem à quantidade de corante adsorvido (mg/g) no equilíbrio em tempo t (min); K_1 (1/min) é a constante de equilíbrio da pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot (q_2)^2} + \frac{t}{q_2} \quad (4)$$

Em que, qt e q_2 correspondem à quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g) no equilíbrio em tempo t (min), K_2 (1/min) é a constante de equilíbrio da pseudo-segunda ordem. Na tabela 1 estão apresentados os resultados dos modelos cinéticos calculados. Os resultados apontam que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos resultados da cinética de adsorção. Este dado foi observado pelo maior valor obtido para o coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para a adsorção de AM em Ka-Ala

Pseudo Primeira ordem			Pseudo Segunda Ordem		
K_1	q_1	R^2	q_2	R^2	K_2
min^{-1}	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$		$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$
0,01	2,43	0,98	76,98	0,99	13,16

3.2.2 Equilíbrio A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas mostram a capacidade de adsorção de um adsorvente por meio do equilíbrio entre a concentração na fase fluida e nas partículas adsorventes. A determinação experimental das isotermas de adsorção é o primeiro e fundamental passo para o estudo de um novo adsorvente. O procedimento experimental destas isotermas é bastante fácil; é necessário colocar em contato o adsorvente com as soluções (adsorbato) de variadas concentrações durante um dado intervalo de tempo, sendo este determinado pela cinética de adsorção. Após a centrifugação, pode-se obter a concentração de equilíbrio e a quantidade de material adsorvido. Os gráficos q_e versus C_e assim obtidos são as isotermas e podem se apresentar de várias formas fornecendo informações do mecanismo de adsorção, como mostra a figura 4.

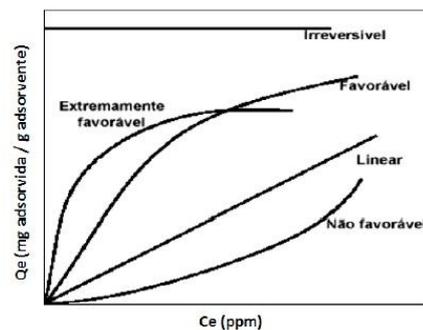


Figura4: Representação dos diferentes modelos de isotermas de adsorção

As isotermas podem ser classificadas de acordo com suas formas, sendo estas determinadas pelo mecanismo de adsorção e, portanto esta classificação pode ser usada como diagnóstico da natureza da adsorção. Na figura 5 está apresentada a isoterma do equilíbrio de adsorção do corante AM o para o sólido Ka-Ala.

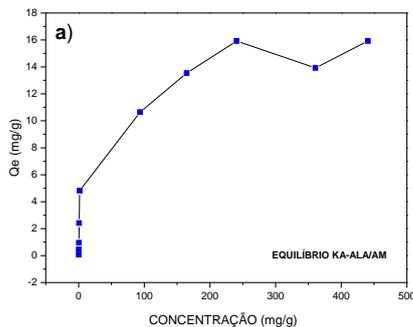


Figura 5: Isoterma experimental de adsorção para o corante azul de metileno para o sólido Ka-Ala.

O modelo da isoterma experimental de equilíbrio possibilita a análise quantitativa do processo de adsorção. O sólido Ka-Ala apresentou capacidade máxima de adsorção de 16 mg/g.

As concentrações para o estudo de equilíbrio variaram entre 1 e 600 ppm, os resultados indicaram que nas concentrações entre 1 e 50 ppm a eficiência de remoção variou entre 69 e 96% e nas concentrações maiores, entre 200 e 600 ppm variou entre 26-53%. Em concentrações maiores a eficiência de remoção é menor, isso ocorre porque os sítios ativos livres na superfície do adsorvente para interações com o adsorbato podem tornar-se saturado com o aumento da concentração. Para o entendimento do mecanismo de adsorção entre adsorbato e adsorvente utiliza-se a classificação das isotermas experimentais obtidas no estudo de equilíbrio de acordo com o sistema proposto por Giles e Smith (1974). Desta forma a isoterma acima foi classificada dentro do grupo L (Langmuir) e dentro do subgrupo III. A isoterma de Langmuir se ajusta adequadamente ao modelo de adsorção experimental que assume a adsorção do adsorbato em monocamadas na superfície do adsorvente. Os dados de adsorção neste trabalho foram analisados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, os quais são muito utilizados para aplicações de tratamentos de água e efluentes. O modelo de Langmuir pode ser analisado pela seguinte equação:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)} \quad (5)$$

Sendo q_e a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio, q_m a capacidade máxima de adsorção, K_L é a constante de equilíbrio e C_e é a concentração equilíbrio da solução de corante (ppm). O modelo de Freundlich pode ser analisado segundo a equação a seguir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot C_e \quad (6)$$

Em que, K_f representa a capacidade de adsorção por unidade de concentração, e n é a intensidade de adsorção ou heterogeneidade de superfície.

Os dados de adsorção se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Freundlich o qual foi evidenciado pelo valor do coeficiente de correlação (R^2). Isto indica que as modificações físico-químicas na estrutura da caulinita podem alterar os sítios ativos de homogêneos para heterogêneos, Tehrani-Bagha (2011) relatou que a adsorção do azul de metileno em caulim puro ocorre em sítios ativos homogêneos, e em monocamadas, ajustando-se ao modelo de Langmuir. Por outro lado, para a caulinita funcionalizada com β -alanina os sítios de adsorção (grupos funcionais) e/ou grupos hidroxila podem se encontrar distribuídos de forma heterogênea e/ou ainda apresentarem diferentes mecanismos de interação sendo via grupos funcionais ou sítios presentes na caulinita. Desta forma, é possível determinar a natureza do processo de adsorção e se ele é favorável a partir do valor de n . No presente estudo o valor de n é maior que 1 o que indica que o processo é favorável. Segundo o trabalho de Manjot e Jin (2012) sobre adsorção do corante Congo Red em Bentonita modificada, os valores de n acima de 1 indicam que o processo de adsorção é favorável.

Tabela 2: Parâmetros do modelo de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM em Ka-Ala

Isotermas de Langmuir			Isotermas de Freundlich		
R^2	K_L (mol/L)	Q_m (mg/mL)	R^2	K_f (mol/L)	n
0,737	0,08	-1,46	0,876	0,74	1,96



4. CONCLUSÕES

O presente trabalho relatou o estudo de aplicação de um material biohíbrido de baixo custo e biodegradável, obtido a partir de uma argila brasileira, para a descontaminação de efluentes contendo corantes.

O método de funcionalização da caulinita com aminoácidos apresentou resultados satisfatórios para a obtenção de um material inovador com características bastante convidativas para novos estudos voltados para a remediação ambiental de diversos contaminantes.

Os ensaios de adsorção realizados com o corante catiônico azul de metileno no biohíbrido Ka-Ala apresentaram resultados que confirmam a possibilidade de aplicação desses materiais biohíbridos para a descontaminação de efluentes industriais.

O processo de remoção do corante obedece a uma expressão cinética de pseudo-segunda ordem. E dentre os dois modelos matemáticos calculados para as isotermas, o processo de adsorção do corante azul de metileno na Ka-Ala melhor se ajustou ao modelo de Freundlich. Mas o estudo de modelos matemáticos não se limita aqui, ainda estão sendo estudados outros modelos matemáticos para evidenciar o que melhor se ajusta a este processo.

5. REFERÊNCIAS

ÁVILA, L.R.; DE FARIA, E.H.; CIUFFI, K.J.; NASSAR, E.J.; CALEFI, P.S.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; *J. Coll. Interf. Sci.*, 341, 186, 2010

BIZAIA, N.; DE FARIA, E.H.; RICCI, G.P.; CALEFI, P.S.; NASSAR, E.J.; CASTRO, K.A.D.F.; NAKAGAKI, S.; CIUFFI, K.J.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M.A.; GIL, A.; KOROLI, S.A.; *Appl. Mater. Interf.* 11, 2667, 2009

BRANDT, K.B.; ELBOLK, T.A.; DETELLIER, C.; *J. Mater. Chem.*, 13, 2566, 2003

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C.; *Quím. Nova*, 31, 114-122, 2008

CRUZ, M. D. R.; DURO, F. I. F.; *Clay Minerals*, 34, 565, 1999

DE FARIA, E.H.; LIMA, O.J.; CIUFFI, K.J.; NASSAR, E.J.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO R.; CALEFI, P.S.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 335, 210, 2009

DE FARIA, E. H., *Tese de doutorado à Universidade de Franca*, Franca-SP, 2011

DE FARIA, E.H.; CIUFFI, K.J.; NASSAR, E.J.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO R.; CALEFI, P.S.; *Applied Clay Science*, 48, 516, 2010

FROST, R.L.; KRISTOF, J.; PAROZ, G. N.; KLOPROGGE, J. T.; *Phys Chem Materials*, 26, 257, 1999

GARDOLINSKI, J.E.F.C.; LAGALY, G.; *Clay Mineral*, 40, 537, 2005

GARDOLINSKI, J.E.F.C.; LAGALY, G.; *Clay Mineral*, 40, 547-556, 2005

GILES, C. H.; SMITH D.; *J. Coll. Interf. Sci.* 47, 755-765, 1974

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M.; *Desalination*, 256, 154-165, 2010

KOMORI, Y.; ENOTO, H.; TAKENAWA, R.; HAYSHI, S.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K.; *Langmuir*, 16, 5506, 2000

KOMORI, Y.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K.; *J.Mater. Chem.*, 11, 3291- 3295, 2001

LETAIEF, S., ELBOKL, T. A., DETELLIER, C., *J. Colloid Interface Sci.* 302, 254, 2006

LETAIEF, S.; DETELLIER, C.; *Chem. Comm.*, 2613, 2007

MARTENS, W. N.; FROST R. L.; KRISTOF J.; HORVATH, E.; *J. Phys. Chem. B.* 106, 4162-4171, 2002.

OLEJNIK, S.; POSNER, A. M.; QUIRK, J.P.; *Clay Minerals*, 8, 421, 1970

TOSONI, S.; DOLL, K.; UGLIENGO, P.; *Chem. Mater.*, 18, 2135, 2006