

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS (BRASGEL E BENTONITA VERDE) VISANDO O USO EM TESTES DE REMOÇÃO DE ZINCO DE EFLUENTES SINTÉTICOS

A. C. L. Patrício^{1*}; M. M. da Silva¹; W. S. Lima¹; H. M. Laborde¹; M. G. F. Rodrigues¹;
¹ Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó/Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 58429-970, Brasil.

* cadigena@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo sintetizar duas argilas organofílicas partindo-se da argila Bentonita verde e Brasgel em suas formas naturais e avaliar o potencial no processo de remoção de zinco de efluentes líquidos através de um sistema de banho finito. Após o processo de tratamento, as argilas na forma natural e organofílicas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), além disso, as argilas organofílicas obtidas foram submetidas ao teste de Inchamento de Foster, visando analisar o comportamento das mesmas em determinados solventes orgânicos. Foi realizada a análise da eficiência das argilas organofílicas no processo de remoção de Zn^{+2} presente em soluções baseados em um planejamento fatorial $2^2 + 3$ repetições no ponto central, tendo como variáveis de análise o pH da solução (3,0 a 5,0) e a concentração inicial de zinco (10 a 50 ppm).

Palavras-chave: Bentonita verde, Brasgel, banho finito, zinco.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as exigências ambientais cada vez mais rigorosas levam a sociedade científica a se preocupar mais com o controle da degradação ambiental. Diante desse contexto, faz-se necessários estudos em busca de desenvolvimento de tecnologias que aliem a eficiência e o baixo custo à preservação do meio ambiente

(1).

Dentre os diversos métodos para remoção de metais pesados, destaca-se a adsorção, que recebe interesse considerável devido sua elevada eficiência, viabilidade econômica além de ser um método relativamente simples. A adsorção tem as vantagens adicionais da aplicabilidade em concentrações muito baixas, a adequação para utilização de lote e processos contínuos, facilidade de operação, pouca geração de lama, possibilidade de regeneração e reutilização, e do baixo custo ⁽²⁾.

Dentre os materiais adsorventes, destacam-se as argilas naturais e modificadas, que cada vez mais vem ganhando espaço nas pesquisas na área de tratamento de contaminantes perigosos ⁽²⁻⁶⁾.

Argila é definida como materiais terrosos de granulação fina e são constituídos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de determinados minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica e impurezas ⁽⁷⁾.

As argilas na sua forma natural possuem cátions trocáveis que fazem das mesmas hidrofílicas, no entanto, esses cátions podem ser substituídos por compostos orgânicos mudando suas características para hidrofóbicas ou organofílicas ⁽⁸⁾. Essas argilas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente usadas na adsorção e retenção de resíduos de vários contaminantes orgânicos e inorgânicos, tratamento de efluentes industriais e atualmente a aplicação destaque está na área de nanocompósitos poliméricos ⁽⁹⁾.

Considerando o exposto, este trabalho teve por finalidade avaliar a remoção de Zn^{+2} em efluente líquido gerado em laboratório, utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorvente as argilas Brasgel e Bentonita verde organofílicas. Foi sintetizada as argilas organofílicas partindo-se das argilas Brasgel e Bentonita verde em sua forma natural e do sal quaternário de amônio (Praepagen). As amostras naturais e organofílicas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), além disso, as argilas organofílicas obtidas foram submetidas ao teste de Inchamento de Foster.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com três repetições no ponto central, tendo como variáveis de análise o pH da solução e as concentrações iniciais de zinco.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas argilas, Bragel e Bentonita verde, provenientes do estado da Paraíba, fornecida pelas empresas BUN e Bentonisa, respectivamente. As argilas foram desagregadas, moídas e passadas em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm). As amostras organofílicas foram obtidas a partir da modificação das argilas naturais a partir do sal cloreto de diestearil dimetil amônio (Praepagen), seguindo a metodologia denominada Método Direto ⁽¹⁰⁾.

Método Direto: A argila Bragel natural foi sendo adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em Becker de vidro contendo água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4 % em peso de argila, após a dispersão o material permaneceu em constante agitação por 30 minutos. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado a 20 %, sob agitação constante e aquecimento até aproximadamente 95 °C, tornando assim a amostra na forma mais sódica possível. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão, foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio (Praepagen) na proporção de 100 meq/100 g de argila, após a adição completa do sal agitou-se 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi lavada para retirar o excesso de sal e filtrada em funil de Büncher, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. Ao término da filtração, o material sólido obtido foi seco em estufa a 60 °C ± 5 °C por 24 horas e em seguida caracterizado.

O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese da argila Bentonita verde organofílica.

Difração de Raios-X: Os materiais naturais e modificados foram peneirados em malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm) em que uma porção do pó foi colocada em suporte de alumínio para análise. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de

30 mA, a velocidade do goniômetro foi de 2º/min., tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,000s, com ângulo 2θ percorrido de 2º a 50º.

Espectroscopia na Região do Infravermelho: As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s. As referidas amostras foram caracterizados utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Inchamento de Foster: O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0 g das argilas organofílicas em 50 mL do solvente contido em proveta graduada. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Passado o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta manualmente, com bastão de vidro, durante 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, foi realizada a segunda leitura (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina, querosene e óleo diesel comerciais.

Preparação das soluções: Para a obtenção da concentração de zinco a 10, 30 e 50 ppm foi utilizado o sal de nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O), e após a realização dos cálculos de massa obtivemos as concentrações iniciais de zinco em solução. Para o ajuste do pH das soluções durante as análises, foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3 %, com a finalidade de ajustar o pH na faixa requerida no experimento.

Planejamento experimental: Nesta etapa do trabalho adotamos o Planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre esses fatores. Foi adotado um fatorial 2² com três experimentos no ponto central. Os fatores adotados foram: concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A adição de três pontos centrais permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2² (11). Outra razão para utilizar 2² + 3 pontos centrais é a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores. Não existindo curvatura os pontos centrais estarão no (ou

próximo do) plano passando através dos pontos fatoriais. Se houver curvatura os pontos centrais não estarão no plano, não passando através dos pontos fatoriais.

Ensaio de Banho Finito: Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguindo-se rigorosamente a matriz de ensaios, apresentada na Tabela 1. Pesou-se 0,5 g da argila organofílica e colocou-a em contato com 50 mL da solução contendo zinco. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para seus respectivos valores, Colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 minutos observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

Tabela 1: Matriz de ensaios para o planejamento fatorial 2² + 3 pontos centrais

Variáveis	Níveis
Concentração de zinco em solução (ppm)	(-1) = 10 (0) = 30 (+1) = 50
pH da solução	(-1) = 3 (0) = 4 (+1) = 5

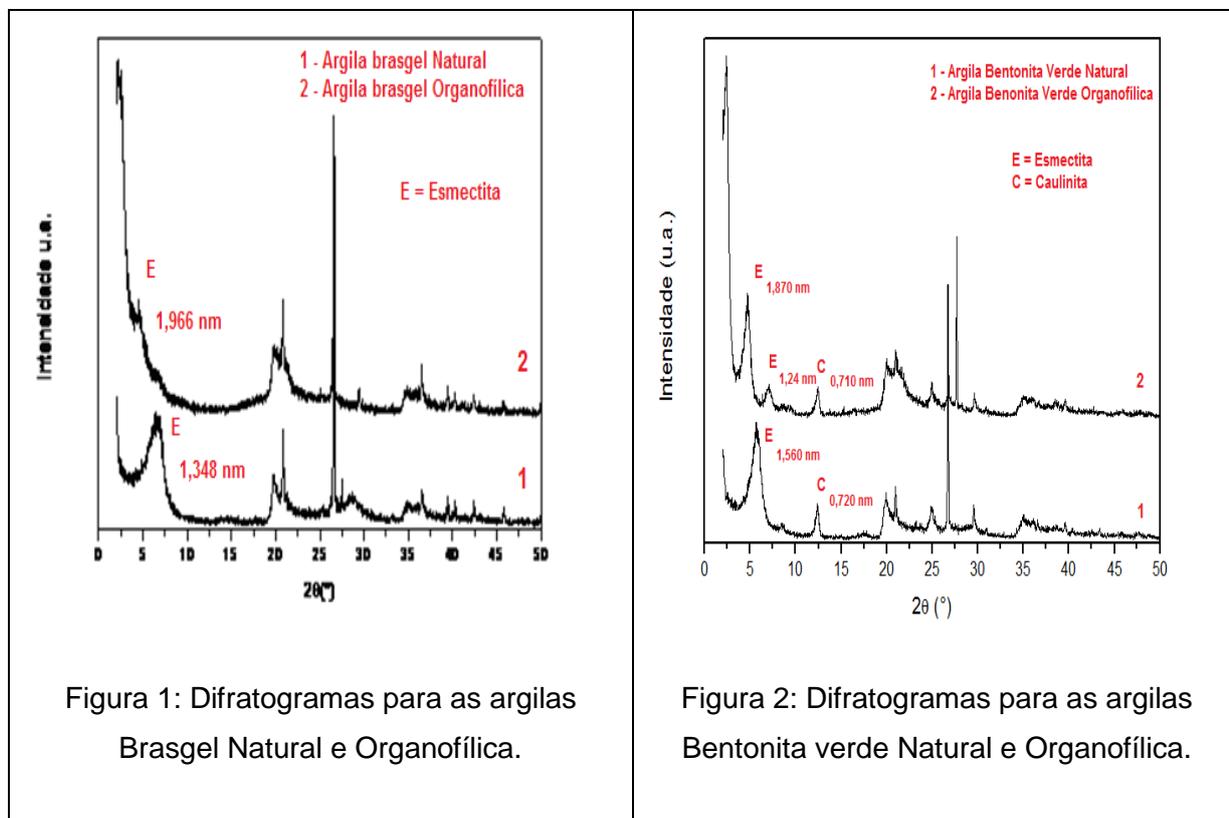
Determinação da quantidade de zinco: Foi utilizada a espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e por usar pequenas quantidades de amostra. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a quantidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações (A) e (B), respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (A) \quad q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C) \quad (B)$$

Onde: %Rem : percentagem de remoção total; C_i : concentração inicial (ppm); C : concentração final (ppm); q_{eq} : capacidade de remoção (mg de zinco/g do adsorvente); V : volume de solução (mL); m : massa de adsorvente (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de Difração de Raios-X para a argila Brasgel natural e organofílica estão apresentados na Figura 1 e para a argila Bentonita verde natural e organofílica na Figura 2.



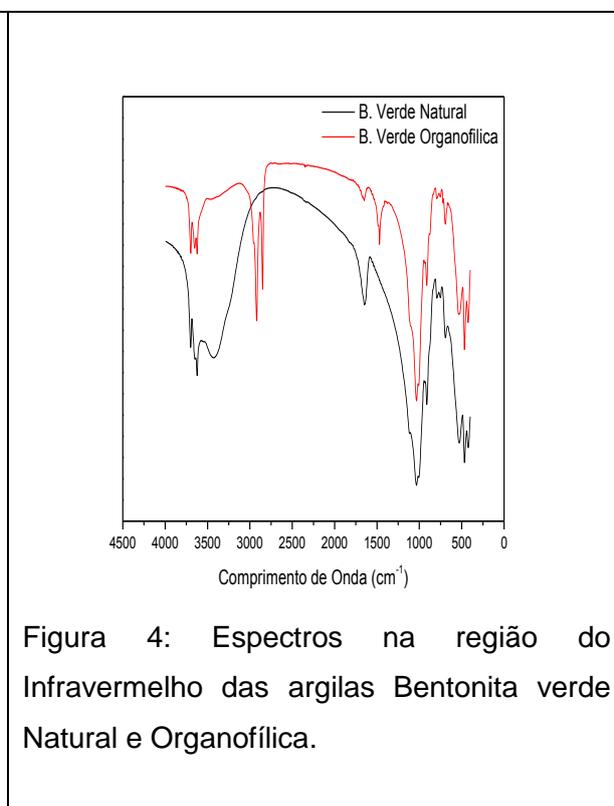
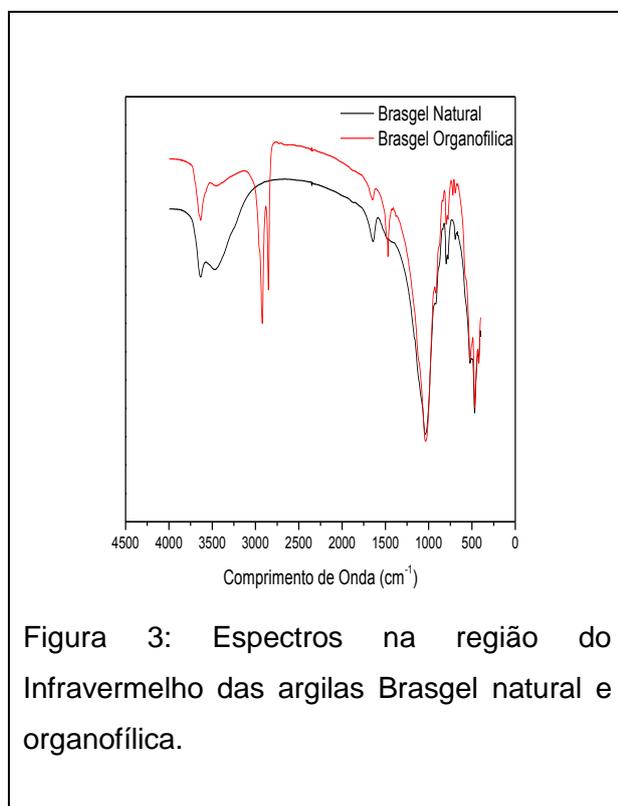
De acordo com a Figura 1, é possível verificar que a argila Brasgel possui o pico característico do argilomineral esmeclita (E), com uma espaçamento basal (d_{001}) de 1,348 nm, além disso temos alguns picos característicos do material não-esmeclítico: o quartzo ^(7, 12-14). O mesmo comportamento da estrutura pode ser observado para a argila organofílica, apresentando os mesmo picos característicos da argila natural, no entanto, é possível observar que houve uma mudança na distância interplanar da argila para ($d_{001} = 1,966$ nm), o que indica a presença dos cátions do sal quaternário de amônio nas camadas interlamelares da argila ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾.

A partir dos difratogramas mostrados na Fig. 2 é possível verificar que a argila Bentonita verde natural apresenta reflexão do grupo da esmeclita (E) que corresponde a distância basal (d_{001}) de 1,560 nm. Além disso, observa-se também um pico referente à caulinita (C) ($d = 0,72$ nm), e outros picos referentes ao material

não-esmectítico: quartzo ^(7, 12-14). Para a argila organofílica observamos que a modificação da argila natural com o sal quaternário de amônio (cloreto de distearil dimetil amônio), faz com que ocorram modificações significativas na distância basal quando comparada com a argila sem tratamento ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾. A argila organofílica apresenta uma distância basal (d_{001}) de 1,870 nm o que indica a presença das moléculas dos cátions quaternários de amônio. O pico característico do argilomineral esmectítico (E) ($d_{001} = 1,24$ nm) indica que não houve intercalação do sal quaternário de amônio em parte da fração de argila ⁽²⁰⁾. Observa-se também os mesmos picos correspondentes à caulinita (C) ($d = 0,71$ nm), e outros referentes ao material não-esmectítico: quartzo.

Estes resultados confirmam, portanto, a hipótese de que os cátions distearil dimetil amônio foram intercalados nos espaços interlamelares das argilas Brasgel e Bentonita verde naturais, formando assim as argilas organofílicas.

Os resultados das análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila Brasgel natural e organofílica estão apresentados na Figura 3 e para a argila Bentonita verde natural e organofílica na Figura 4.



Com base nos espectros apresentados nas Figuras 3 e 4, para as amostras na forma natural, apresentam bandas na região entre 3750 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , às quais são atribuídas às vibrações do estiramento dos grupos hidroxilas referente a água adsorvida na estrutura do material. Bandas são observadas em torno de 1050 cm^{-1} relativas às vibrações dos grupos Si-O-Si das camadas tetraédricas de silicato, e bandas em torno de 920 cm^{-1} relativas aos grupos Al-OH-Al das camadas octaédricas de alumina ⁽²¹⁾.

A partir dos espectros mostrados nas Figuras 3 e 4 para as amostras modificadas com os sais orgânicos, apresentam bandas na região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações dos grupos –CH e –CH₂, referentes ao sal orgânico intercalado na estrutura do material ⁽²²⁾.

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações apresentadas na tabela abaixo para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

<i>Inchamento</i>	<i>Faixa</i>
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para o Inchamento de Foster das argilas Bentonita verde e Brasgel para os solventes: diesel, gasolina e querosene comerciais.

Tabela 2: Resultados dos testes de Inchamento de Foster

<i>Solventes</i>	<i>Brasgel organofílica</i>		<i>Bentonita Verde organofílica</i>	
	<i>Sem agitação</i>	<i>Com agitação</i>	<i>Sem agitação</i>	<i>Com agitação</i>
Gasolina	6	8	5	8
Diesel	8	9	7	11
Querosene	6	7	7	9

Em análise das Tabelas 1 e 2, é possível observar que a argila Brasgel organofílica apresenta médios inchamentos para todos os solventes no processo sem agitação, e no processo com agitação apresenta médios inchamentos para os solventes gasolina e querosene e alto inchamento no solvente diesel. Para a argila Bentonita verde, no processo sem agitação, observou-se baixo inchamento para o solvente gasolina e médio inchamento para os solventes diesel e querosene, para o processo com agitação observou-se um médio inchamento para a gasolina e altos inchamentos para o diesel e querosene. É possível verificar um comportamento semelhante para ambas as argilas no processo realizado com agitação, pois os resultados foram superiores em relação ao processo sem agitação, isso provavelmente pode ser atribuído por um maior contato do material com o solvente. Verifica-se também que os melhores resultados são obtidos para o solvente diesel, em ambas as argilas.

Os resultados obtidos para a porcentagem e capacidade de remoção, a partir do planejamento fatorial 2^2 para o sistema de remoção de Zn^{+2} de efluentes sintéticos pela argila verde natural estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos para os ensaios em sistema de banho finito

Ensaio	Co Teórica (ppm)	pH	Co Real (ppm)	Argila Verde organofílica			Argila Brasgel organofílica		
				C (ppm)	%Rem	Qeq (mg/g)	C (ppm)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	10	3	8,20	5,24	36,10	0,30	6,97	15,00	0,12
2	50	3	45,20	29,10	35,62	1,61	31,70	29,87	1,35
3	50	5	45,20	24,50	45,80	2,07	20,00	55,75	2,52
4	10	5	8,20	3,54	56,83	0,47	2,07	74,76	0,61
5	30	4	25,00	15,90	36,40	0,91	15,50	38,00	0,95
6	30	4	25,00	15,60	37,60	0,94	13,30	46,80	1,17
7	30	4	25,00	15,80	36,80	0,92	12,40	50,40	1,26

De acordo com a Tabela 1, os melhores resultados obtidos da porcentagem de remoção (%Rem) foram os ensaios 3 e 4 para as argilas Verde e Brasgel organofílicas, com valores de 45,80 % e 56,83 % para a argila Verde e 55,75 % e 74,76 % para a argila Brasgel.

Observa-se também que para a capacidade de remoção (q_{eq}), quantidade de metal removido por grama de argila, os melhores resultados obtidos foram nos ensaios 2 e 3 para ambas as argilas, com 1,61 mg/g e 2,07 mg/g para a argila Verde e 1,35 mg/g e 2,52 mg/g para a argila Brasgel. Pode-se observar que os resultados obtidos foram favorecidos por elevados valores da concentração inicial de Zn^{+2} ⁽²³⁾.

Quanto mais ácida for a solução maior a competição entre os íons H^+ e os íons dos metais de transição à serem adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção ⁽²⁴⁾. Em pH superior a 7, há uma precipitação do metal na forma de hidróxido de zinco, o que aumenta a porcentagem de remoção ⁽²⁵⁾. No entanto, na faixa de pH entre 3-5. Pode-se afirmar que não houve precipitação considerável do metal e que a avaliação da porcentagem e capacidade de remoção leva em consideração apenas a adsorção ⁽²⁶⁾.

Com base na discussão dos dados apresentados é possível verificar que a argila Brasgel se apresenta de forma mais eficiente na remoção de metais pesados de efluentes sintéticos.

CONCLUSÕES

Em análise das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia na Região do Infravermelho mostraram que o sal quaternário de amônio Praepagen foi intercalado nas argilas Bentonita verde e Brasgel, em que observamos mudança nas distâncias interplanares das argilas e o surgimento de bandas referentes aos grupos orgânicos do sal.

Os testes de Inchamento de Foster mostraram um comportamento semelhante das argilas nos solventes utilizados (gasolina, diesel e querosene), apresentando melhores resultados no processo com agitação para o solvente diesel.

A remoção do metal (Zn) foi observado para ambas as argilas, em que o processo de adsorção é favorecido pelo pH 5 e por valores elevados das concentrações iniciais do metal. Com base nas análises as argilas se apresentam como materiais viáveis e de boa eficiência no processo de remoção de metais

pesados, tendo em vista que a argilas Brasgel se apresenta mais eficiente quando comparada com a argila Bentonita verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) FU, F.; WANG, Q.; Removal of the heavy ions from wasterwaters: A review. **Journal Envir. Man.**, v. 92, p. 407-418, 2011.
- (2) BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kolinite and montmorillonite: A review. **Advances Coll. Inter. Sci.**, v. 140, p. 114-131, 2008.
- (3) IJAGBEMI, C. O.; BAEK, M. H.; KIM, D. S.; Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal Hazar. Mat.**, v. 166, p. 538-546, 2009.
- (4) ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D.; Estudo Termodinâmico da adsorção de zinco em argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**, v. 5, num. 12, 2009.
- (5) STATHI, P.; LITINA, K.; GOURNIS, D.; GIANNOPOULOS, T. S.; DELIGIANNAKIS, Y.; Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. **Coll. Inter. Sci.**, v. 316, p. 298-309, 2007.
- (6) PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L.; Applications of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. **Journal Coll. Int. Sci.**, v. 354, p. 292-305, 2011.
- (7) SOUZA SANTOS, P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP, 1992.
- (8) DÍAZ, F. R. V.; Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectite Clay. **Clay. Key Eng. Mater.**, v. 189, p. 203-207, 2001.
- (9) PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.
- (10) PEREIRA, K. R. O., Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande – PB, 2003.
- (11) MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; *Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros*. LCT – Livros Técnicos e Científicos, Editora S. A.; Rio de Janeiro, 2003.
- (12) HAJJAJI, M., KACIM, S., ALAMI, A., BOUADILI, A., MOUNTASSIR, M.; Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. **App. Clay Sci.**, v. 20, p. 1-12, 2001.
- (13) TORRES SÁNCHEZ, R. M.; Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 127, p. 135 – 140, 1997.
- (14) VOLZONE, C., CESIO, A. M.; Structural modifications of OH-Cr smectites after thermal treatment up to 1000°C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 48, p. 216 – 219, 1997.
- (15) CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W.; New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. **Mater. Lett.**, v. 33, p. 143-147, 1997.

- (16) SHEN, Y. H.; Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. **Chemosphere**, v. 44, p. 989-995, 2001.
- (17) XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROS, R. L.; Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **J. Coll. Sci.**, v. 277, p. 116-120, 2004.
- (18) XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R.; Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals. **App. Clay Sci.**, v. 48, p. 92-96, 2010.
- (19) WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P.; Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 280, p. 27-35, 2004
- (20) MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. **Anais 4º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, Campinas, 2007.
- (21) CERVANTES-UC, J. M.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D. R.; Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. **Thermochimica**, v. 457, p. 92-102, 2007.
- (22) XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L.; Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica**, v. 61, p. 515-525, 2005.
- (23) MELLAH, A.; CHEGOUCHE, S.; The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite. **Wat. Res.**, v. 31, p. 621 – 629, 1997.
- (24) INGKEZAKIS, V. J.; STYLIANOU, M. A.; GKANTZOU, D.; LOIZIDOU, M. D.; Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. **Desalination**, v. 210, p. 248-256, 2007.
- (25) KAYA, A.; ÖREN, A. H.; Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. **J. Hazard. Mater.**, v. 125, p. 183-189, 2005.
- (26) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; SILVA, V. J.; SILVA, J. A.; Caracterização da Argila cinza para utilização na remoção de zinco em efluentes sintéticos. **Anais 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Foz do Iguaçu, 2010.