

APROVEITAMENTO DA GLICERINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA OBTENÇÃO DE HÍBRIDO DE CAULINITA PARA ADSORÇÃO DE Cr³⁺

Edimilson Cândido Leonel, Emerson Henrique de Faria, Rosalinda Chedian Pimentel, Eduardo José Nassar*, Katia Jorge Ciuffi, Márcio José dos Reis e Paulo Sergio Calefi

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, Parque Universitário, 201, 14404-600 Franca - SP, Brasil

Recebido em 12/11/11; aceito em 1/3/12; publicado na web em 15/6/12

UTILIZATION OF GLYCERIN FROM BIODIESEL PRODUCTION TO OBTAINING KAOLINITE HYBRID FOR Cr³⁺ ADSORPTION. The aim of this work was to contribute to the creation of new ways of treating wastewater contaminated with Cr³⁺, based on solid-liquid adsorption. An adsorbent material was prepared by functionalization of kaolinite with glycerin biodiesel by-product. This material was tested for adsorption performed using a batch method, and results showed that inclusion of glycerin in the structure of kaolinite led to a significant increase in the capacity of Cr³⁺ adsorption. This contributes to the allocation of by-product of biodiesel and to the treatment of effluents from tanneries.

Keywords: adsorption; chromium; kaolinite.

INTRODUÇÃO

Biodiesel e glicerina

O biodiesel é comumente conhecido como um combustível renovável e sustentável, no entanto a utilização destes dois conceitos deve, em certos casos, ser vista com reserva. Como renovável entende-se que as matérias-primas e insumos sejam oriundos de fontes naturais, como plantas e animais, e por esta razão, podem ser utilizados e posteriormente repostos, enquanto o pressuposto de sustentabilidade ocorre quando determinado processo de produção ou produto tem a capacidade de suportar o consumo de maneira adequada.¹ Há ainda uma série de problemas a serem resolvidos, relacionados ao biodiesel, para tornar este combustível sustentável nas dimensões social, econômica e ambiental. Dentre estas medidas, talvez a mais importante seja a criação de possibilidades de utilização dos subprodutos gerados.¹

A reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras produz ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e a glicerina como principal subproduto. Para cada 900 mL de biodiesel produzido há uma consequente produção de 100 mL de glicerina.² Nesta proporção, são produzidos aproximadamente 230 mil m³ de glicerina a cada ano para cumprir a exigência imposta pelo B5 (meta estipulada pelo governo que impõe a adição de 5% de biodiesel a todo diesel comercializado em território nacional).

Mesmo a glicerina sendo um material industrialmente versátil, com possibilidades de transformação em diversos produtos, a enorme quantidade deste insumo produzido pela transesterificação excede em muito a capacidade de absorção do mercado nacional. Um aspecto fundamental nesta avaliação é que a glicerina bruta possui impurezas que impedem seu uso em muitas das aplicações convencionais, em substituição à glicerina comercial.

Atualmente pouco mais de 30 mil m³ de glicerina comercial são consumidos anualmente no Brasil, um volume menor que a quantidade de glicerina produzida.³ Além disso, há uma limitação na capacidade de tratamento de glicerina bruta no país, que conta apenas com 4 unidades de refino capazes de absorver os grandes volumes gerados de glicerina bruta.⁴ Assim, é necessário encontrar novas saídas para a utilização deste subproduto de maneira direta.⁵⁻⁷

O presente trabalho apresenta uma contribuição com o objetivo de encontrar alternativas viáveis para os excessos de glicerina bruta e propõe sua utilização na síntese de um material híbrido, mediante a funcionalização de caulinita com moléculas de glicerina.

Materiais híbridos de caulinita

A inserção de substâncias orgânicas no interior da estrutura da caulinita tem sido comumente reportada na literatura.⁸⁻¹¹ A caulinita é um argilomineral com estrutura cristalina formada pelo empilhamento de lamelas. Cada lamela é constituída de duas folhas cristalinas: uma folha tetraédrica formada por sílica e outra octaédrica formada por alumina, ambas mantendo-se coesas pelo compartilhamento de átomos de oxigênio.⁸⁻¹¹ Moléculas orgânicas podem reagir covalentemente com o grupo aluminol (Al-OH) superficial e dos espaços interlamelares da caulinita, eliminando água, o que caracteriza a funcionalização.⁸⁻¹¹

A síntese de um material híbrido de caulinita com determinada substância orgânica se dá mediante a formação prévia de um material precursor. Nesta etapa, uma molécula altamente polar e de tamanho pequeno, geralmente dimetilsulfóxido, é inserida no interior da caulinita, a fim de que aumente seu espaçamento interlamelar, o que possibilita a inserção das moléculas ligantes e a formação da ligação entre a molécula orgânica e a matriz inorgânica.¹²⁻¹⁵ Por conseguinte, a síntese do híbrido é possível pela substituição do dimetilsulfóxido, no interior da lamela, pela molécula de interesse. Dependendo das condições termodinâmicas nas quais esse processo ocorre, pode haver a formação de materiais híbridos com moléculas orgânicas funcionalizadas (ligação covalente) ou simplesmente intercaladas (moléculas ligadas por ligações fracas, como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals). A funcionalização de caulinita com alcoóis, dióis e polióis, incluindo a glicerina, já foi reportada em alguns trabalhos.^{8,12,16}

Novas tecnologias envolvendo materiais híbridos representam um grande avanço e permitem melhorias e reformulações de uma infinidade de processos. Possibilitam também a substituição de materiais e métodos nocivos ao meio ambiente. O estudo das propriedades de materiais híbridos a partir de caulinita se justifica, devido ao baixo custo deste argilomineral e às aplicações industriais possíveis para os mesmos.

*e-mail: ejnassar@unifran.br

Adsorção de metais pesados de efluentes

Uma importante aplicação de materiais híbridos, que tem sido muito estudada recentemente, é sua utilização como adsorventes para os mais diversos tipos de substâncias, sobretudo para íons de metais potencialmente tóxicos de efluentes industriais.¹⁷⁻²² Com esse propósito, vários materiais como a haloisita,²⁰ saponita²³ e vermiculita,²⁴ além da caulinita,²⁵ têm sido estudados. Estes materiais híbridos são geralmente sintetizados através da modificação com substâncias orgânicas de matrizes inorgânicas e apresentam características das partes orgânica e inorgânica, conferindo propriedades especiais que não são possíveis para ambos os materiais isoladamente. No caso especial da adsorção de crômio, processos como a biossorção,²⁶⁻²⁹ adsorção por sílica modificada²² e o uso de materiais alternativos²⁷ têm sido relatados na literatura. O estudo da adsorção de crômio para tratamento de efluentes se justifica, devido ao potencial toxicológico desta espécie.²⁶⁻²⁹

De acordo com a classificação de Pearson,³⁰ íons metálicos como o Cr^{3+} (ácido duro) possuem grande afinidade com hidroxilas (base dura), sendo possível, deste modo, a formação de complexo envolvendo as duas espécies, o que sustenta a possibilidade de produção de adsorventes para este íon produzido a partir de glicerina, rica em hidroxilas.

Contaminação de efluentes por crômio

A comunidade científica é unânime em considerar que a emissão descontrolada de águas residuais com metais pesados provoca sérios problemas ambientais e de saúde pública.²⁶⁻²⁹ Atividades industriais como metalurgia, indústrias têxteis, curtumes, produção de plásticos, tintas, entre outros, têm como consequência a acumulação de metais nas águas, nos sedimentos dos rios e nos organismos.²⁶⁻²⁹

A remoção de íons de metais potencialmente tóxicos de efluentes é importante não apenas ambiental como também economicamente, haja vista a possibilidade de reutilização destes metais e, também, da água presente no efluente. No entanto, leis ambientais desatualizadas quanto à imposição de parâmetros ambientais resultaram, ao longo dos anos, na escolha por uma metodologia mais econômica para o tratamento destes efluentes, ainda que resulte em resíduos secundários.³¹

Em indústrias que utilizam íons metálicos em seus processos, o tratamento dos efluentes é normalmente feito pela elevação do pH, que resulta na formação de hidróxidos pouco solúveis, ocorrendo a precipitação dos mesmos. Esta metodologia, apesar de simples e relativamente barata, possui algumas desvantagens significativas como a produção de resíduos secundários perigosos, a utilização de grandes quantidades de produtos químicos e a impossibilidade de recuperação dos metais.^{31,32}

O curtume é um exemplo de indústria onde ocorre a utilização de metais no processo de produção. Os diferentes processos físico-químicos do curtume objetivam a limpeza da pele animal, a depilação, a adequação da estrutura celular da pele e, por fim, o curtimento, etapa principal do processo. A substância curtente mais comumente utilizada é o sulfato monobásico de crômio (CrOHSO_4) aplicada em forma de banhos nas peles animais. O resíduo do banho de curtimento é o principal e mais perigoso efluente desta indústria.³²

Segundo o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (Senai-RS), o tratamento de efluentes mais adequado para os curtumes deve incluir um tratamento preliminar para o banho residual de curtimento, devendo o crômio ser precipitado separadamente dos demais resíduos. No entanto, a metodologia que tem sido empregada se baseia numa etapa única, onde todos os metais são precipitados, formando um lodo residual que contém uma mistura de vários metais. O resíduo formado por esta prática é classificado como Classe 1 (maior nível

de perigo ambiental). Devido aos riscos em potencial, este resíduo deve ser obrigatoriamente descartado em aterros sanitários adequados, o que acaba por se tornar uma fonte de gastos intermináveis para o curtume. Soma-se a isso a responsabilidade por muitos anos pelos rejeitos depositados no aterro.³³

Face aos fatos mencionados, uma proposta de mudança na metodologia para o tratamento de efluentes de curtumes se justifica, devido à possibilidade de melhoria significativa. O processo de adsorção para o tratamento preliminar do banho residual do curtimento possibilita, entre outras coisas, a redução de custos devido à disposição de resíduos. O presente trabalho apresenta um estudo sobre a obtenção e utilização de um material adsorvente para íons Cr^{3+} , produzido a partir de caulinita e glicerina residual de biodiesel, com a finalidade de aplicação no tratamento preliminar de efluentes de curtume.

PARTE EXPERIMENTAL

A purificação da caulinita foi feita por decantação de uma suspensão deste argilomineral em água destilada, baseando-se na Lei de Stokes. Após a obtenção de quantidade suficiente de caulinita purificada (Ka), procederam-se às etapas para formação de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Ka-DMSO). As etapas de purificação e intercalação da caulinita estão descritas na literatura.¹⁰

O material híbrido de caulinita funcionalizada com glicerina (Ka-Gli) foi obtido conforme procedimentos descritos anteriormente por Detellier,¹² para funcionalização de argilominerais com polialcoóis. Formou-se uma suspensão utilizando 3,5 g de Ka-DMSO e 175 mL de glicerina bruta (80,9% glicerol, 12,2% etanol, 4,5% água e 2,4% cinzas, em massa). A suspensão foi colocada em banho termostático a uma temperatura de 150 °C. Após 48 h, o material sólido foi recuperado por centrifugação e lavado com etanol e seco em estufa a 100 °C.^{34,35}

Os materiais sólidos foram caracterizados por difração de Raios X (DRX), material em pó, em um equipamento Rigaku MiniFlex II, empregando radiação filtrada Cu K_α , com velocidade de varredura de 2°/min; espectroscopia vibracional na região do infravermelho – com transformada de Fourier (IVTF) usando um espectrofotômetro Bomem MB100, utilizando pastilhas de KBr e análise térmica (TG/DTG) em um TA Instruments - SDT Q600 – Simultaneous DTA-TGA, na faixa de temperatura de 25 a 1100 °C com razão de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera de N_2 e fluxo de 100 mL/min.

Testes de adsorção

O coeficiente de absorvidade molar do crômio foi determinado utilizando um espectrofotômetro Hewlett-Packard, Diode array. Para isso, foram utilizadas 5 soluções de CrCl_3 com concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mmol L^{-1} , a partir de solução estoque de 0,1 mol L^{-1} . O coeficiente de absorvidade molar do Cr^{3+} foi empregado para se determinar a concentração de Cr^{3+} em todas as soluções utilizadas, posteriormente, nos testes de adsorção.

Para os testes da cinética de adsorção foram preparadas 2 suspensões com 5 mL de solução de CrCl_3 com concentração de 6 mmol L^{-1} e 0,1 g de cada material adsorvente (Ka-PUR e Ka-Gli). Colocaram-se as suspensões sob agitação magnética e, periodicamente, eram centrifugadas e tinham seu sobrenadante encaminhado para análise espectrofotométrica. Após análise, o sólido centrifugado era suspenso novamente no sobrenadante analisado, repetindo-se os procedimentos. Objetivou-se determinar, através da cinética de adsorção, o tempo gasto para que o processo de transferência de massa entre a solução de Cr^{3+} e a superfície do material adsorvente se estabilizasse. Após a determinação do tempo de operação, o mesmo foi usado como referência para os estudos de equilíbrio de adsorção.

Em cada condição do processo, a quantidade de Cr^{3+} adsorvida (Q) foi calculada através da equação:

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

na qual C_i e C_f são, respectivamente, as concentrações de íons Cr^{3+} antes e após adsorção, V é o volume da suspensão m é a massa do material adsorvente utilizada no processo. A quantidade calculada representa a relação da quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa de material adsorvente.

No estudo do equilíbrio de adsorção foram empregados dois conjuntos de tubos de ensaio contendo 5 mL de solução de CrCl_3 , com diferentes concentrações (2, 4, 6, 8 e 10 mmol L^{-1}), e 0,1 g de material adsorvente (Ka-PUR e Ka-Gli). O tempo utilizado nos testes de adsorção foi o tempo determinado pela cinética.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os materiais Ka-PUR, Ka-DMSO e Ka-Gli. No espectro da Ka-DMSO podem ser observadas duas bandas, em 3540 e 3503 cm^{-1} , atribuídas às vibrações das hidroxilas interlamelares ligadas às moléculas de DMSO por ligações de hidrogênio.¹⁰⁻¹² O desaparecimento destas bandas no espectro obtido para a Ka-Gli sugere a substituição das moléculas de DMSO por moléculas de glicerina na região interlamelar da caulinita. Para a banda em 3620 cm^{-1} , não se observam alterações nos espectros de todos os materiais, o que se explica, pois, essa banda é correspondente às hidroxilas intralamelares da caulinita que, devido à localização destas na estrutura da caulinita, estão impossibilitadas de sofrer alterações provocadas por mudanças no espaçamento basal do argilomineral.¹⁰⁻¹² Outras bandas em 3695, 3668 e 3653 cm^{-1} , também características de grupos hidroxilas, têm intensidades diminuídas e/ou foram deslocadas para outros números de onda. Estas mudanças estão relacionadas às hidroxilas interlamelares ligadas, por ligações de hidrogênio, a moléculas de DMSO e/ou glicerina.¹⁰⁻¹² A modificação dos espectros na região das absorções características dos grupos OH interlamelares sugere a ocorrência de funcionalização de moléculas de glicerina neste espaço. A banda de absorção alargada em 3450 cm^{-1} representa a existência de água, que pode estar na estrutura do material ou na pastilha de KBr usada para realizar a análise espectrofotométrica. Esta banda também sofre a influência daquelas em 3540 e 3503 cm^{-1} , características da interação de DMSO com a caulinita. Outra diferença entre o espectro dos materiais é a variação na intensidade da banda que aparece em 3600 cm^{-1} . Esta banda, de acordo com Detellier *et al.* está relacionada à interação, por ligação de hidrogênio, envolvendo grupos OH da glicerina, que não foram ligados covalentemente, com aqueles grupos OH do aluminol da caulinita.³⁶

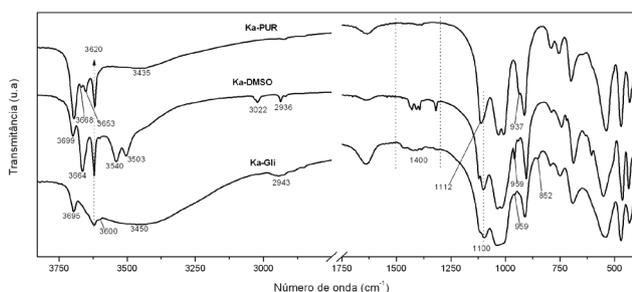


Figura 1. Espectros vibracionais obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para Ka-PUR, Ka-DMSO e Ka-Gli

Ainda na Figura 1, pode ser observado no espectro de Ka-DMSO, em relação ao espectro da caulinita purificada, o deslocamento da banda em 937 para 959 cm^{-1} , o que evidencia a intercalação de moléculas orgânicas no espaço interlamelar da caulinita. No espectro vibracional obtido para a Ka-Gli, a funcionalização pode ser evidenciada pelo desaparecimento da banda em 937 cm^{-1} .³⁶ Bandas relativas à deformação da ligação C-H são observadas em 1400 cm^{-1} , principalmente no espectro de Ka-DMSO, assim como são observadas as bandas atribuídas a grupos metilênicos na região entre 2800 e 3050 cm^{-1} .³⁷ O aparecimento dessas bandas com menor intensidade também no material híbrido reforça a ideia de haver uma mistura de glicerina e DMSO remanescente no interior das lamelas da caulinita.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X obtidos para Ka-PUR, Ka-DMSO e Ka-Gli. O difratograma para a Ka-PUR apresenta um pico em 2θ igual a 12,3° que, de acordo com a Equação de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$) corresponde a um espaçamento basal de 7,19 Å (d_{001}). Com a intercalação da caulinita com DMSO, ocorre uma expansão da distância entre as lamelas de caulinita e o pico de difração é deslocado para um valor de 2θ igual a 7,8°, que corresponde a um espaçamento basal de 11,33 Å. O difratograma da caulinita funcionalizada, Ka-Gli, mostra um pico de difração em 2θ igual a 7,9°, com intensidade diminuída em relação ao pico observado no difratograma para a Ka-DMSO. Isso indica que o material híbrido é lamelar, porém, um pouco menos organizado que o material precursor. O espaçamento basal calculado para a Ka-Gli corresponde a 11,19 Å. A diminuição do espaçamento basal de Ka-Gli em relação ao espaçamento basal da Ka-DMSO é atribuída à formação de ligação covalente envolvendo os grupos OH presentes na glicerina e os grupos aluminol do argilomineral, ou seja, a condensação com a consequente liberação de água. Os resultados de DRX, aliados a outras técnicas analíticas, sustentam a tese de que a ligação covalente, característica da funcionalização, tenha ocorrido. Os cálculos obtidos através do difratograma de cada material estão sumarizados na Tabela 1.

A Figura 3 apresenta as curvas obtidas por análises termogravimétricas da Ka-PUR e da Ka-Gli. A diferença de nível dos patamares

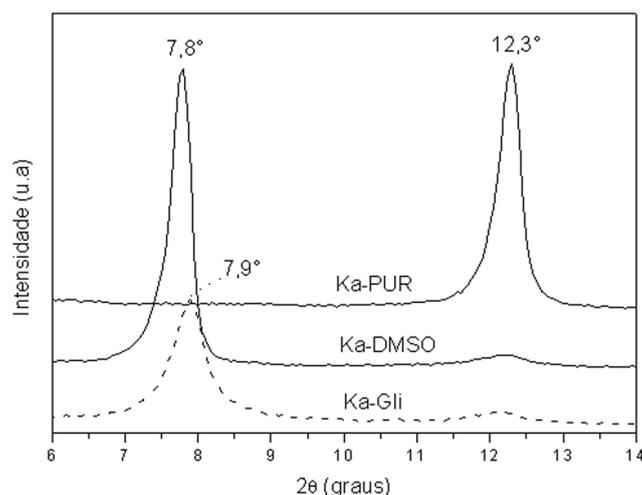


Figura 2. Difratogramas obtidos por difração de Raios X para Ka-PUR, Ka-DMSO, Ka-Gli)

Tabela 1. Dados obtidos por difratometria de Raios X

Material	2θ	d_{001} (Å)	d_{001} (nm)
Ka-PUR	12,30	7,190	0,719
Ka-DMSO	7,800	11,33	1,133
Ka-Gli	7,900	11,19	1,119

que aparecem em temperaturas superiores a 600 °C se relaciona com a quantidade de material orgânico presente no híbrido. Esta quantidade de material orgânico corresponde principalmente à glicerina, sustentada pelo fato de que durante o processo de síntese do material Ka-Gli, as condições operacionais (tempo de reação e temperatura) são suficientes para a eliminação do DMSO.¹⁰⁻¹²

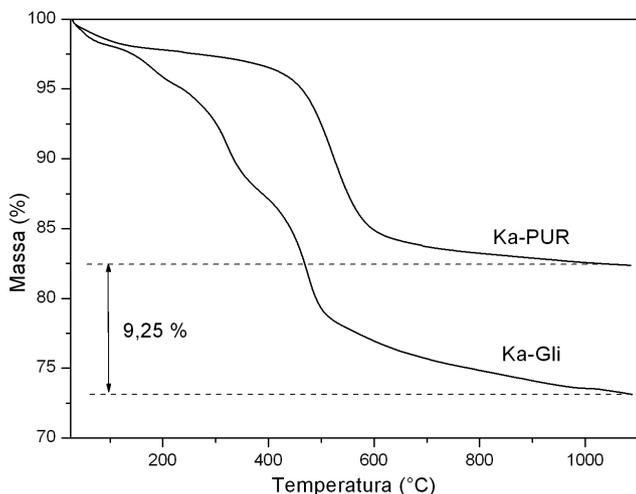


Figura 3. Curvas termogravimétricas obtidas para a Ka-PUR e Ka-Gli

A Figura 4 mostra as curvas TG e DTG da caulinita funcionalizada com glicerina. Nela é possível evidenciar os fenômenos de perda de massa e relacioná-los com suas respectivas temperaturas. A primeira etapa de perda de massa até aproximadamente 100 °C é atribuída à eliminação de água.¹⁰⁻¹² A segunda, entre 100 e 220 °C, com pico em 179 °C é atribuída à eliminação de DMSO (temperatura de ebulição = 183 °C) remanescente da síntese.¹⁰⁻¹² A terceira etapa de decomposição, de 220 a 380 °C, com pico próximo a 318 °C é atribuída à eliminação de moléculas de glicerina da estrutura do material híbrido. Esta atribuição fundamenta-se no ponto de ebulição da glicerina (290 °C). A quarta etapa, que ocorre a partir de 380 °C, com pico em 470 °C é relativa à desidroxilação da caulinita, ou seja, ocorre a condensação das hidroxilas do aluminol, com a consequente formação de água. As quantidades aproximadas de massa eliminada nas etapas de decomposição foram, respectivamente, 2,2; 2,8; 7,6 e 14,6%.

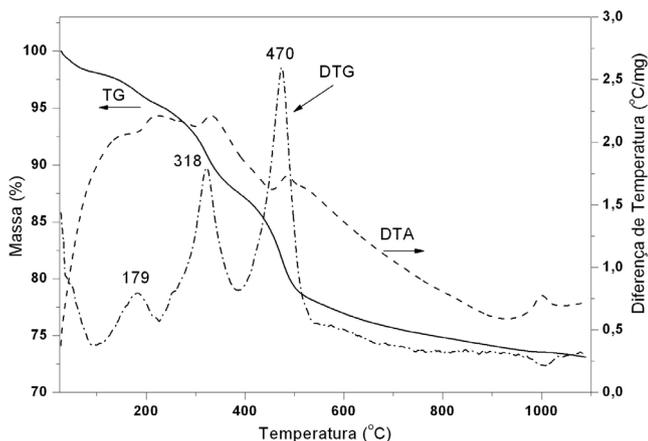


Figura 4. Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) do material híbrido Ka-Gli

Uma das mais importantes informações obtidas pela análise térmica do material híbrido refere-se à temperatura onde ocorre o pico relacionado à eliminação de glicerina, próximo a 318 °C. Este

valor apresenta uma diferença significativa em relação à temperatura de ebulição da glicerina (290 °C). A curva DTA, da Figura 4, mostra que a eliminação da glicerina nesta etapa de decomposição é um processo exotérmico. Pode-se propor, com base neste resultado, que moléculas de glicerina estão ligadas às hidroxilas do aluminol por ligações covalentes, baseando-se no fato de a ligação covalente ser mais forte que a ligação de hidrogênio, necessitando, portanto, de maior energia para ser quebrada. Caso a molécula de glicerina se encontrasse apenas inserida no meio das lamelas, intercalada, a temperatura de desprendimento destas moléculas provavelmente seria próxima a 290 °C, assim como ocorre para a eliminação do DMSO.

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos pelo estudo de cinética de adsorção de Cr³⁺, ou seja, a variação da concentração de Cr³⁺ ao longo do tempo de processo. Observa-se que a quantidade de Cr³⁺ adsorvida ao material híbrido (Ka-Gli) se mantém praticamente constante após um período de 300 min, o que evidencia que o processo de transferência de massa atingiu o estado de equilíbrio.

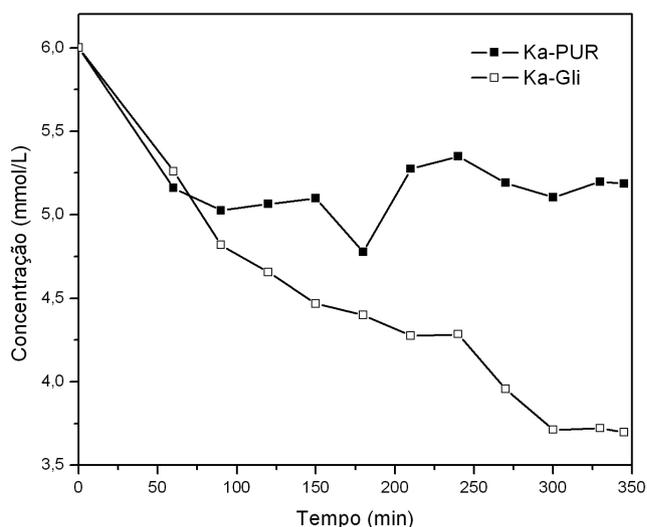


Figura 5. Variação da concentração de Cr³⁺ em função do tempo de contato para os dois materiais adsorventes, Ka-PUR e Ka-Gli

A Figura 6 apresenta as isotermas obtidas pelo estudo de equilíbrio de adsorção. Os resultados mostraram que o material híbrido Ka-Gli possui maior capacidade de adsorção que a Ka-PUR, o que se observa ao longo de toda a isoterma. A quantidade máxima de material adsorvido para a Ka-Gli foi da ordem de 0,051 mmol g⁻¹, enquanto que para a Ka-PUR a quantidade máxima adsorvida foi da ordem de

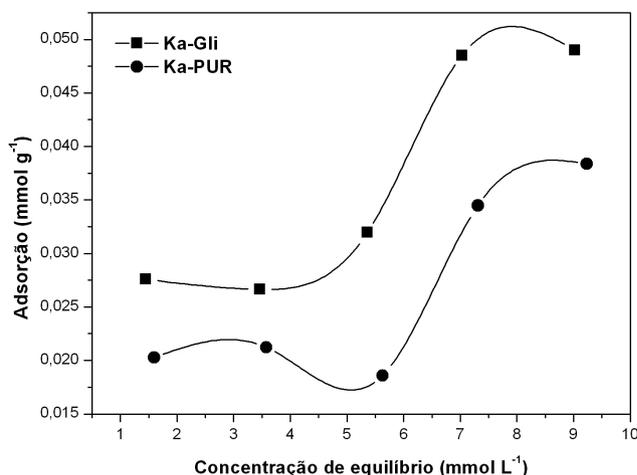


Figura 6. Isotermas de adsorção de íons Cr³⁺ em Ka-PUR e em Ka-Gli

0,037 mmol g⁻¹, o que significa uma capacidade de adsorção cerca de 38% maior para o adsorvente Ka-Gli. A quantidade adsorvida determinada para a caulinita pura está de acordo com a apresentada na literatura por Dogan *et al.*, que estudaram a adsorção de Cr³⁺, além de outros cátions, variando as condições experimentais (temperatura, pH, tempo e concentração inicial de Cr³⁺).³⁷ Este resultado indica que a glicerina apresenta um papel importante para o aumento da capacidade de adsorção do Cr³⁺, o que pode ser explicado em função de a glicerina aumentar a quantidade de sítios (OH) para a adsorção.³⁰

CONCLUSÕES

A formação do material híbrido de caulinita com glicerina proveniente da produção do biodiesel foi obtida com sucesso, de acordo com as informações obtidas pelo conjunto de técnicas de caracterização utilizadas. O híbrido de caulinita com glicerina é capaz de adsorver íons Cr³⁺ de forma mais eficiente e em maior quantidade que a caulinita purificada, o que permite concluir que a glicerina, proveniente da produção do biodiesel, contribuiu efetivamente para um aumento significativo da capacidade de adsorção de Cr³⁺.

A possibilidade de desenvolvimento de um adsorvente para Cr³⁺, produzido a partir de caulinita e glicerina do biodiesel, representa uma proposta viável para o tratamento de efluentes de indústrias que contenham o Cr³⁺ como contaminante, como é o caso do curtume. A utilização do subproduto do biodiesel representa, portanto, uma importante contribuição na promoção da sustentabilidade do processo de produção deste biocombustível.

REFERÊNCIAS

- Moret, A. S.; Sganderla, G. C. S.; Guerra, S. M. G.; Marta, J. M. C.; *Espaço Energia* **2009**, 2, 14.
- Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1374.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 19.
- Guimarães, J. L.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília, Brasil, 2007.
- Hesse, H.; Cremonese, E. B.; Schneider, R. C. S.; Nunes, M. R. S.; Bottega, D. P.; *Resumos do XVI Encontro de Química da Região Sul*, Blumenau, Brasil, 2008.
- Medeiros, M. A.; Leite, C. M. M.; Lago, R. M.; *Chem. Eng. J.* **2012**, 180, 364.
- Medeiros, M. A.; Oliveira, D. L.; Sansiviero, M. T. C.; Araújo, M. H.; Lago, R. M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol* **2010**, 85, 447.
- Gardolinski, J. E.; *Tese de Doutorado*, Faculdade de Matemática e Ciências Naturais de Christian-Albrechts, Alemanha, 2005.
- Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G.; *Handbook of Clay Science*, Elsevier: Amsterdam, 2006.
- de Faria, E. H.; Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 335, 210.
- de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 516.
- Detellier, C.; Kerstin, B. B.; Elbokl, T. A.; *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2566.
- Frost, R. L.; Martens, W. N.; Kristof, J.; Horvath, E.; *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 4162.
- Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E.; Klopogge, J. T.; *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 9654.
- Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T.; *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 8519.
- Marangon, A. A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2008.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 162, 39.
- Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 140, 114.
- Ghorbel-Abid, I.; Jrad, A.; Nahdi, K.; Trabelsi-Ayadi, M.; *Desalination* **2009**, 246, 595.
- Jiang, M.-q.; Wang, Q.-p.; Jin, X.-y.; Chen, Z.-l.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 332.
- Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.
- Airoid, C.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 496.
- Mellouk, S.; Cherifi, S.; Sassi, M.; Marouf-Khelifa, K.; Bengueddach, A.; Schott, J.; Khelifa, A.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, 44, 230.
- Medeiros, M. A.; Sansiviero, M. T. C.; Araújo, M. H.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, 45, 213.
- Avila, L. R.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341, 186.
- Mishra, S.; Doble, M.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2007**, 71, 874.
- Hua, Y.; Baoyan, H.; Xianyan, L.; Hui, P.; Jinshao, Y.; Feng, Y.; *Water Res.* **2008**, 42, 3981.
- Sari, A.; Tuzen, M.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, 160, 349.
- Elangovan, R.; Philip, L.; Chandraraj, K.; *Chem. Eng. J.* **2008**, 141, 99.
- Pearson, R. G.; *Science* **1966**, 151, 172.
- Ferraz, A. I. O. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Minho, Portugal, 2007.
- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Rio Grande do Sul – SENAI-RS; *Introdução ao tratamento de efluentes industriais*, Centro Tecnológico do Couro, 1991.
- Dettmer, A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
- Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; *Cerâmica* **2003**, 49, 120.
- Gardolinski, J. E.; Martins Filho, H. P.; Wypych, F.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 30.
- Brandt, K. B.; Elbokl, T. A.; Detellier, C.; *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2566.
- Dogan, M.; Turan, P.; Alkan, M.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 148, 56.