

II-221 - ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE UMA ORGANO-ARGILA NA REMOÇÃO DE ÓLEO POR PROCESSO DE ADSORÇÃO**Rafael Gonçalves de Barros⁽¹⁾**

Graduando em Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal de Campina Grande.

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Doutora pela Universidade de Poitiers, França. Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Luciana Viana Amorim

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Doutora em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Professora da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

Elaine Lopes da Silva

Química licenciada pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UEPB. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Endereço⁽¹⁾: João Julião Martins, 642 – Conjunto dos Professores – Campina Grande – PB – CEP:– Brasil – Tel: (83) 9642-0284 – e-mail: rafaelgdebarros@gmail.com**RESUMO**

O descarte de água contaminada por óleo realizado a partir de indústrias gera preocupação pelo impacto que estes efluentes causam ao meio ambiente, em especial aos corpos hídricos. A legislação ambiental vigente determina teores máximos de óleo em efluentes industriais a serem descartados. As argilas podem ter suas propriedades alteradas para remover contaminantes presentes em água. O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência de uma tecnologia alternativa no tratamento de efluentes oleosos industriais, por meio de utilização de argila Brasgel PA organofílica como agente de adsorção. A técnica utilizada para caracterização foi: Difração de Raios X (DRX). Para avaliar a argila como adsorvente, quanto a sua Capacidade de Remoção (q_{eq}) e seu Percentual de Remoção (% Rem) de óleo, foi utilizado o sistema de Banho Finito. A técnica de caracterização evidenciou a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. Os testes em sistema de banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) de até 99,67% e capacidade de remoção (q_{eq}) de até 49,84 mg/g, indicando que a argila Brasgel PA tratada com Genamin é uma alternativa bastante significativa no processo de remoção de óleo.

PALAVRAS-CHAVE: Argila organofílica, adsorção, efluentes, oleosos.**INTRODUÇÃO**

Um dos grandes desafios de indústrias que geram quantidades expressivas de água contaminada por óleo durante suas atividades de funcionamento é como remover o óleo disperso neste tipo de efluente industrial. Conforme Gryta *et al.* (2001), grande parte dos efluentes oleosos apresenta-se na forma de emulsões óleo/água.

O óleo presente em solução aquosa pode apresentar-se sob as formas: livre, disperso e emulsificado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm ; esse tipo de dispersão é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais, contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais (SILVA, 2010). Rubio *et al.* (2002) relatam que nos fluidos orgânicos a separação óleo/água se torna especialmente difícil quando o óleo está emulsificado e, apresenta grau de dificuldade maior quando o tamanho das gotas é pequeno ou quando as emulsões são quimicamente estáveis.

A presença de compostos orgânicos como contaminantes no meio ambiente é de grande preocupação (YURI *et al.*, 2011). A água contaminada com o óleo é prejudicial à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de difusão de oxigênio, por esse motivo, remover o óleo da água apresenta um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (REED *et al.*, 1999; SRIJAROONRAT *et al.*, 1999). A fim de aumentar as alternativas de tecnologias para o tratamento de efluentes industriais foi introduzida no tratamento de água e águas residuárias a tecnologia da argila organofílica (WAELENS, 2008). Adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos em laboratório. Pesquisas interessadas na produção de adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado têm se intensificado nos últimos anos. Particularmente, as argilas têm chamado atenção como materiais adequados para a remoção de óleos emulsificados em água (ALTHER, 2008; MOAZED *et al.*, 2005). A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas (SOUZA SANTOS, 1992).

As vantagens de uso desses adsorventes argilominerais se relacionam principalmente com o relativo baixo custo, satisfatórias características texturais para o processo, excelente capacidade de adsorção de poluentes orgânicos (AMARI *et al.*, 2010; MIRANDA *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2009), moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, fazendo com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa, e resistência à temperatura e a solventes. A síntese das argilas organofílicas baseia-se nas interações que os minerais de argila podem ter com os compostos orgânicos e podem ser feitas pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas (PAIVA *et al.*, 2008).

Diante do exposto o objetivo da pesquisa do presente trabalho é estudar a eficiência de uma tecnologia alternativa de remoção de óleo visando o tratamento de efluentes oleosos, por meio do uso de argila organofílica como adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. Foram utilizados a argila Brasgel PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) e o Sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio-CTAC (Genamin - Clariant).

Nesta seção serão expostos os materiais e métodos utilizados na pesquisa para obtenção da argila organofílica, caracterização e análise referente ao desempenho desta argila na separação óleo/água de efluentes oleosos sintéticos, pelo processo de adsorção.

A Figura 1 ilustra um panorama das etapas da pesquisa, que tem início no preparo da argila bentonita Brasgel PA organofílica, prosseguindo-se com técnicas de caracterização desta e remoção de óleo do efluente sintético.



Figura 1: Ilustração das etapas da pesquisa com argila Brasgel PA.

MATERIAIS

- Argila Bentonítica Brasgel PA fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN)
- Sal quaternário de amônio: cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), (Clariant)
- Cloreto de sódio (NaCl), (Chemco)
- Clorofórmio P.A. (Synth)
- Solventes: Gasolina comercial, Diesel comercial, Querosene comercial e óleo lubrificante, marca Lubrax
- Vidrarias: béquer, bureta, balão volumétrico, frasco erlenmeyer, frasco kitassato, pipeta graduada, proveta, vidro de relógio
- Peneira (200 *mesh*), abertura de 0,005mm
- Tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005mm
- Agitador mecânico de alta velocidade (Marconi, MA 147)
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D)
- Balança analítica (Marte – AI 200 C)
- Agitador/Aquecedor (IKA)
- Bomba a vácuo (Quimis – O 355 B)
- Estufa (Fanem – 315 SE)
- Espectrofotômetro de UV – Visível (Pró- análise, UV- 1600)

MÉTODOS

PRIMEIRA ETAPA: ORGANOFILIZAÇÃO (OBTENÇÃO DA ORGANO-ARGILA) E CARACTERIZAÇÃO

ORGANOFILIZAÇÃO

Inicialmente, foi preparada uma dispersão aquosa com concentração de 4% em peso de argila Brasgel PA (32 g), sob agitação mecânica constante. Adicionou-se lentamente 32 g da argila natural a um becker contendo 768 ml de água destilada, logo após continuou-se a agitação por 20 minutos. Visto que a argila encontrava-se na forma sódica, não foi necessário realizar a troca dos cátions interlamelares das argilas pelo sódio. Após a agitação, o sal quaternário de amônio (Genamin) foi acrescentado na proporção de 100meq/100g de argila e agitou-se por 30 minutos. Foi possível perceber a efetivação da organofilização, pela separação entre a argila hidrofóbica e a água, o que pode ser observado na Figura 2. Ao término dessa etapa, realizou-se o processo de filtragem em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, utilizando papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada e o filtrado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, sendo em seguida desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e submetido à caracterização.

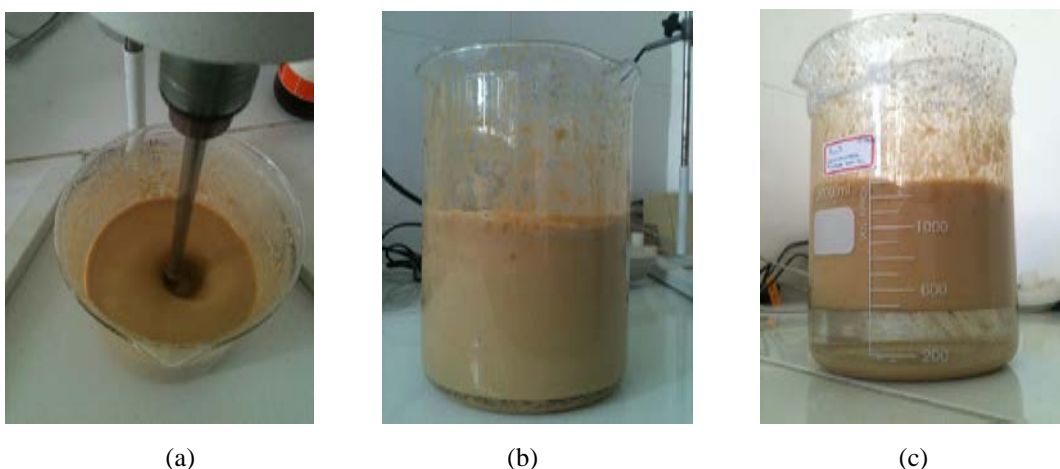


Figura 2: Comportamento da argila Brasgel PA: (a) Hidrofílica em dispersão aquosa sob agitação mecânica; (b) Após adição do Genamin (c) Hidrofóbia (Organofílica).
Fonte: Própria (2014).

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Inchamento de Foster

Permite avaliar o grau de dispersão da argila e seu inchamento em compostos orgânicos. Em outras palavras, permite avaliação da afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas orgânicas dos solventes (gasolina, querosene, óleo diesel). Baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95). Os graus de inchamento foram estabelecidos de acordo com a Tabela 1, localizada abaixo:

Tabela 1. Graus de Inchamento de Foster segundo Vianna *et al*, 2002.

<i>Inchamento</i>	<i>Faixa</i>
<i>Não-Inchamento</i>	≤ 2 mL/g
<i>Baixo</i>	3 a 5 mL/g
<i>Médio</i>	6 a 8 mL/g
<i>Alto</i>	>8 mL/g

Fonte: Vianna *et al*, 2002.

O teste foi feito no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LabNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande. As Figuras 3a e 3b ilustram o inchamento de argila Brasgel PA natural e organofílica, respectivamente.

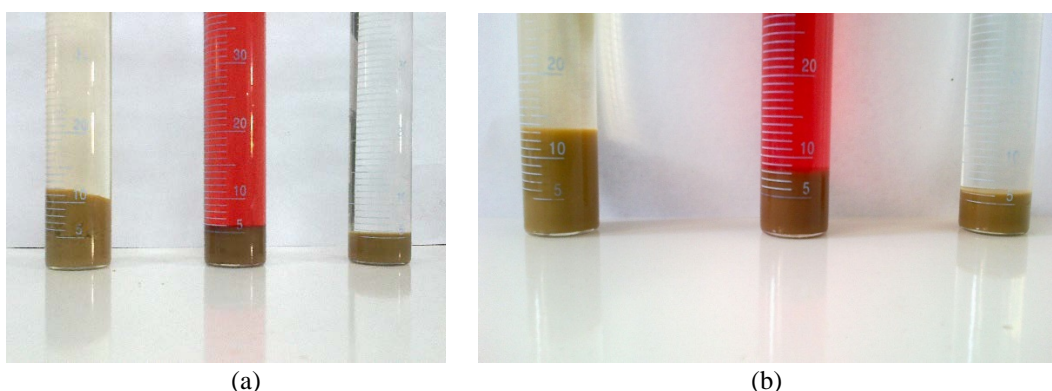


Figura 3: (a) Argila Brasgel PA natural imersa em compostos orgânicos (gasolina, diesel e querosene, respectivamente). (b) Argila Brasgel PA organofílica imersa em compostos orgânicos (gasolina, diesel e querosene, respectivamente).

Capacidade de Adsorção

Avalia a capacidade de adsorção da argila imersa em solventes orgânicos (gasolina, querosene e óleo diesel). Baseada no “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” através das normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

Difração de Raio-X (DRX):

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50°.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas das amostras da argila Brasgel PA natural e organofílica.

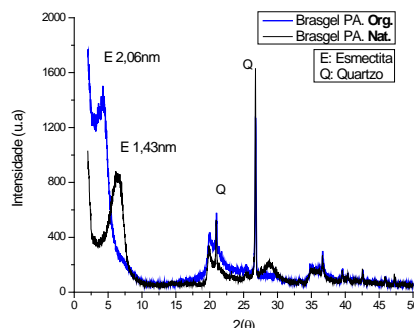


Figura 4. Difratogramas das amostras da argila Brasgel PA natural e Brasgel PA organofílica.

A técnica de difração de raios X (DRX) permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais, a variação do pico característico da argila natural e da argila modificada quimicamente. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação (PAIVA *et al.*, 2008).

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 4, é possível verificar que a argila Brasgel PA natural apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente 6,15° e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,43 nm. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (XI *et al.*, 2010). Constata-se que a argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm (MURRAY, 2006). Analisando-se o difratograma obtido para a argila Brasgel PA organofílica pode-se observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 1,43 nm para 2,06 nm ao se comparar com o difratograma da argila natural. Esta diferença foi de 0,63 nm. Esse aumento expressivo na d_{001} da argila Brasgel PA organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independentemente do sal utilizado (SILVA *et al.*, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2013).

SEGUNDA ETAPA: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL, PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA, ENSAIOS DE BANHO FINITO E DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ÓLEO

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nesta etapa foi adotado um planejamento fatorial experimental 2^2 , com triplicata no ponto central, para analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento, concentração inicial (100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L) e agitação mecânica (100 rpm, 200 rpm e 300 rpm), sobre as respostas: porcentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}).

PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA

As emulsões foram preparadas com concentrações 100, 300 e 500 ppm utilizando óleo lubrificante da marca lubrax. Estimou-se a quantidade de óleo necessária para obter as emulsões e estas foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm durante 20 minutos, para garantir a completa formação das emulsões água/óleo. Para tornar as emulsões salinas, foi adicionado cloreto de sódio na concentração de 5000 mg/L.

ENSAIOS DE BANHO FINITO (ADSORÇÃO EM BATELADA)

Tomando como base a matriz de planejamento, preparou-se os ensaios de banho finito. Adicionou-se 0,5 gramas do adsorvente a 50 mL das emulsões com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500mg/L. Após

esta adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002). Em seguida, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo. O mesmo foi realizado para as amostras sem agitação.

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS, PERCENTUAL DE REMOÇÃO E CAPACIDADE DE REMOÇÃO

A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) foi determinada através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações 2 e 3 respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C) \quad \text{Equação (2)}$$

Em que: %Rem: percentagem de remoção; q_{eq} : capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente); V : volume de solução (mL); m : massa de adsorvente (g); C_i : concentração inicial (mg/L); C : concentração final.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}), de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos. Para efeito de comparação, realizou-se 2 experimentos sem agitação, no sistema de remoção de óleo em emulsões óleo/água pela argila Brasgel PA organofílica, em que C_0 : Concentração inicial de óleo; C : Concentração final de óleo; %Rem: porcentagem de remoção total de óleo e q_{eq} : Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para a argila organofílica Brasgel PA.

Ensaio	C_0 (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C (mg/L)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
1	100	100	2.49	97.51	9.75
2	500	100	1.83	99.63	49.82
3	100	300	1.22	98.78	9.88
4	500	300	1.64	99.67	49.84
5	300	200	3.60	98.80	29.64
6	300	200	1.03	99.66	29.90
7	300	200	2.57	99.14	29.74

Tabela 3. Resultados obtidos em testes na remoção de óleo, sem agitação.

Ensaio	C_0 (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C (mg/L)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
1	100	0	1.86	98.14	9.81
2	500	0	4.53	99.09	49.55

Os dados apresentados na Tabela 2, para os experimentos com agitação, indicam que a maior porcentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi encontrada no ensaio 4, nas seguintes condições: fator de agitação de 300 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 500 mg/L (miligramas por litro), onde removeu-se 99,67% do óleo emulsionado. A maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), obteve-se também no ensaio 4, nas mesmas condições, apresentando valor de 49,84 mg de óleo/g de argila. Em contrapartida, o ensaio 1 apresentou a menor porcentagem (97,51%) de remoção nas condições: fator de agitação de 100 rpm e concentração inicial de 100 mg/L. De acordo com os experimentos sem agitação, em que os dados estão apresentados na Tabela 3, a argila Brasgel PA organofílica conseguiu remover 99,09% de óleo emulsionado, correspondendo à capacidade de remoção de 49,55 miligramas de óleo por grama de argila, em altas concentrações (500 mg/L). Entretanto, em baixas concentrações (100 mg/L) removeu-se 98,14% de óleo.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos foi possível concluir que:

- A argila Brasgel PA sem tratamento apresenta uma distância basal de 1,43 nm e é modificada com a incorporação do sal Genamin, o valor da distância aumenta para 2,06 nm, confirmando assim a eficiência da intercalação do sal quaternário de amônio.
- Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) tão elevados quanto 99,67% e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}) de até 49,84 mg/g, indicando que a argila Brasgel PA tratada com Genamin é uma alternativa eficientemente significativa para processo de remoção de óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRYTA, M., KARAKUSLKI, K., MORAWSKI, A. W., "Purification of oily wastewater by hibrid UF/MD", Water Research, v. 35, No. 15, pp. 3665-3669, 2001.
2. SILVA, J. A. Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.83, 2010.
3. RUBIO, J., SOUZA, M. L., SMITH, R. W., "Overview of flotation as a wastewater treatment technique", Minerals Engineering, v. 15, pp. 139-155, 2002.
4. YURI P., GODWIN A., AYOKO R. L. F., Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, Journal of Colloid and Interface Science, v. 354, p. 292 – 305, 2011.
5. REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P. J., LEWIS, A., FLOCCO, R., MACKAY, D. P., RENTKI, R., Oil Spill Modeling Towards the Close 20 Century: Overview of the State of the Art, Spill Science & Technology Bulletin, v.5, n 1, 1999.
6. SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., 1999, "Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing", *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp.11-20, 1999.
7. WAELKENS, B. E. Reuso da água na indústria de laminação através da aplicação de argila organofílica como polimento final de efluente. 63^o Congresso Anual da ABM, 2008.
8. ALTHER, G.R., Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays, Filtration Separation, v.45, p. 22-24, 2008.
9. MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of oil from water by bentonite organo-clay. Periodical Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. v. 9 (2), p.130–134, 2005.
10. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2^a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.
11. AMARI, A. et al. Optimised activation of bentonite for toluene adsorption. Applied Clay Science, v. 47, n. 3–4, p. 457–461, 2010.
12. MIRANDA, T. C. A., CARVALHO, M. N., SOUZA FILHO, M. F.; SALES, D. C. S.; BENACHOUR, M. Remoção de Tolueno por Adsorção usando uma argila esmectítica organofílica. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.
13. ZHU, R., ZHU, J., GE, F., YUAN, P., Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review, Journal of Environmental Management, v. 90, p. 3212–3216, 2009.

14. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R., Organoclays: properties, preparation and applications, Applied Clay Science v.42, p.8-24, 2008.
15. CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.
16. XI Y.; MALLAVARAPU M.; NAIDU R. Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption. Applied Clay Science, v.48, p. 92-96, 2010.
17. MURRAY, H. H.; Applied Clay Mineralogy. Developments in Clay Science, 1^a Ed., 2006.
18. SILVA, E. L., PATRICIO, A. C. L., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES, M. G. F. Evaluating a sodic organoclay as adsorbent for removing oil/water in a synthetic wastewater. Journal Materials Science Forum, 2014.
19. ARAÚJO, I. N., Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 74 f, 2013.
20. WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J. The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study. Chemical Engineering Journal, v.219, p.469-477, 2013.