

DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS UTILIZANDO ARGILA CHOCOBOFE ORGANOFÍLICA E ZEÓLITA NaY

A. K. F. Sousa, A. S. Barbosa, M. G. F. Rodrigues

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – E-mail: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

Resumo: Este trabalho teve como objetivo preparar a argila chocobofo organofílica por meio da substituição dos cátions (Na^+) interlamelares da argila por cátions quaternários de amônio. Sintetizar a zeólita NaY, utilizando o método hidrotérmico. Além disto, caracterizar a argila chocobofo organofílica e a zeólita Y por Difração de raios X (DRX) e Fluorescência de raio X por energia dispersiva (FRX-ED). Além da preparação e caracterização, num segundo momento os adsorventes foram avaliados no processo de remoção de efluentes de derivados de petróleo em emulsões óleo/água, utilizando um sistema de banho finito. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm e 500 ppm para amostras com agitação, massa constante, tempo de 6 horas e temperatura igual a 25°C, que possibilitou avaliar a percentagem total de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}). De acordo com os ensaios de difração de raios X e FRX-ED verificou-se que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila chocobofo natural, evidenciando assim o processo de organofilização. Verificou-se também a obtenção da zeólita NaY. Quanto à eficiência no processo de remoção, os adsorventes utilizados (argila Chocobofo organofílica e zeólita NaY) apresentaram valores de percentagem de remoção (%Rem), 98,95 e 99,29 % e capacidade de remoção (q_{eq}) 43,87 e 17,78 respectivamente para o processo com agitação. A zeólita NaY foi mais eficiente que a argila Chocobofo, sendo uma alternativa economicamente viável devido ao seu baixo custo quando comparado com outras zeólitas.

Palavras-chave: Argila, zeólita, óleo/água, adsorção.

INTRODUÇÃO

A água contaminada com óleo é extremamente prejudicial à vida aquática, e devido a isto, remover o óleo da água é um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (REED et al, 1999). O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água.

Frente às exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos reguladores ambientais, o enquadramento da água oleosa gerada em diversas atividades industriais constitui-se atualmente em um dos maiores desafios à perfeita adequação ambiental de indústrias e prestadoras de serviços que atuam nos mais variados ramos de atividade. De acordo com a Resolução do CONAMA 393/07 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido (CONAMA, 2007).

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo (FREIRE et al., 2000).

As argilas, por serem um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes (MOUZDAHIR et al., 2008).

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam, principalmente quando modificadas, resultam e justificam a atração científica e industrial. Argilas organofílicas possuem diversificadas aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas. Tem grande utilidade como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de depósitos de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG e BOYD, 1998), tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros (SHENG e BOYD, 1998).

Assim como as argilas, as zeólitas estão cada vez mais presentes no mundo atual por causa das suas propriedades às quais são de grande importância para os processos industriais, tais como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (GIANETTO, 1990).

O termo *zeólitas* designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. Estes aluminossilicatos apresentam canais e cavidades de dimensão molecular (3 - 13Å) onde se encontram os cátions de compensação, moléculas de água e outros sorbatos e sais (BRECK, 1974). Vários estudos estão sendo realizados para verificar a remoção das gotas de óleo nas águas produzidas. A adsorção que é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), denominados adsorbatos, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, este processo está sendo usado com grande empregabilidade para separação emulsão óleo/água.

Esses materiais adsorventes são sólidos porosos, geralmente naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto. Entre esses materiais comerciais se encontram uma variedade de argilas, madeiras, carvão ativado, géis, alumina e silicatos (BEZERRA *et. al*, 2011).

O custo destes adsorventes (argila e zeólita) é relativamente baixo quando comparado a outros adsorventes alternativos (BEZERRA *et. al*, 2011). Uma forma eficiente de separação é pelo processo de adsorção (VIMONSES *et al.*, 2009), que consiste na transferência de um ou mais constituintes da fase líquida ou gasosa para a superfície da fase sólida. Porém, a procura pelo adsorvente ideal, que apresente baixo custo e alta remoção contínua (BEZERRA *et. al*, 2011). Diante do exposto, este trabalho visa utilizar argila chocobofe organofílica e zeólita NaY que são adsorventes de baixo custo para separação de emulsão óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorventes

A Figura 1 abaixo mostra os adsorventes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

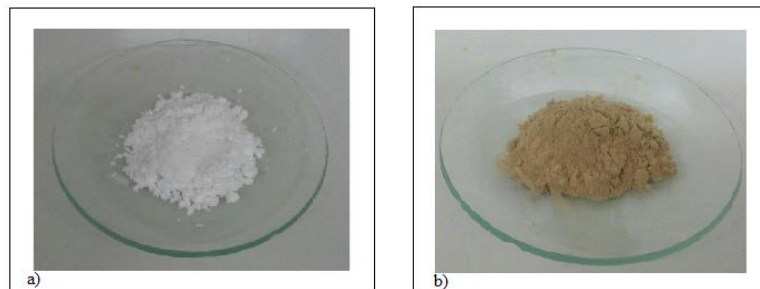


Figura 1. Adsorventes utilizados a) Zeólita NaY b) Argila chocobofe.

Preparação de Argila Organofílica

Como a argila chocobofe natural possui características hidrofílicas foi necessário submetê-la ao processo de organofilização, realizando-se as trocas catiônicas com sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin®), para assim obter afinidade com compostos orgânicos. Foi utilizado o método direto de organofilização, utilizado por Valenzuela-Díaz, (1994). O procedimento é ilustrado no fluxograma descrito na Figura 2, o qual apresenta as etapas de preparação da argila organofílica.

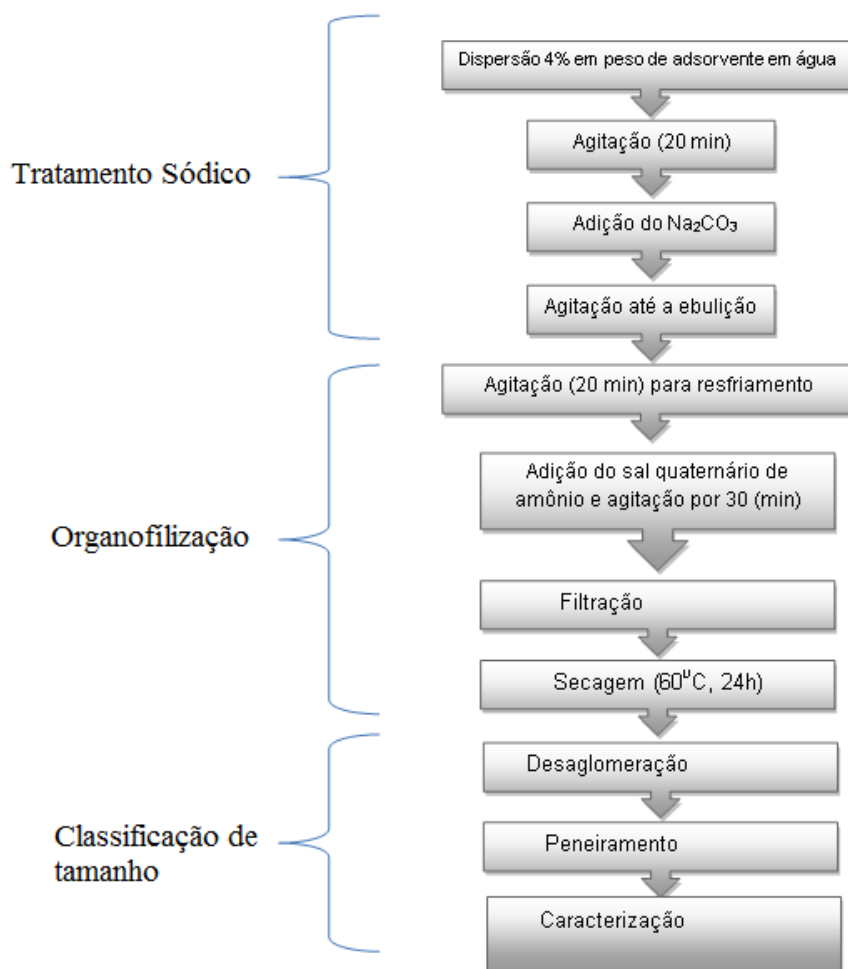


Figura 2. Fluxograma das etapas de preparação da argila chocobofe

Tratamento sódico: Inicialmente a argila foi passada em peneira malha 200 mesh, em seguida foi preparada uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g). A dispersão foi submetida à agitação mecânica constante, na qual a argila foi adicionada aos poucos em um béquer contendo 768 mL de água destilada; após a adição total a agitação permaneceu por 20 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário adicionar 9,4 mL de Na_2CO_3 , sob agitação constante, com posterior aquecimento até 95°C ; após temperatura atingida a dispersão foi resfriada.

Organofilização: Após resfriamento, o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, o que corresponde a 20,4 g de Genamin, com agitação por 30 minutos. Ao término da agitação, foi possível observar que a argila sofreu modificação química tornando-se hidrofóbica.

A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association). Para a obtenção da zeólita Y foi necessário à preparação de dois géis denominados de gel A e B.

Gel de Semente (A) - Misturou-se 19,95g de água + 4,07g de hidróxido de sódio + 2,09g de aluminato de sódio e agitou-se em um becker até total dissolução, denominando de solução (1). Em seguida adicionou-se 8,548g de silicato de sódio + 14,256g de água deionizada na solução (1) e deixou-se sobre a agitação por um período de 24 horas à temperatura de 25 °C, denominando de gel de semente (A).

Gel de Síntese (B) - Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel com os seguintes passos: misturou-se em um becker 32,851g de água deionizada + 0,039g de hidróxido de sódio + 3,279g de aluminato de sódio e agitou-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida adicionou-se 22,24g de água deionizada + 13,39g de silicato de sódio na solução (2), agitou-se em um becker até dissolver, denominando o de gel de síntese (B).

Após o processo de preparação do gel de semente e do gel de síntese misturou-se o 4,158g do gel de semente (A) com o gel de síntese (B) e deixou sobre agitação por um período de 20 min. Em seguida colocou-se o gel obtido em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7h a uma temperatura de 90°C. Em seguida a amostra foi lavada com água até atingir uma pH igual a 9 e levada a estufa para secagem, produzindo a Y.

Preparação Das Emulsões Óleo/Água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidos efluentes sintéticos, ou seja, emulsões de derivados de petróleo em água, com concentrações de 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm e 500 ppm. A quantidade de óleo (derivados de petróleo) foi determinada, por meio de cálculos matemáticos e adicionada à água de acordo com as concentrações desejadas, sendo a concentração inicial, uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Para simular a salinidade da água do mar foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm, que corresponde a 2,5 g de NaCl. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, em agitador mecânico, rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis, durante 20 minutos.

Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Para a realização dos ensaios de banho finito, as amostras de efluentes contendo as emulsões foram preparadas de acordo com a matriz de

planejamento. Foi adicionado 0,5 g de argila organofílica a 50 mL das emulsões com concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 ppm em recipiente, erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, os conjuntos (emulsão óleo/água+adsorvente) foram levados para a agitação mecânica, variando entre 100 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002).

Determinação das concentrações de óleo - Método do Clorofórmio

Após o tempo de contato de 6 horas do conjunto, emulsão óleo/água+adsorvente, o óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente preparada, uma curva de calibração, de absorvância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva construída apresentou 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 absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de 54 aromáticos presentes no meio. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo lubrificante.

Procedimento da Técnica

O método utilizado é o mesmo desenvolvido por Curbelo (2002), tendo sido padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Foi realizada agitação por 5 minutos, e após a separação da fase, foi coletada a fase solvente (clorofórmio+óleo) com o auxílio de uma seringa, e em seguida realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. Por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

Percentagem total de óleo removido (%Rem) e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq})

A percentagem total de óleo removido (%Rem) e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), (mg de óleo/g de argila organofílica). foram obtidos partir das Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (2)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de corante reativo na solução (solução corante reativo/água), em mg/L; C_{eq} é a concentração final de corante na solução (solução corante reativo/água), em mg/L; V é o volume de adsorbato, em mL; e m é a massa de adsorvente, em g.

Caracterização

Difração de raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED)

A composição da amostra foi analisada em um espectrômetro EDX700 Shimadzu. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada em peneira 200 mesh com abertura 0,075mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra o difratograma de raio X da argila chocobofo natural e argila chocobofo organofílica.

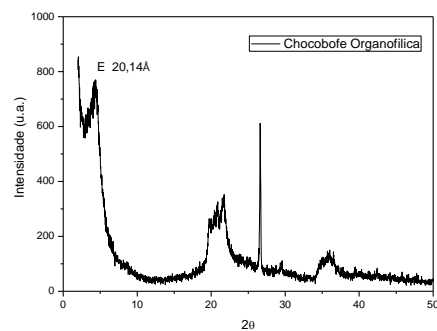
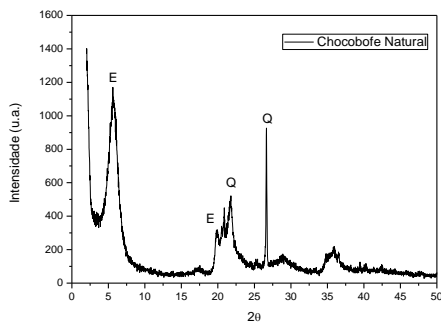


Figura 3a - Difratoograma de raio X da Argila Chocobofoe Natural

Figura 3b - Difratoograma de raios X da Argila Chocobofoe Organofílica

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila chocobofoe natural (Figura 3a) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,58 nm. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (WANG et al., 2011 e XI et al., 2010). É possível verificar, a partir da Figura 3, 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). Na Figura 3b (argila organofílica); observa-se um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 1,58 nm para 2,05 nm, ao comparar com a Figura 3a (argila chocobofoe natural). Esta diferença foi de 0,47 nm. Esse aumento expressivo na d_{001} da argila organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila chocobofoe. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independentemente do sal utilizado (RODRIGUES et al., 2003).

Na Tabela 1, encontra-se a composição química da amostra da chocobofoe organofílica.

Tabela 1. Composição química das argilas chocobofoe natural e chocobofoe organofílica.

Compostos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Outros
Natural (%)	68,02	18,87	9,62	2,40	1,08	0,01
Organofílica (%)	66,82	19,64	9,62	2,46	0,72	0,74

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que os componentes abundantes

na argila chocobofe em sua forma natural são SiO_2 (68,02 %) e Al_2O_3 (18,87 %), que são provavelmente provenientes dos minerais argilosos esmectita, caulinita e sílica livre (HAJJAJI et al., 2006). A amostra apresenta valores de Al_2O_3 inferior a 46% que segundo a ABNT, classifica o material como sílico-aluminoso. Observa-se também, uma quantidade de Fe_2O_3 (9,62 %) provavelmente proveniente do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita, além disso a presença dos óxidos de magnésio (MgO) e cálcio (CaO) são referentes aos cátions trocáveis presentes na estrutura das argilas (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas, tanto na sua forma natural quanto modificada quimicamente (organofílica) apresentam uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 86% para ambos. Também apresentam um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Após a organofilização, observou-se uma redução significativa do óxido de cálcio decorrente da troca catiônica que ocorre com a intercalação dos cátions de amônia na estrutura da argila. Após a ativação ácida, notou-se uma redução na porcentagem de óxido de alumínio (Al_2O_3) em decorrência da ação do ácido clorídrico (HCl) na estrutura da argila, que se inicia nas extremidades das lamelas, e por fim atua nos cátions presentes nas estruturas octaédricas e tetraédricas do argilomineral, a exemplo o óxido de magnésio presente nas folhas octaédricas, em que observou-se uma redução de 98,75% em sua composição.

Percentual de Remoção e Capacidade de Remoção do Óleo utilizando argila Chocobofe organofílica como adsorvente

A análise foi realizada utilizando-se como adsorvente a argila Chocobofe organofílica e como adsorbato emulsões óleo/água nas concentrações 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm e 500 ppm para as amostras com agitação de 100 rpm. Os resultados estão representados nas Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos para a remoção óleo pela argila chocobofe organofílica.

Ensaio	Massa (g)	Tempo(Hrs)	Agitação (rpm)	$C_{i\text{teórico}}$ (mg/L)	$C_{i\text{real}}$ (mg/L)	C_f (mg/L)	%Rem	q_{eq} (mg/g)
1	0,5g	6	100	100	83,33	10,58	87,30	7,27
2	0,5g	6	100	200	179,10	4,68	97,38	17,44
3	0,5g	6	100	300	185,39	7,64	95,87	17,77
4	0,5g	6	100	400	443,41	4,63	98,95	43,87
5	0,5g	6	100	500	558,20	15,04	97,30	54,31

A eficiência da argila chocobofe organofílica na remoção de óleo foi avaliada por sistema de banho finito e a porcentagem de óleo removido (%Rem) e a capacidade de remoção (qeq) são mostrados na Tabela 2, onde C_i refere-se a Concentração inicial estimada da emulsão e C_f é a concentração final da emulsão, após os ensaios de banho finito.

Os melhores resultados de remoção do óleo utilizando a argila Chocobofe organofílica com agitação, foram obtidos no ensaio 4 (98,95 %) que refere a concentração de 400 ppm e capacidade de remoção atingindo 43,87 mg/g.

Para determinar a qualidade e pureza da zeólita sintetizada, são utilizadas técnicas experimentais e procedimentos, muitas das quais são utilizadas na caracterização de catálise. Assim, a análise de difração de raios X de zeólitas é convencionalmente utilizada para identificar o tipo de zeólita, a proporção do material amorfo e as impurezas, e a orientação preferencial dos cristais.

Na Figura 4 é apresentado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 3 a 50°C, da zeólita Y obtida a partir da mistura reacional de composição química: $4,62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$.

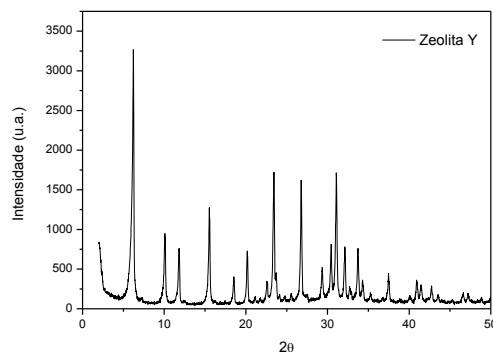


Figura 4. Difratograma de raios X da zeólita Y

A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita Y, com picos correspondentes aos valores de 2θ em 6,2°; 10,3°; 12,5°; 15,8°; 17,6°; 20,0°; 21,7°; 26,0°; 27,9°; 31,0° e 34,0°, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita NaY. Este resultado está em concordância com os relatados na literatura (ZHANG et al., 2014) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases indesejáveis, a mesma possui picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto formado.

Na Tabela 3 está apresentada a composição química, na forma de óxidos, da zeólita Y.

Tabela 3. Composição Química da zeólita Y.

Componentes (%)	Zeólita Y
SiO ₂	42,56
Al ₂ O ₃	42,06
Na ₂ O	15,18
Impurezas	0,20
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,01

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 3, que a zeólita Y apresentou um percentual de sílica de 42,56% (SiO₂), 42,06% de óxido de alumínio (Al₂O₃) e 15,18 % teor de óxido de sódio (Na₂O), comprovando que a amostra encontra-se na forma sódica. A razão global SiO₂/Al₂O₃ encontrada, está de acordo com a literatura, Giannetto (1989), esses dados são característicos da zeólita do tipo NaY.

A análise foi realizada utilizando-se como adsorvente a zeólita Y e como adsorbato emulsões óleo/água nas concentrações 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm e 500 ppm para as amostras com agitação de 100 rpm. Os resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos para a remoção de óleo (com agitação) utilizando zeólita NaY

Ensaio	Massa (g)	Tempo(Hrs)	Agitação (rpm)	C _i teórica (mg/L)	C _i real (mg/L)	C _f (mg/L)	%Rem	q _{eq} (mg/g)
1	0,5g	6	100	100	83,33	0,76	99,09	8,26
2	0,5g	6	100	200	179,10	1,27	99,29	17,78
3	0,5g	6	100	300	185,39	3,30	98,22	18,21
4	0,5g	6	100	400	443,41	3,72	99,16	43,97
5	0,5g	6	100	500	558,20	5,11	99,08	55,31

A eficiência da zeólita NaY na remoção de óleo foi avaliada por sistema de banho finito e a percentagem de corante removido (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) são mostrados na Tabelas 4, onde C_i refere-se a Concentração inicial estimada da emulsão e C_f é a concentração final da emulsão, após os ensaios de banho finito.

Os melhores resultados de remoção do óleo utilizando zeólita Y como adsorvente com agitação, foram obtidos no ensaio 2 (99,29 %) que refere a concentração de 200 ppm e capacidade de remoção atingindo 17,78 mg/g.

REFERENCIAS

BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption, 17, 235-246, 2011.

BRECK, D. W.; Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Nova Iorque, 1974.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 393/2007. Acesso em 04 de junho de 2018.

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.

FREIRE, S. R., ZAMORA, P. P., Química Nova, v.23, p. 504-511, 2000.

GIANNETTO, G., Zeolitas, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, (1990).

HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; EL BOUADILI, A. Journal of Hazardous Materials, 135, 188-192, 2006.

MOUZDAHIR, Y. E. et al, Powder Technology, 85: 488, 2008.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy; 1ª Ed., Elsevier, Bloomington, 2007.

REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKIR, R., Spill Science & Technology Bulletin, v. 5 n 1, 1999.

RODRIGUES M. G. F. Cerâmica. 49, 146-150, 2003.

SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. Clays and Clay Minerals, 46, 10-17, 1998.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª Ed.; São Paulo: Edgard Blucher. v.1, 1992.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação, a nível de laboratório, de algumas esmectitas organofílicas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. Chemical Engineering Journal, 148, 354-364, 2009.

WANG, B.; WU, T.; LI, Y.; SUN, D.; YANG, M.; GAO, Y.; LU, F.; LI, X. Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 379, 121-126, 2011.

XI Y.; MALLAVARAPU M.; NAIDU R. Applied Clay Science, 48, 92-96, 2010.

ZHANG, F.; XU, L.; HU, N.; BU, N.; ZHOU, R.; CHEN, X. Separation and Purification Technology, 129, 9-17, 2014.