

**II-473 – AVALIAÇÃO DA ARGILA VERDE-LODO ORGANOFÍLICA NA  
REMOÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA****Marcelo Batista Queiroz<sup>(1)</sup>**

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutorando em Engenharia Química pela UFCG.

**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).

**Hervé Michel Laborde**

Químico pela - Université de Poitiers, Mestre em Química Aplicada pela Université de Poitiers e Doutor em Química Aplicada pela Université de Poitiers. Professor da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

**Mariaugusta Ferreira Mota**

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química pela UFCG.

**Wellington Siqueira Lima**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestrando em Engenharia Química pela UFCG.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Campina Grande – PB.

**RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi utilizar a argila Verde-Lodo organofílica como adsorvente, para tratar emulsão óleo/água de óleo. Foi sintetizada a argila verde-lodo organofílica, partindo-se da argila verde-lodo sem tratamento e do sal quaternário de amônio (alquil dimetil benzil amônio). Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e testes de inchamento de Foster. Diferentes solventes orgânicos, principalmente gasolina, diesel e querosene foram usados para investigar a compatibilidade após modificação com o sal quaternário de amônio. O trabalho avaliou o uso da técnica de banho finito no tratamento de efluentes líquidos contaminados por óleo. Os resultados de DRX indicaram que o sal quaternário de amônio foi intercalado entre os espaços lamelares da argila e os testes de Inchamento de Foster mostraram que a argila organofílica apresentou capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados. O melhor resultado foi do ensaio 2, atingindo porcentagem de remoção total de óleo 95,03 %. Foi observado que a capacidade remoção de óleo no equilíbrio, isto é,  $q_{eq}$ : (quantidade do óleo removido por grama de argila organofílica), o melhor resultado obtido no ensaio realizado a alta concentração, sendo 48,65 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Argilas, organofilização, sal quaternário de amônio, remoção óleo/água.

**INTRODUÇÃO**

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, e 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).

Bilhões de metros cúbicos de água de descarte oleosa são gerados diariamente no mundo. As legislações ambientais cada vez mais rigorosas vêm obrigando as indústrias a tratarem esta água. O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre e as emulsões instáveis podem ser mecanicamente e quimicamente tratados por métodos relativamente simples, mas as emulsões estáveis de óleo em água estáveis são as mais difíceis de serem separadas. Os tratamentos com os processos convencionais quando não são viáveis economicamente, não apresentam eficiência adequada de separação, além de produzir grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (SILVA, 2005).

Dos materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água, os adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados e dentre eles, as argilas tem chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos (ALTHER, 2008).

Muitas argilas organofílicas têm demonstrado ótima eficiência na remoção de vários contaminantes orgânicos neutros da água (MORTLAND et al., 1989; BOYD et al., 1988; JAYNES, BOYD, 1990, 1991; JAYNES, VANCE, 1996) podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG; BOYD, 1998), tratamentos de efluente, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (ZHANG et al., 1993), adsorventes em derramamento de óleo (ADEBAJO et al., 2003), Remoção de óleo em emulsões óleo/água (MOAZED & VIRAGHAVAN, 1999; MOAZED & VIRAGHAVAN, 2001; MOAZED & VIRAGHAVAN, 2002; ALTHER, 2002; PANPANIT & VISVANATHAN, 2001; RODRIGUES et al., 2010; QUEIROZ et al., 2010)

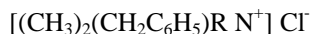
O aperfeiçoamento e o desenvolvimento de uma nova alternativa, economicamente viável, que possibilite o tratamento de águas contaminadas contendo óleo na forma emulsionada, impróprias para o descarte, é o objetivo da pesquisa do presente trabalho. Portanto, este estudo propõe sintetizar argila organofílica a partir do sal quaternário de amônio, avaliar suas propriedades e seu potencial no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água.

## 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.

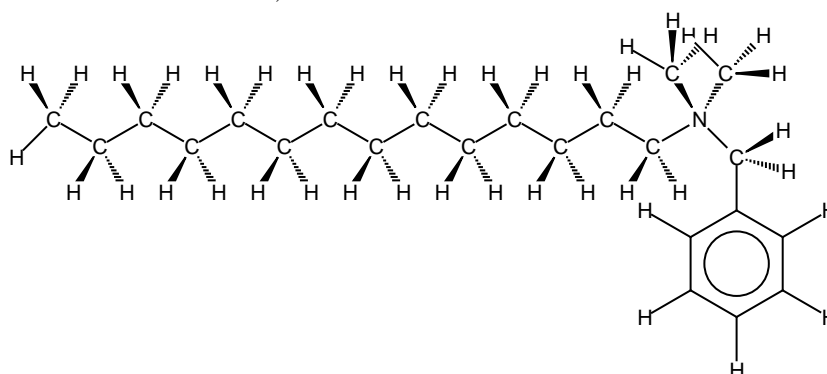
Utilizou-se uma amostra natural de cor Verde-Lodo (argila esmectítica), fornecida na forma de aglomerados, pela DOLOMIL Indústria Ltda, situada na cidade de Boa Vista, Paraíba. Dado a amostra ter sido fornecida na forma de aglomerados, ela foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh*.

O Sal quaternário de amônio utilizado foi o Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), fornecido pela Clariant.



R = ~2% C10; ~ 50% C12; ~24% C14; 13% C18 e ~ 11% C16

Onde R = C12, e a estrutura do sal está mostrada abaixo:



## ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA

Preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi preparada com agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um recipiente com água destilada, após a adição completa continuou-se a agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, que foi realizado adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio, sob agitação constante e aquecimento até

95 °C, à dispersão. Após resfriamento da dispersão, foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônio (DODIGEN – Cloreto de alquil dimetil benzil amônio) que foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e caracterizado.

A caracterização da argila foi realizada através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e o Teste de Inchamento de Foster.

*Difração de Raios X (DRX):* foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios – X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de 0,020 e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de 20 (20)/min, com ângulo de  $2\theta$  percorrido de 5 a  $45^{\circ}$ .

*Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV):* As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet.

*Inchamento de Foster (IF):* O teste de inchamento de Foster foi utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes. O teste consistiu em adicionar lentamente 1,0g de argila Verde-Lodo organofílica em 50ml do solvente contido em proveta de 100mL, após 24 horas em repouso mediu-se o volume ocupado pela argila, em seguida agitou-se o conteúdo da proveta por 5 minutos e após mais 24 horas mediu-se o volume ocupado. Os solventes orgânicos utilizados foram: gasolina, querosene e diesel.

## PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA

Foram preparadas emulsões com concentrações 100, 300 e 500 ppm utilizando óleo lubrificante da marca lubrax. Com os dados para estimar a quantidade de óleo necessária para obter as emulsões, estas foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm durante 20 minutos, para garantir a completa formação das emulsões água/óleo.

## REALIZAÇÃO DE ENSAIOS DE BANHO FINITO (TESTE DE ADSORÇÃO)

Para a realização do ensaio de banho finito colocou-se 0,5 g de argila organofílica em um erlenmeyer contendo 50 ml das emulsões com concentrações 100, 300 e 500 ppm, em seguida o sistema foi agitado com uma rotação de 100 e em seguida 200 rpm em um período de 6 horas, no intuito de garantir o equilíbrio do sistema. O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras sem agitação.

## DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÓLEO E GRAXA

A concentração de óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, através do método do clorofórmio.

## MÉTODO CLOROFÓRMIO

A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após o tempo determinado (6 horas) foi determinada através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorbância versus concentração utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. 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 absorbância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Levando em consideração essas informações as análises de absorbância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

## PROCEDIMENTO DA TÉCNICA

No processo de extração do óleo remanescente existem algumas variáveis importantes, assim como: quantidade de solvente, tempo de agitação e o número de etapas de extração. De acordo com Curbelo (2002), esse método foi padronizado e verificou-se que a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. Foi realizada a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

## PERCENTUAL DE REMOÇÃO (% REM) E CAPACIDADE DE REMOÇÃO ( $q_{eq}$ )

A espectrofotometria de UV – Visível foi utilizada para a determinação de teor de óleo e graxa presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram obtidas através das equações 3 e 4 respectivamente:

$$\%Rem = \left( \frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção

$C_o$  : concentração inicial (ppm)

$C$  : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

Onde:

$q_{eq}$  : capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente)

$V$  : volume de solução (mL).

$m$  : massa de adsorvente (g)

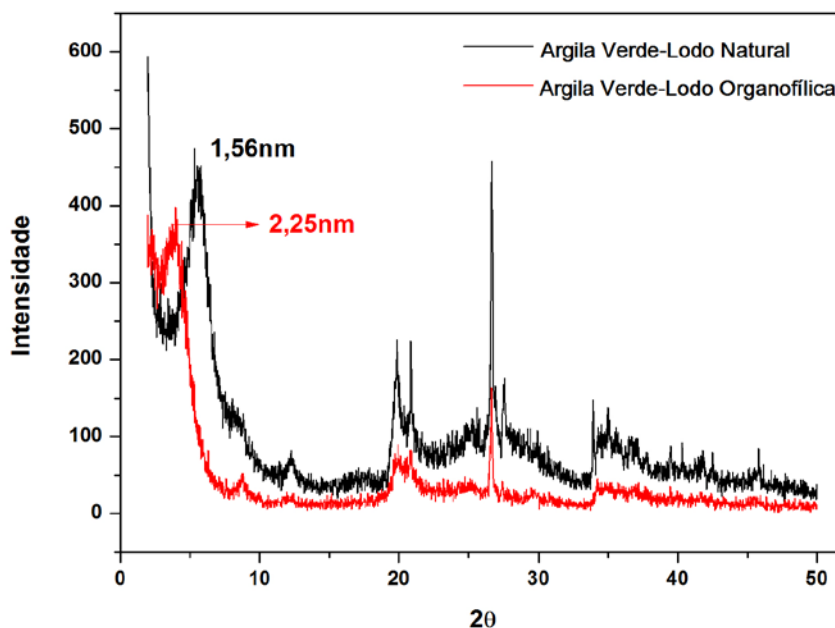
$C_o$  : concentração inicial (ppm).

$C_{eq}$  : concentração no equilíbrio (ppm).

## RESULTADOS

Os difratogramas das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio estão apresentados na Figura 1.

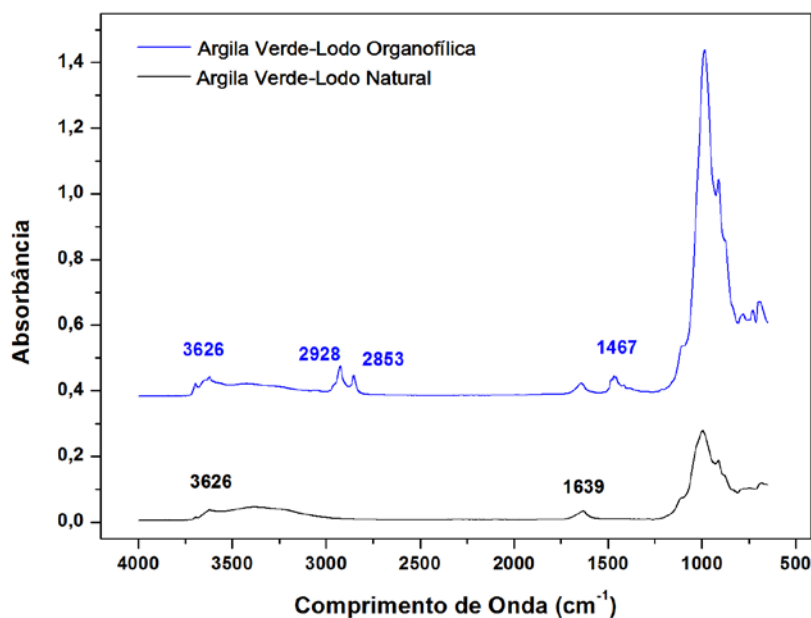
Através da Figura 1 é possível verificar que a argila Verde-Lodo sem tratamento apresenta reflexão do grupo da esmectita que corresponde a distância basal ( $d_{001}$ ) de 1,56 nm. Observa-se também, outro pico que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo.



**Figura 1** - Difratomogramas da argila Verde-Lodo.

Quando a argila Verde-Lodo natural é tratada com o sal quaternário de amônio ocorrem modificações nos espaçamentos basais da mesma. Tal afirmação pode ser confirmada através do difratograma referente a argila Verde-Lodo organofílica, no qual observa-se um aumento expressivo na distância basal ( $d_{001}$ ) para 2,25 nm.

Os espectros na região do infravermelho das amostras Verde-Lodo natural e organofílica estão apresentados na Figura 2.

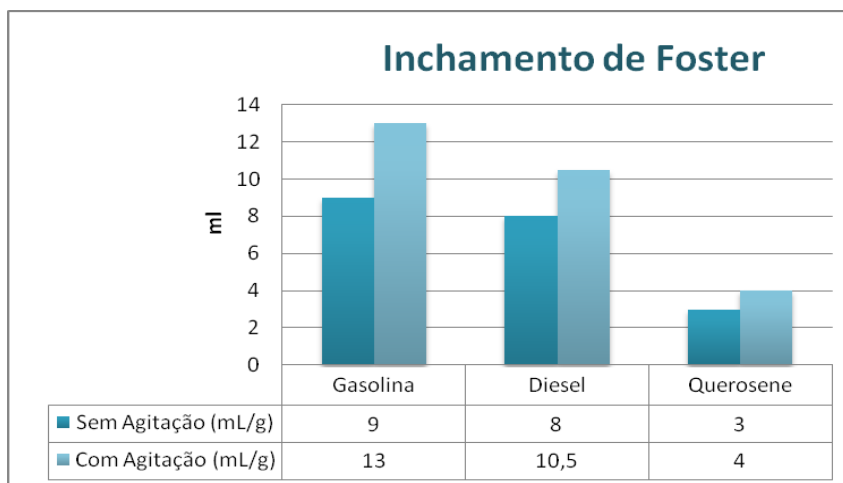


**Figura 2** -. Espectros na região do Infravermelho das argilas Verde Lodo: natural e organofílica.

Tanto a amostra natural quanto a organofílica apresentam bandas na região de  $3626\text{ cm}^{-1}$  e  $1646\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e do grupo OH referente à água adsorvida. Bandas são observadas, para as amostras natural e organofilizada, na região entre  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  características das ligações Si-O-Si e em torno de  $909$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. Na argila organofílica, em  $2926\text{ cm}^{-1}$  apareceu uma banda correspondente às

vibrações assimétricas de estiramento do grupo  $\text{CH}_2$ ; na faixa de  $2853\text{ cm}^{-1}$  surgiu uma banda correspondente ao estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  e em  $1471\text{ cm}^{-1}$  uma banda que indica vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ . De acordo com o infravermelho, as bandas características dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  evidenciam a incorporação do sal quaternário de amônio no espaço interlamelar da argila tratada (MADEJOVÁ, 2002).

Na Figura 3 são apresentados os resultados do teste de inchamento de Foster da argila Verde-Lodo organofílica.



**Figura 3** - Resultados do teste de inchamento de Foster da argila Verde-Lodo organofílica.

Ao analisar os resultados observa-se que a argila Verde-Lodo organofílica apresentou:

- i) Alto inchamento (sem e com agitação) em gasolina;
- ii) Médio inchamento (sem agitação) e alto inchamento (com agitação) em diesel;
- iii) Baixo inchamento (sem e com agitação) em querosene;

O solvente gasolina apresentou inchamentos mais elevados (com e sem agitação) quando comparados aos demais solventes (diesel e querosene).

Os resultados de inchamento com agitação (independente do solvente utilizado) apresentaram, de forma geral, resultados mais elevados em relação aos inchamentos sem agitação. Estes resultados estão em concordância com a literatura (PEREIRA *et al.*, 2005; a RODRIGUES *et al.*, 2010; b RODRIGUES *et al.*, 2010; VALENZUELA-DIAZ, 2001).

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para a porcentagem de remoção total de óleo e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, através do planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo das emulsões óleo/água pela argila Verde-Lodo organofílica.

**Tabela 1** - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial  $2^2$  para a argila Verde-Lodo organofílica.

Ensaio	$C_o$ (ppm) Teórica	$C_o$ (ppm) Real	Agitação (rpm)	Óleo (ppm)	% Rem	$q_{eq}$ (mg/g)
Ensaio 1	100	98	0	33,82	65,49	6,42
Ensaio 2	500	512	0	25,44	95,03	48,65
Ensaio 3	500	512	200	26,72	94,78	48,53
Ensaio 4	100	98	200	30,27	69,11	6,77
Ensaio 5	300	368	100	27,77	92,45	34,02
Ensaio 6	300	368	100	26,29	92,86	34,17
Ensaio 7	300	368	100	26,54	92,79	34,14

Onde: %Rem = Porcentagem de remoção total de óleo e  $q_{eq}$  = capacidade de remoção do óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g do adsorvente.

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 1 conduz aos seguintes resultados:

- i) o melhor resultado em relação à porcentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 2 (512 ppm e 0 rpm) com 95,03 %.
- ii) verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 2, onde 48,65 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

Ao comparar o melhor resultado de remoção de óleo obtido neste trabalho (95,03% para uma concentração de 512 rpm sem agitação, utilizando um sistema de banho finito) com Alther (2002), onde foram apresentados resultados da eficiência de remoção de vários óleos minerais a partir da água utilizando uma argila organofílica não iônica e a eficiência do carvão ativado foi incluída para comparação. O resultado obtido para a remoção de óleo lubrificante é equivalente a 30%. Os valores obtidos neste estudo, conforme mostrados na Tabela 1 são superiores, evidenciando a eficiência das argilas organofílicas neste processo de remoção óleo/água.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados discutidos foi possível concluir que:

- A argila Verde-Lodo sem tratamento apresenta uma distância basal de 1,56 nm e é modificada com a incorporação do sal Dodigen, o valor da distância aumenta para 2,25 nm, confirmando assim a eficiência da intercalação do sal quaternário de amônio.
- Os resultados dos testes de Inchamento de Foster indicaram que a afinidade do DODIGEN ocorreu nas argilas tratadas testadas em todos os solventes orgânicos (gasolina, diesel e querosene) sem e com agitação.
- A maior porcentagem de remoção total de óleo foi 95,03 %, obtida quando a concentração da solução inicial (água/emulsão de óleo) foi usada no nível (512 ppm) e o grau de agitação em um nível (0 rpm).
- Este trabalho apresenta dados para suportar a aplicabilidade da argila Verde-Lodo organofílica num processo de adsorção e que é um material potencial para ser utilizado como adsorvente no processo de separação de óleo em emulsões.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADEBAJO, M.O.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials* v. 10, p. 159–170, 2003.
2. ALTHER, G. Using organoclays to enhance carbon filtration, *Waste Management*, v.22, p. 507–513, 2002.
3. APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
4. BOYD, S. A; SUN, S.; LEE, J. F.; MORTLAND, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, p. 125-130, 1988.
5. 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.
6. HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P. e RODDIE, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms, *Marine pollution Bulletin*, 38, 12, 1141-1151, 1999.
7. JAYNES, W. F., BOYD, S. A.. Hydrophobicity of siloxane surfaces as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*, v. 39, p. 428-436, 1991.
8. JAYNES, W. F., BOYD, S. A.. Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. *Journal of the Air Waste Management Association*, v. 40, n.12, p. 1649-1653, 1990.
9. JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Science American Journal*, v. 60, p. 1742-1749, 1996.
10. MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. -J.; MOOG, H. C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Applied Clay Science*.v. 20, p. 255-271, 2002
11. MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. Hazardous and Industrial Wastes, v.31, p. 187, 1999.
12. MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. *Journal of Canadian Petroleum Technology* v.40(9), p.37, 2001.
13. MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.138(1–4), p. 253, 2002.
14. MORTLAND, M. M.; BOYD, S. A ; CHIOU, C. T. Shape selective adsorption of aromatic compounds from water by tetramethylammonium-smectite. *Journal Chemical Society Faraday Trans. I*, v. 85, p. 2953-2962, 1989.
15. PANPANIT, S.; VISVANATHAN, C.. The role of bentonite addition i UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *Journal of Membrane Science*, v.184, p. 59-68, 2001.
16. PEREIRA K. R. O.; HANNA R. A.; VIANNA M. M. G. R.; PINTO C. A.; RODRIGUES M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ F. R. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons. *Materials Research*, v. 8, no.1, p. 77-80, 2005.
17. QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, S. C. G., LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F. Swelling of Brazilian organoclays in some solvents with application in the petroleum industry. *Materials Science Forum*, v. 660, p. 1031-1036, 2010.
18. REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P. J., LEWIS, A., FLOCCO, R., MACKAY, D. P., RENTKI, R, *Oil Spile Modeling Towards the Close 20 Century: Overview of the State of the Art*, *Spile Science & Technology Bulletin*, v.5, n 1, 1999.
19. RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B .; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA- DIAZ, F. R. Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry. *Materials Science Forum*, v. 660, p. 1037-1042, 2010. (a)
20. RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 4 n. 2, p. 49-58, 2010. (b)
21. SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium smectites. *Clays and Clay Minerals*, v. 46, p. 10-17, 1998.
22. SILVA, A. A., Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 137f, 2005.
23. VALENZUELA-DIAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic Clay. *Key Eng. Mater.* V. 203, 189-191, 2001.



24. 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.
25. ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C., Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environmental Science & Technology*, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.