

II-530 – DESEMPENHO DE ORGANO-ARGILAS NA REMOÇÃO DE ÓLEO: AVALIAÇÃO POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Elaine Lopes da Silva ⁽¹⁾

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.

Iwalisson Nicolau de Araújo

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).

Endereço ⁽¹⁾: Av. Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário – Campina Grande - PB - CEP: 58429-140 - Brasil - Tel: (83) 2101-1488 - e-mail: ellay_lop@hotmail.com

RESUMO

O crescimento industrial tem aumentado ao longo dos anos nos mais variados segmentos, e com isso o tipo de efluente gerado por essas indústrias tem sido alvo de grande preocupação ambiental, pois muita das vezes é lançada de forma inadequada no meio ambiente, sem antes passar por algum tipo de tratamento, causando a dizimação dos corpos aquáticos. A argila esmectítica quando modificada quimicamente por sais quaternários de amônio, passa de um caráter hidrofílico (na sua forma natural) para um caráter hidrofóbico, capaz de remover de maneira eficiente os compostos orgânicos que apresentam baixa solubilidade da água, como óleos. Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo sobre o desempenho entre as organo-argilas BSN 01 e BSN 02, ambas modificadas quimicamente com o sal quaternário de amônio (Cloreto de cetil trimetil amônio – Genamin) onde foram submetidas como adsorventes no processo de remoção de óleo, através de um sistema de banho finito, onde foram avaliados os efeitos da concentração e agitação no equilíbrio, usando a análise de variância - ANOVA. As argilas foram ainda caracterizadas pela técnica de difração de Raios X. Através desta técnica evidenciou-se aumento do espaçamento basal das argilas organofílicas devido a introdução do sal quaternário nas camadas interlamelares. Os resultados do teste de remoção de óleo apresentaram resultados de alta eficiência para ambas argilas BSN 01 e BSN 02, como 96,66% e 91,85%, respectivamente, indicando que estas, tratadas com Genamin é uma alternativa bastante significativa no processo de remoção de óleo.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes oleosos, Sal quaternário, Argilas organofílicas, Remoção de óleo.

INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados estão entre os principais compostos orgânicos que, nos últimos decênios, têm sofrido aumento na sua produção e industrialização, aumentando, também, a quantidade dos mesmos como poluente ambiental, pois, quando em contato com a água, o petróleo se espalha sobre a superfície formando uma fina película que impede a troca de gases entre o ar e a água e a chegada de luz ao fitoplâncton, afetando, assim, as cadeias alimentares. Nas plantas, veda a entrada dos estômatos, impedindo a respiração e a fotossíntese. Nos peixes e caranguejos a película de petróleo recobre as guelras e os órgãos respiratórios, impedindo a respiração. No solo, bloqueia a absorção de nutrientes pelas raízes das plantas. Como os homens e os animais não possuem enzimas capazes de promover a decomposição de petróleo, a sua ingestão impede a absorção dos alimentos pelas mucosas do aparelho digestivo, além de conter substâncias tóxicas ao organismo (FELLENBERG, 1980).

Efluente de emulsões do tipo óleo-água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo e é chamado de água de produção ou água produzida. A cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção (AHMADUN *et al.*, 2009).

Para o descarte ou utilização dessas correntes líquidas, faz-se necessário o adequado tratamento. No caso de descarte em corpos receptores, segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas nesse tipo de efluente e especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L (CONAMA, 2011).

De acordo com Alther (2008) dos materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água, adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados e dentre eles, as argilas organofílicas têm chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos. A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos que contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas (SOUZA SANTOS, 1989). Elas podem ser modificadas com sais de amônio para a obtenção de argilas compostas de complexos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A mesma naturalmente hidrofílica torna-se organofílica resultante da troca dos seu cátions pelos cátions orgânicos (MENEZES *et al.*, 2008).

O objetivo, desde trabalho realizar um estudo acerca do desempenho de duas organo-argilas ou argilas organofílicas, modificadas quimicamente com um sal quaternário de amônio, como adsoventes na remoção de óleo, através do sistema experimental de banho finito, onde foram avaliados os efeitos da concentração e agitação no equilíbrio estatisticamente através de análise de Variância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido utilizando duas argilas Bentonitas Sódicas BSN 01 e BSN 02, fornecidas pela Bentonisa e o sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio-CTAC (Genamin - Clariant).

Organofilização das Argilas

Inicialmente, preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de cada argila (32 g). Essa dispersão foi submetida à agitação mecânica constante por 30 minutos. Após a agitação, foi acrescentado o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila, sob agitação por 30 minutos. Depois da agitação, a dispersão foi filtrada e lavada com 4 L de água, o material obtido foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e caracterizado (PEREIRA,2003). A Figura 1, contém o fluxograma das etapas de organofilização.

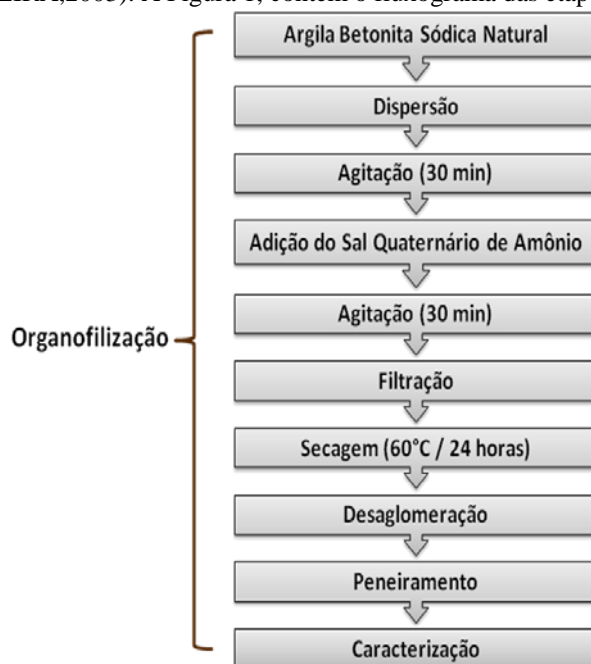


Figura 1. Esquema das etapas de obtenção da argila BSN 01 organofílica.

Caracterização das Argilas

A caracterização das argilas BSN 01 e BSN 02 natural e organofílica foram realizadas através da técnica de Difração de Raios X (DRX), que é um método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. Permite registrar a intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ), para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. O aparelho possui 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 1,000 s, com velocidade de 2 °(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50°. Permitindo assim, comprovar-se a intercalação do sal quaternário na estrutura das argilas.

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. As variáveis estudadas foram: concentração inicial (100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L) e agitação mecânica (100 rpm, 200 rpm e 300 rpm) através da análise de variância – ANOVA, utilizando o *Software Minitab 16.1*. A matriz de planejamento é apresentada na tabela 1, totalizando 7 experimentos.

Tabela 1: Matriz do planejamento experimental fatorial 2^2 com triplicata no ponto central

Ensaio	C_o (mg/L)	Agitação (rpm)	Fator (mg/L)	Fator (rpm)
1	100	100	-	-
2	500	100	+	-
3	100	300	-	+
4	500	300	+	+
5	300	200	0	0
6	300	200	0	0
7	300	200	0	0

Preparação das Emulsões óleo/água

Foram produzidas emulsões óleo/água (efluente sintético) com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L, para a realização dos ensaios de banho finito (adsorção em batelada). Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Por meio de cálculos matemáticos determinou-se a quantidade de óleo a ser adicionado em água, obtendo-se as emulsões com as concentrações desejadas. Para tornar as emulsões salinas e proporcionar maior estabilidade, adicionou-se cloreto de sódio na concentração de 5000 mg/L. Utilizou-se de agitação intensa, 17000 rpm, durante 20 minutos, suficiente para a formação das emulsões.

Banho Finito e Determinação do teor de óleos e graxas

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 300 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.

Para a determinação da concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) utilizou-se análises de absorvância através de espectrofotômetro de UV-Visível. Foi preparada, inicialmente, uma curva de calibração de absorvância versus concentração de 0 a 100 (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100) mg/L de óleo. 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 água (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de águas produzidas. Neste comprimento de onda são observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio, logo as análises foram lidas ao mesmo.

A técnica consiste em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação de fase, coletou-se a fase solvente (clorofórmio + óleo) utilizando uma seringa. Então, realizou-se a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

Análise Estatística dos dados do sistema experimental Banho Finito

Para verificar se existem efeitos significativos entre as variáveis independentes: concentração inicial e agitação mecânica, sobre as variáveis dependentes: percentagem total de óleo removido (% Rem) e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, se são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura a determinado nível de confiança (SILVA, 2010).

Pode-se encontrar um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão: Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se $p \geq 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

No planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 1, admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times C_0 + \beta_2 \times Am + \beta_3 \times C_0 \times Am + \beta_4 \times C_0^2 + \beta_5 \times Am^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Em que:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

β_2 : Coeficiente do modelo referente à agitação;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e agitação;

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação da concentração ao quadrado;

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação da agitação ao quadrado;

ε : Erro experimental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas das argilas BSN 01 e BSN 02 Natural e Organofilizada com o Sal Quaternário de Amônio (Genamim).

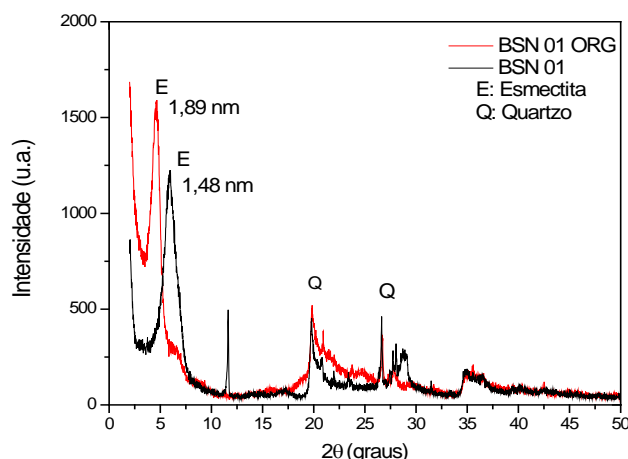


Figura 2: Difratogramas das argilas BSN 01 Natural e Organofílica.

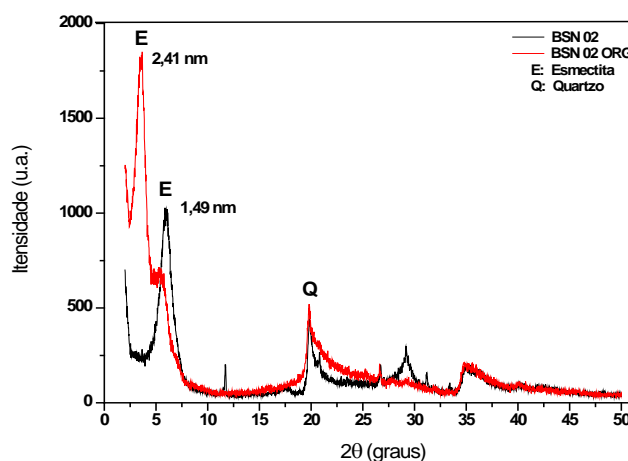


Figura 3: Difratogramas das argilas BSN 02 Natural e Organofílica.

Por meio dos difratogramas apresentados nas Figuras 2 e 3, é possível verificar que ambas as argilas estudadas BSN 01 e BSN 02, apresentam reflexão do grupo das esmeclitas (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,48 nm e 1,49 nm, respectivamente. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmeclíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (WANG et al., 2004 e Xi et al., 2010).

As Figura 2 evidencia um deslocamento de picos e aumento do espaçamento basal de 1,48 nm para 1,49 nm se tratando da argila BSN 01, ao comparar com sua forma natural, esta diferença foi de 0,41 nm. Da mesma forma, para a argila BSN 02, na Figura 3 é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 1,49 nm para 2,41 nm) apresentando uma diferença de 0,92 nm.

Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ das argilas organofílicas, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares das argilas. Essa expansão da camada das argilas também foi encontrada na literatura independente do sal utilizado (SILVA et al., 2007 e RODRIGUES et al., 2010).

Percentual de Remoção e Capacidade de Remoção de Óleo

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio.

Tabela 2: Resultados obtidos a partir do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central para as argilas organofílicas BSN 01 e BSN 02.

Ensaio	C ₀ (ppm) Teórica	Agitação	BSN 01			BSN 02		
			C (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg/g)	C (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	100	23,11	76,89	7,69	10,52	89,48	8,95
2	500	100	16,71	96,66	48,33	40,76	91,85	45,92
3	100	300	14,36	85,64	8,56	19,6	80,40	8,04
4	500	300	22,08	95,58	47,79	40,93	91,81	45,91
5	300	200	43,45	85,52	25,65	29,30	90,20	27,04
6	300	200	42,45	85,85	25,76	29,10	90,23	27,07
7	300	200	45,65	84,78	25,44	29,20	90,24	27,05

C₀: Concentração inicial de óleo; C: Concentração final de óleo; %Rem: percentagem de remoção total de óleo; q_{eq}: Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

Os dados obtidos por meio da análise do teor de óleo apresentados na Tabela 2, para os experimentos com agitação, indicam que a maior percentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi encontrada no ensaio 2, nas seguintes condições: fator de agitação de 100 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 500 mg/L (miligramas por litro), onde removeu-se 96,66% do óleo emulsionado utilizando a argila BSN 01 e 91,85 % utilizando a BSN 02. A maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), obteve-se também no ensaio 2, nas mesmas condições, apresentando valor de 48,33 mg de óleo/g de argila BSN 01 e 45,92 mg de óleo/g de argila BSN 02.

De acordo com esses resultados comprova-se que as argilas BSN 01 e BSN 02 são altamente eficientes como adsorvente após o processo de organofilização na remoção de óleo.

Análise Estatística dos dados do sistema experimental Banho Finito

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração e agitação sobre a percentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio. A tabela 3 apresenta os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a remoção de óleo.

Tabela 3: Análise de Variância para percentagem de remoção de óleo lubrificante das organoargilas BSN 01 e BSN 02.

Fontes de Variação	GL		Soma dos Quadrados (SQ)		Quadrado Médio Ajustado (QM)		P	
	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02
Efeito P.	2	4	235,542	97,816	117,771	24,454	0,003	0,019
C ₀	1	1	220,803	20,755	220,803	20,755	0,001	0,021
A _m	1	1	14,739	47,481	14,739	47,481	0,020	0,01
C ₀ xC ₀	1	1	18,759	9,140	18,759	9,140	0,016	0,047
C ₀ xA _m	1	1	24,133	20,434	24,133	20,439	0,012	0,022
Erro	2	2	0,596	0,918	0,298	0,4588	-	-
Total	6	6	279,029	98,733	-	-	-	-
BSN 01			R ² = 0,9936		R ² _{max} = 0,9979			
BSN 02			R ² = 0,9721		R ² _{max} = 0,9907			

Analisando os dados relativos ao adsorvente organo-argila BSN 01, verifica-se efeito significativo de ambos os efeitos principais concentração inicial de óleo (C₀) e agitação mecânica (A_m) de acordo com o teste do valor p (valor p ≤ 0,05; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança, além

disso, observa-se também efeito significativo da interação entre os fatores ($C_0 \times A_m$) e da curvatura ($C_0 \times C_0$). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação 2.

$$\% \text{ Rem} = 85,38 + 7,430 C_0 + 1,920 A_m + 3,308 C_0^2 - 2,45 C_0 \times A_m \quad (2)$$

O modelo, apresentado nesta equação 2, explica 99,36% referente ao comportamento dos fatores analisados, sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,79% , devido à contribuição do erro puro. Este modelo mostra uma maior dependência da concentração inicial e uma influência positiva da agitação, no entanto, apresenta uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

Da mesma forma, ainda na Tabela 3 é possível observar os dados relativos a organo-argila BSN 02, para percentagem de remoção de óleo, em que, tanto o efeito principal como a curvatura são significativos ao nível de 95% de confiança. Observa-se significância para os fatores principais, concentração inicial de óleo (C_0) e agitação mecânica (A_m), para o quadrado da concentração inicial (C_0) e para a interação concentração e agitação ($C_0 \times A_m$). A Equação 3 expressa o modelo obtido.

$$\% \text{ Rem} = 90,69 - 2,278 C_0 + 3,445 A_m - 2,309 C_0^2 + 2,261 C_0 \times A_m \quad (3)$$

Pode-se dizer que o modelo apresentado é quadrático, visto que o valor de **p** para a curvatura ($C_0 \times C_0$), apresentou-se menor que 0,05, agregando significância à esta fonte de variação. Desta forma, explica-se 97,21% do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 0,9721$), sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,07% ($R^2 = 0,9907$), devido à contribuição do erro puro.

Na Tabela 4 encontram-se os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

Tabela 3 - Análise de Variância para a capacidade de remoção de óleo lubrificante das organo-argilas BSN 01 e BSN 02.

Fontes de Variação	GL		Soma dos Quadrados (SQ)		Quadrado Médio Ajustado (QM)		P	
	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02	BSN 01	BSN 02
Efeito P.	2	4	1594,79	1400,77	797,39	350,19	0,000	0,000
C_0	1	1	1594,76	0,21	1594,76	0,21	0,000	0,151
A_m	1	1	0,03	1400,36	0,03	1400,36	0,410	0,000
$C_0 \times C_0$	1	1	10,53	0,2	10,53	0,20	0,003	0,160
$C_0 \times A_m$	1	1	0,50	0,00	0,50	0,00	0,050	0,983
Erro	2	2	0,05	0,08	0,03	0,04	-	-
Total	6	6	1605,87	1400,85	-	-	-	-
BSN 01			$R^2 = 0,9999$		$R^2_{\max} = 1$			
BSN 02			$R^2 = 0,9998$		$R^2_{\max} = 0,9999$			

Observa-se nos resultados obtidos com a BSN 01, efeito significativo para a concentração inicial de óleo (C_0), de acordo com o teste do valor p (valor $p \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança para esta variável. Em contrapartida, verifica-se que a agitação mecânica (A_m) não apresentou efeito significativo (valor $p = 0,410$). Além disso, observa-se também efeito significativo da interação entre os fatores ($C_0 \times A_m$) e da curvatura ($C_0 \times C_0$). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação 4.

$$q_{eq} = 25,61 + 19,96 C_0 + 2,47 C_0^2 - 0,35 C_0 \times A_m \quad (4)$$

O modelo, apresentado nesta equação 4 confirma que a agitação não apresenta influência no processo. Também indica uma maior dependência da concentração inicial e uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

Os resultados referentes a capacidade de adsorção com a BSN 02, revelam que apenas o efeito principal e a concentração inicial de óleo apresentam significância ($P = 0,000 \leq 0,05$). A curvatura não foi significativa ($P = 0,094 > 0,05$) e portanto não afetam a variável de resposta (q_{eq}) significativamente. A Equação 5, expõe o modelo sugerido, que explica 99,98% dos dados.

$$q_{eq} = 27,208 + 18,710 A_m \quad (5)$$

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

De acordo com os Difractogramas de Raios X, fica evidente a intercalação do sal cloreto de cetil trimetil amônio na estrutura das organo-argilas BSN 01 e BSN 02, este fato pode ser comprovado através do aumento na distância basal (d_{001}) de 1,48 nm para 1,89 nm e 1,49 nm para 2,41 nm, respectivamente.

Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) tão elevados quanto 96,66% para BSN 01 e 91,85% de remoção para a argila BSN 02, indicando que estas referidas argilas tratadas com Genamin é uma alternativa significativa no processo de remoção de óleo.

De acordo com o planejamento experimental fatorial 2^2 , após os ajustes dos modelos matemáticos que melhor representaram os dados experimentais, ficou comprovado que o fator mais significativo na variável de resposta percentual de remoção total (%Rem), para ambas as argilas estudadas, foi a concentração inicial de óleo lubrificante, ficando evidente também que o mesmo fator influenciou na variável resposta capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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, p.498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
2. AHMADUN, F. R.; PENDASHTAH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, v.170, p. 530-551, 2009.
3. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.
4. 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.
5. FELLEBERG, G. Introdução aos problemas da poluição ambiental. EPU: São Paulo, 1980.
6. HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. Marine pollution Bulletin, v.38, p.1141-1151, 1999.
7. MENEZES, R. R.; Ávila, M. M. J.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, Cerâmica, p. 152-159, 2008.
8. PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
9. 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 4:49-58, 2010.
10. SILVA, A.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônia. Cerâmica, v.53, p.417-422, 2007.

11. 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.
12. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2^a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1985.
13. WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite. Journal Colloid Interface Science, v.280, p.27-35, 2004.
14. 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.