

ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFERENTES ARGILAS ORGANOFÍLICAS NO TESTE DE INCHAMENTO DE FOSTER

Thianne Silva Batista Barbosa ¹
Thiago Rodrigo Barbosa Barros ²
Tellys Lins Almeida Barbosa ³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁴

RESUMO

A utilização de argilas como materiais adsorventes tem garantido ao processo de separação por adsorção uma tecnologia economicamente viável e eficiente. As argilas são minerais finamente divididos e são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Naturalmente as argilas são hidrofílicas, mas podem ser modificadas por surfactantes, aumentando, principalmente, sua seletividade à compostos orgânicos e tornando-se hidrofóbicas ou organofílicas. O teste de Inchamento de Foster avalia a afinidade do surfactante com as moléculas orgânicas dos solventes, por meio da expansão sofrida pela argila sem agitação e com agitação da mistura. Dessa forma, este estudo tem como objetivo a organofilização de diferentes argilas, com os surfactantes cetramide, dodigen, praepagem e genamim, para serem avaliadas pelo teste de Inchamento de Foster em solventes orgânicos (gasolina e diesel). Para evidenciar a inserção do surfactante na estrutura, as argilas foram caracterizadas *in natura* e organofilizadas pela técnica de Difractometria de raios - X (DRX). Baseado nos resultados foi possível avaliar que as argilas que se destacaram foram as Betoníticas (BSN-01 e BSN-03), organofilizadas com o sal Genamim® (cloreto de cetil trimetil amônio), para o teste de inchamento utilizando como solvente a gasolina. Para tanto, estas apresentaram uma expansão acima de 40 mL do solvente por grama de argila.

Palavras-chave: Argilas organofílicas, Surfactantes, Solventes orgânico, Inchamento de Foster.

INTRODUÇÃO

As diversificações das atividades industriais provocam constantemente o lançamento de águas residuais contaminadas em corpos hídricos acarretando sérios problemas ao meio ambiente. Refinarias de petróleo, por exemplo, inevitavelmente tem como efluente resultante grande volume de misturas oleosas. O descarte ambientalmente aceitável destes efluentes é um desafio para a indústria de petróleo (YU et al., 2017).

¹ Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, thianne.silva@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, thiagojdbarbosa@gmail.com;

³ Pesquisador do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, meirygfr@hotmail.com.

O óleo presente na água residual pode apresentar-se basicamente de duas formas: livre ou emulsionado. O óleo livre é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável. Enquanto o óleo emulsionado se encontra tão misturado e estabilizado na água que a sua presença não pode ser distinguida visivelmente (RODRIGUES, 2009).

Desse modo, a separação de águas residuais oleosas e misturas emulsificadas de água/óleo ganhou muita atenção social devido o crescente descarte destes efluentes (WHANG, et al., 2019). No Brasil há leis que regem a preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg.L^{-1} para óleos minerais e 50 mg.L^{-1} para óleos vegetais (CONAMA, 2011).

Diversas tecnologias tem sido desenvolvidas para possível solução ou minimização destes efluentes, como, por exemplo, o processo de separação por adsorção. Este, tem-se tornado economicamente viável e eficiente, devido a possibilidade de utilização de diferentes materiais que possam ser aplicados como adsorventes.

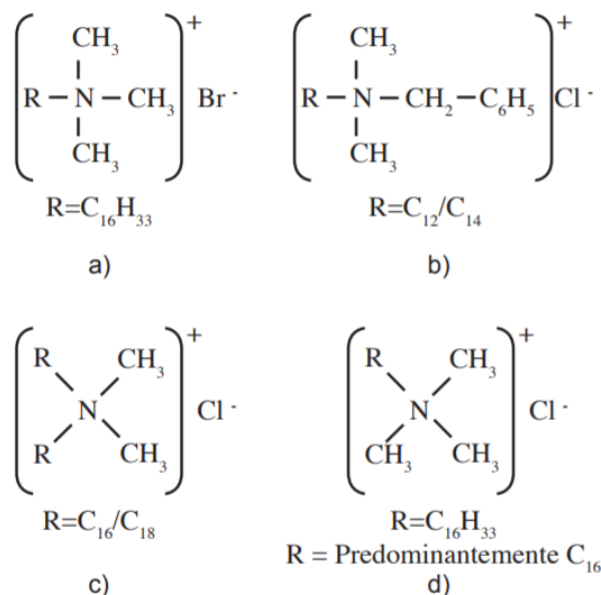
As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante as tornam adsorventes de baixo custo. O estado da Paraíba concentra a maior parte com aproximadamente 62% das reservas nacionais, em segundo lugar o estado de São Paulo com 28% e os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná (BARBOSA et al., 2006).

Segundo Santos (1992), argila pode ser definida como um material terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São materiais provenientes geralmente dos desgastes de rochas feldspáticas, em um processo de milhões de anos. Os argilominerais caracterizam-se pela aglomeração de pequenas partículas, constituídas de minerais finamente divididos, como: quartzo, feldspato, pirita, mica e outros minerais, podendo conter também matéria orgânica ou impurezas.

As argilas são naturalmente hidrofílicas e podem ser modificadas por surfactantes pela substituição dos cátions presentes na argila pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio. Sais quaternário de amônio possuem quatro átomos de carbono ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, através de ligações covalentes, enquanto que o ânion permanece ligado

ao nitrogênio por ligação iônica. A Fig.1 apresenta a estrutura molecular de alguns tipos de sais mais utilizados para organofilização de argilas.

Figura 1 – Estrutura molecular dos sais quaternários de amônio.



a) Cetremide® b) Dodigen® c) Praepagen® e d) Genamin®

Fonte: Barbosa (2010).

A argila modificada torna-se organofílica e sua energia superficial diminui e sua distância basal tende a aumentar (SILVA JÚNIOR et al., 2019). As argilas organofílicas são facilmente expansíveis em diversos solventes orgânicos, devido ao seu caráter hidrofóbico, o que faz da argila um material adsorvente altamente seletivo a efluentes oleosos (SILVA et al., 2006).

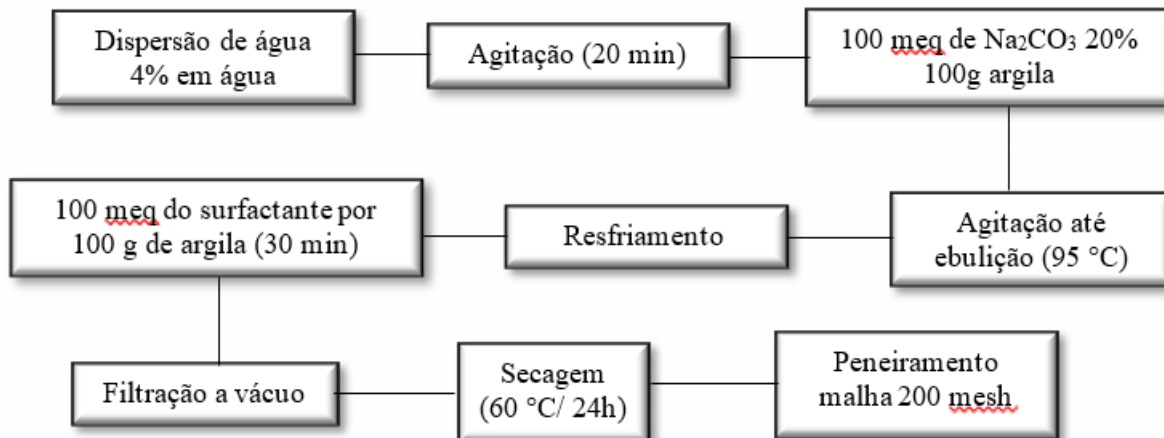
Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos (ARAÚJO, 2013; CUNHA, 2013; MOTA et al., 2011; MOTA et al., 2012; MOTA et al., 2014; MOTA, 2010; OLIVEIRA et al., 2012; OLIVEIRA, 2012; QUEIROZ et al., 2010; RODRIGUES et al., 2010(a); RODRIGUES et al., 2010; RODRIGUES, 2009; SILVA et al., 2014; SILVA, 2010; SILVA, 2014; LIMA et al., 2015; MOTA et al., 2015; MOTA et al., 2019; CUNHA et al., 2019) sobre a utilização de argilas organofílicas no tratamento de efluentes oleosos. Diante o exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento expansível de diferentes argilas organofílicas quando submetidas ao contato com alguns solventes orgânicos.

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), Paraíba, Brasil.

- Preparação das argilas:

O método de preparação das argilas foi com base nos trabalhos descritos por Pereira et al., (2007). As argilas utilizadas neste estudo (BSN-01; Brasgel; BSN-03; Chocolate; Chocolate A; Cinza; Verde) foram passadas em peneiras malha 200 *mesh* (0,075mm). O procedimento é ilustrado no diagrama descrito na Fig.2, o qual apresenta as etapas de preparação da argila organofílica.

Figura 2 – Diagrama da metodologia do processo de organofilização das argilas.



As argilas foram organofilizadas com quatro tipos de sal quaternário de amônio: Cetremide® (brometo de cetil trimetil amônio), Dodigen® (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), Praepagen® (cloreto de estearil dimetil amônio) e Genamin® (cloreto de cetil trimetil amônio), como indica a Tab.1.

Tabela 1 – Diferentes tipos de sais quaternários de amônio para cada argila.

	DODIGEN	PRAEPAGEN	GENAMIN	CETREMIDE
ARGILAS	Chocolate	Brasgel	BSN-03	Cinza
	Verde	Chocolate A	BS-01	Brasgel

- **Inchamento de Foster:**

O teste de inchamento de Foster avalia a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações propostas por (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50mL do solvente orgânico (gasolina e diesel). O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e, então, efetuada a leitura do inchamento com agitação.

A Fig. 3 mostra a fotografia do teste do Inchamento de Foster com gasolina e diesel.

Figura 3 – Inchamento de Foster com os solventes gasolina (esquerda) e diesel (direita).



Fonte: Queiroz et al., (2010)

Alguns parâmetros de avaliação para o teste de Inchamento de Foster, adotados no Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), estão apresentados na Tab.2.

Tabela 2 - Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.

INCHAMENTO	FAIXA
Não - Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

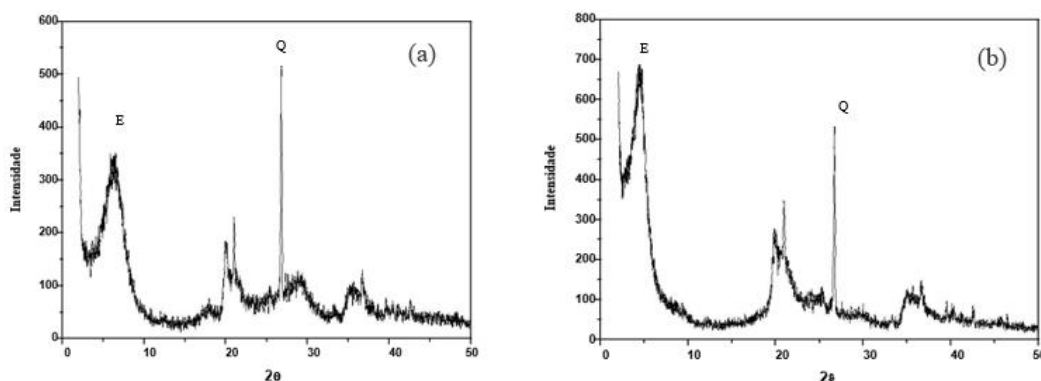
- Técnica de caracterização:

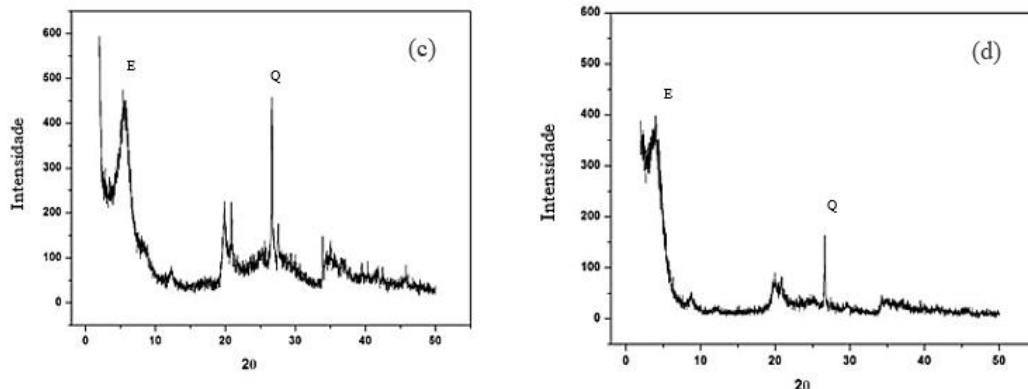
As argilas *in natura* e organofílicas foram caracterizadas pela técnica de DRX (Difratometria de raios X). Para tanto, utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de 5 a 80° .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig.4 estão apresentados os difratogramas das argilas Chocolate e Verde organofilizadas com o sal Dodigen®.

Figura 4 – Difratogramas da argila Chocolate *in natura* (a); Chocolate organofilizada (b); Verde *in natura* (c) e Verde organofilizada (d).





A argila chocolate *in natura* Fig. 4(a), apresenta o primeiro pico correspondente ao argilomineral esmectítico com $d = 15,98 \text{ \AA}$ e o segundo ao quartzo com $d = 4,25 \text{ \AA}$ (VILAR et al., 2009). Para argila a organofílica (b), observa-se um aumento na intensidade do pico do argilomineral principal com $d = 19,61 \text{ \AA}$ (LIMA, et al., 2015). Em relação à argila Verde *in natura* (c), esta mostrou-se uma distância interplanar para o argilomineral esmectítico $d = 13,29 \text{ \AA}$, como também, a presença do pico correspondente ao quartzo. Para a argila Verde organofílica (d) observa-se a redução do pico do quartzo (RODRIGUES et al., 2010).

Nas Fig. 5 e 6 estão apresentados os difratogramas das argilas Chocolate “A” e Brasgel naturais e organofilizadas com o surfactante Praepagen®, respectivamente.

Figura 5 – Difratograma da argila Chocolate A *in natura* (a) e organofílica (b).

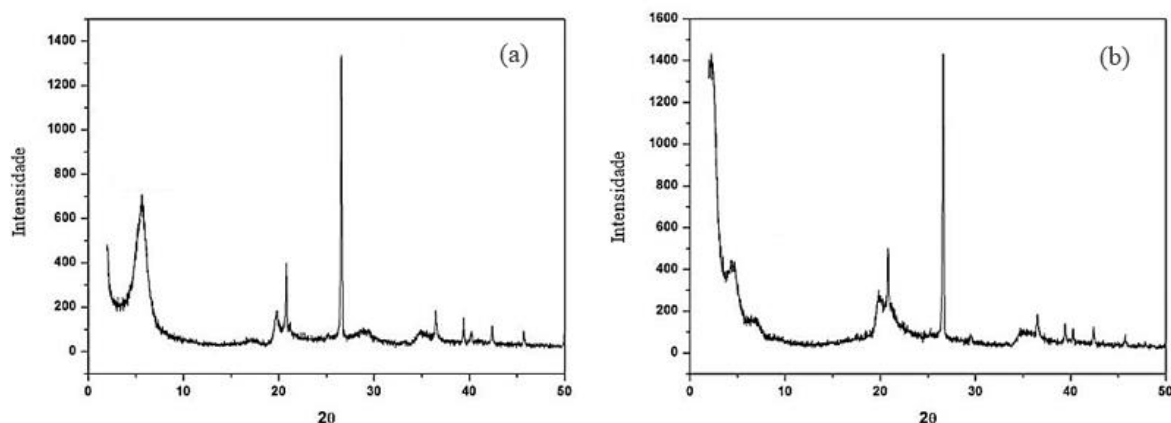
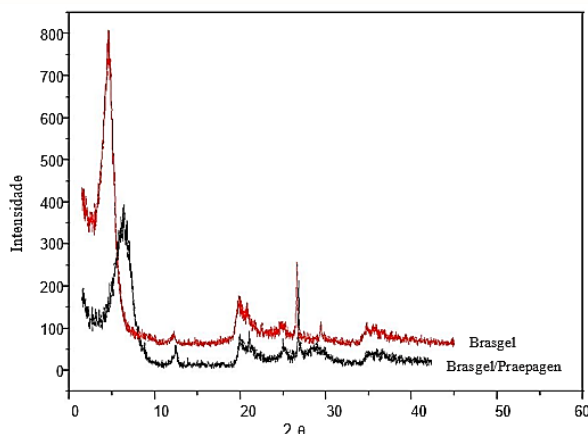


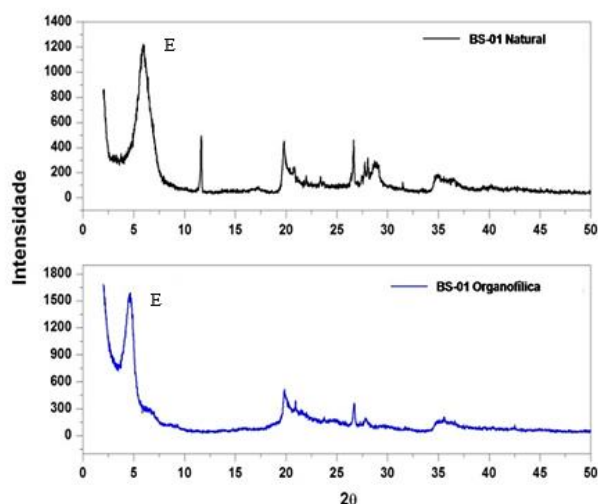
Figura 6 – Difratomogramas da argila Brasgel in natura e organofílica.



A partir dos DRX mostrados na Fig.5, verificou-se que as distâncias interplanares das argilas *in natura* (a) e organofílica (b) são de 15,46 Å e 19,99 Å, respectivamente. Estes valores estão de acordo com Mota et al., (2015). Para os espectros de difração mostrados na Fig. 6, indicam o aumento de intensidade do pico correspondente do argilomineral que constitui a argila Brasgel após a organofilização com o surfactante.

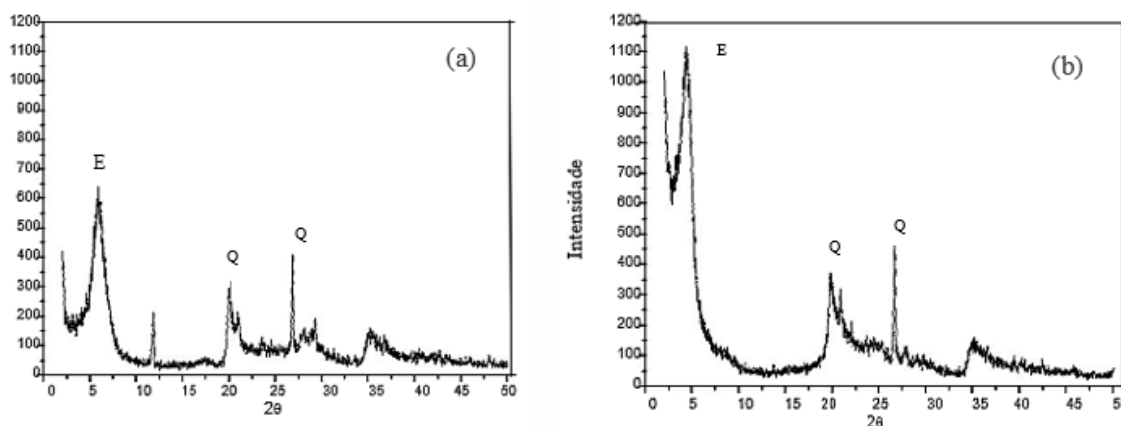
A Fig.7 indica os difratogramas da argila BS-01 *in natura* e organofílica com o surfactante Genamin®. Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila BS-01 natural (Fig.7) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente 6,63° e corresponde ao espaçamento basal de 14,88 Å. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza. Para argila organofílica, é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 14,88 Å para 18,93 Å.

Figura 7 – Difratomogramas da argila BSN-01 natural e organofílica.



Na Fig.8 estão apresentados os difratogramas da argila BSN-03 *in natura* e organofilizada com o surfactante Genamin®.

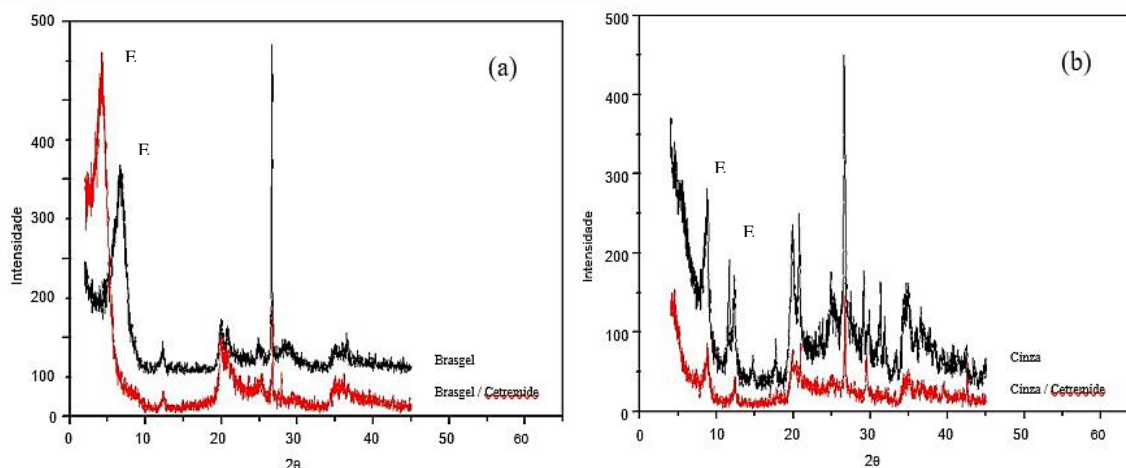
Figura 8 – Difratogramas da argila BSN-03 *in natura* (a) e organofilizada (b).



Na argila BSN-03 *in natura*, Fig.8 (a), em $5,98^\circ$ é possível observar o pico referente ao espaçamento basal de $14,78 \text{ \AA}$. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico quartzo (SHEM *et al.*, 2001; NEAMAN *et al.*, 2003). Já na argila organofílica Fig.8 (b), o espaçamento basal aumenta para $20,74 \text{ \AA}$, como pode ser visto em $4,26^\circ$. Verifica-se então um aumento de $5,96 \text{ \AA}$. Esse aumento expressivo da argila BSN-03 obtidas com o sal quaternário Genamin® evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Na Fig.9 estão mostrados os difratogramas para as argilas Brasgel Cinza organofilizadas com o sal Cetremide®.

Figura 9 – Difratogramas das argilas: (a) Brasgel *in natura* e organofilizada e (b) Cinza *in natura* e organofilizada.



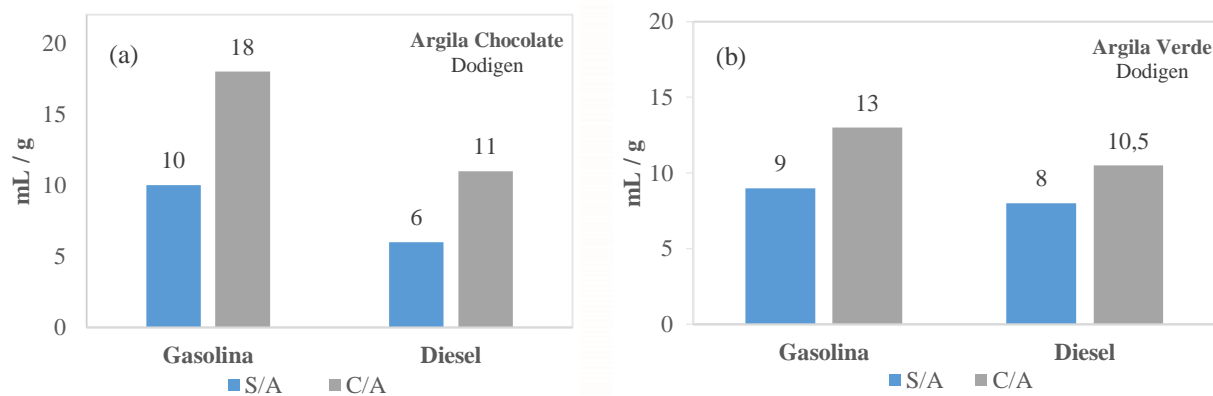
Na difração da argila Brasgel, Fig.9 (a), observou-se que os resultados do espaçamento basal são 13,29 Å para amostra natural e 21,01 Å para a argila organofílica, referente ao pico do argilomineral principal (XI et al., 2004). O aumento significativo no espaçamento basal evidencia a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares de argila.

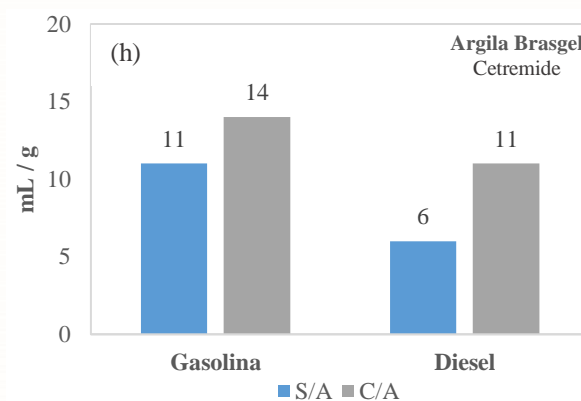
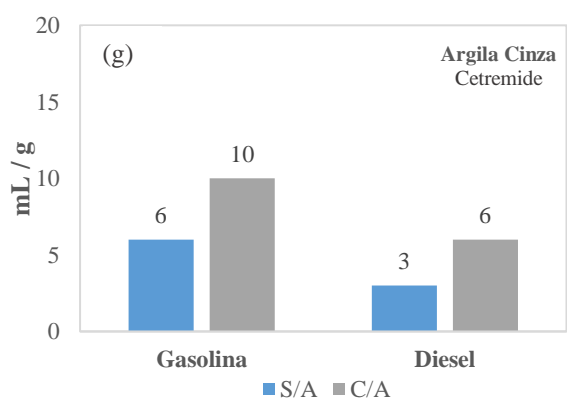
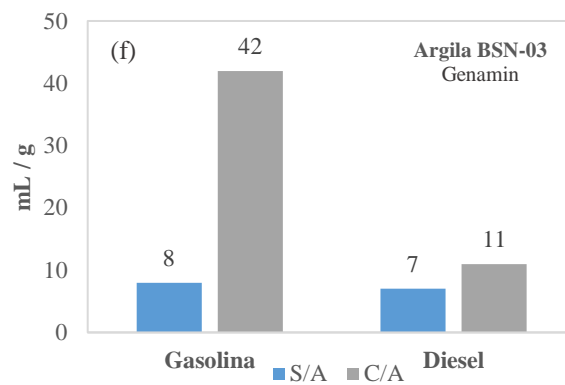
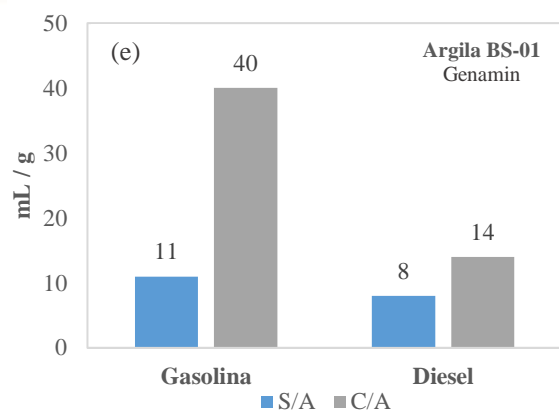
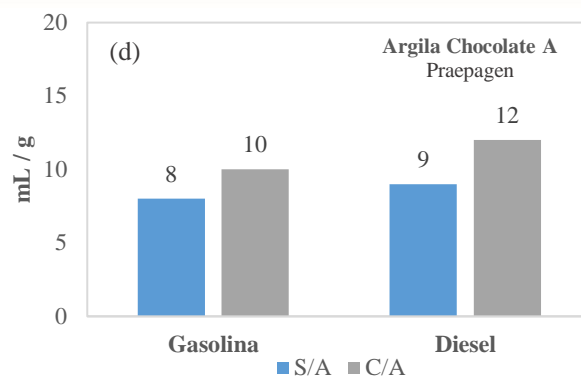
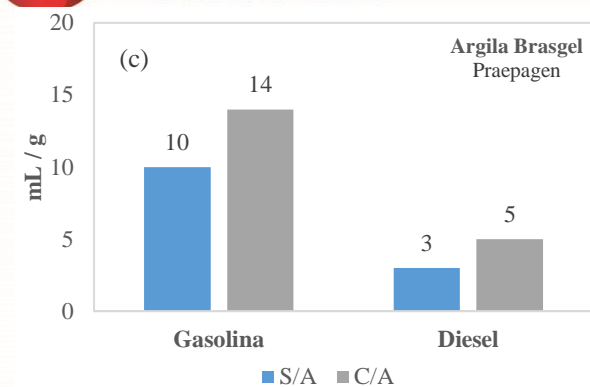
Na Fig.9 (b) da argila Cinza, podemos observar que não houve diferença significativa na intensidade do pico do argilomineral da argila organofílica quando comparada com a argila natural, provavelmente devido ao fato de que as moléculas de sal são estendidas paralelamente à superfície como monocamada (PAIVA, 2008).

- Testes do Inchamento de Foster:

Os resultados dos testes do Inchamento de Foster para as argilas Chocolate e Verde organofilizadas com o surfactante Dodigen®, argilas Brasgel e Chocolate A organofilizadas com o surfactante Praepagen(R), das argilas BS-01 e BSN-03 organofilizadas com o Genamin® e para as argilas Cinza e Brasgel organofilizadas com o Cetremide, estão apresentados na Fig.10.

Figura 10 – Inchamento de Foster: (a) Argila Chocolate/Dodigen; (b) Argila Verde/Dodigen; (c) Argila Brasgel/Praepagen; (d) Argila Chocolate A/Praepagen; (e) Argila BS-01/Genamin; (f) Argila BSN-03/Genamin; (g) Argila Cinza/Cetremide; (h) Argila Brasgel/Cetremide.





Diante os resultados da Fig.10 (a) e (b) é possível avaliar que as argilas Chocolate e Verde organofílicas com o sal Dodigen® apresentaram inchamento “alto” na gasolina e entre “médio” e “alto” no diesel, de acordo com a Tab.2. Destacando-se entre estas a argila chocolate na gasolina em que apresentou expansão de 18 mL/g com agitação.

Para as argilas organofílicas com o Praepagen®, Fig.10 (c) e (d), observa-se que a argila Brasgel apresenta melhor expansão na gasolina em relação ao diesel, e que a argila Chocolate A apresentou inchamento “alto” tanto para gasolina quanto para o diesel.

Na Fig.10 (e) e (f), para as argilas Bentoníticas organofílicas com o Genamin® observaram-se maiores expansões na gasolina no sistema com agitação, em relação as outras argilas testadas neste estudo, apresentando inchamento superior a 40 mL/g, bem acima dos parâmetros de classificação estabelecidos na Tab.2.

Em relação as argilas Cinza e Brasgel com o Cetremide®, Fig.0 (g) e (h), observa-se comportamento superior para os sistemas com agitação na gasolina. Também é possível observar que a argila Brasgel como Cetremide® desenvolveu inchamento melhor no diesel do que com o sal Praepagen® mostrado na Fig.10 (c).

Os dados da classificação do Inchamento estão apresentados de forma resumida na Tab.3.

Tabela 3 – Resumo da classificação do Inchamento de Foster das argilas organofílicas.

	Gasolina S/A	Gasolina C/A	Diesel S/A	Diesel C/A
Chocolate	alto	alto	médio	alto
Verde	alto	alto	alto	alto
Brasgel	alto	alto	baixo	baixo
Chocolate A	alto	alto	alto	alto
BSN-01	alto	alto	alto	alto
BSN-03	alto	alto	médio	alto
Cinza	médio	alto	baixo	médio
Brasgel*	alto	alto	médio	alto

*Brasgel organofilizada com Cetremide®

Segundo Pereira (2007), esta interação depende principalmente da estrutura e propriedade dos solventes assim como da natureza dos minerais argilosos e dos seus cátions de troca que podem processar-se de acordo com: adsorção preferencial dos cátions orgânicos aos cátions inorgânicos; protonação de compostos; formação de complexos nas superfícies dos minerais argilosos e ligação de hidrogênio.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante o exposto, considera-se que de acordo com os difratogramas apresentados todas as argilas estudadas indicaram mudanças na estrutura cristalinas dos minerais argilosos, tanto no aumento do espaçamento basal do pico característico dos argilominerais quanto na redução da intensidade de algumas impurezas, como, por exemplo o quartzo. Dessa forma, pôde-se evidenciar a inserção dos sais quaternários de amônio nas estruturas das argilas.

Em relação ao teste do Inchamento de Foster foi possível analisar que todas as argilas apresentaram maior expansão nos sistemas em agitação com a gasolina, com exceção da argila

Cinza, todas as argilas com este solvente indicaram alto inchamento. Para o diesel, a argila Cinza destacou-se, por ser a única que apresentou baixo inchamento para os sistemas com e sem agitação.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO I. N. **Modificação química da argila BSN 02 com surfactante genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I.** Cerâmica, v.56, p. 376-380, 2010.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. **Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 3, p. 246-251, 2006.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Padrões de lançamento de efluentes.** RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Synthesis, Characterization and Evaluation of Organophilic Bofe Clay for Use in the Removal of Oil Effluents.** Materials Science Forum, v. 958, p. 17-22, 2019.

CUNHA, R. S. S. **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, M. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M. **Study of chocolate clay (Boa Vista, Paraíba) organophilization using the mixture of quaternary ammonium salts through direct method.** Materials Science Forum, v. 805, p. 672-677, 2015.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; OLIVEIRA, L. A.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Aplicação de argilas esmectíticas organofílicas na adsorção de efluentes petrolíferos em sistema de banho finito.** Ensino de Ciências e Educação Matemática, v. 2, p. 134-145, 2019.

MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos e avaliação.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

MOTA, M. F.; MACHADO, F.; RODRIGUES, M. G. F. **Influence of exchanged surfactant on the structure and adsorption properties of brazilian green mud clay.** Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1473-1478, 2012.

MOTA, M. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparation and characterization of clay chocolate "A" organoclay using stearyldimethyl ammonium chloride as a surfactant.** Materials Science Forum, v. 805, p. 667-671, 2015.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. **Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis.** Applied Clay Science, v. 99, p. 237-245, 2014

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 5, p. 97-107, 2011.

NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F. **The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite.** Applied Clay Science, v. 22, p.153-168, 2003.

OLIVEIRA, G. C. **Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H.

M. Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 6, p. 171-183, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Organoclays: Properties, preparation and applications.** Applied Clay Science, v.42, p. 8, 2008.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2, p.1-8, 2007.

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. 660-661, p. 1031-1036, 2010.

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório, visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

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. 660-661, p. 1037-1042, 2010(a).

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, p. 049-058, 2010.

SHEM, Y. H. **Preparations of organobentonite using nonionic surfactants.** Chemosphere, v.44, p.989-995, 2001.

SILVA J. A. **Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

SILVA JÚNIOR, R. M.; OLIVEIRA, T. A.; ARAQUE, L. M.; ALVES, T. S.; CARVALHO, L. H.; BARBOSA, R. **Thermal behavior of biodegradable bionanocomposites: influence of bentonite and vermiculite clays.** Journal of Materials Research and Technology, v. 8, p. 3234-3243, 2019.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; RODRIGUES, M. G. F; WIEBECK, H. VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos.** In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

SILVA, E. L. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

SILVA, E. L.; PATRÍCIO, A. C. L.; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of a sodic organoclay as adsorbent for removing oil/water in a synthetic wastewater.** Materials Science Forum, v. 798-799, p. 127-132, 2014.

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

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. FERREIRA H. S. **Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, p. 39-47, 2009.

WHANG, M.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; ZHAO, X.; YANG, M.; MEN, X. **Durable superwetting materials through layer-by-layer assembly: Multiple separations towards water/oil mixtures, water-in-oil and oil-in-water emulsions.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 571, p.142-150, 2019.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **Structure of organoclays an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, p. 116-120, 2004.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. **A review of treating oily wastewater.** Arabian Journal of Chemistry, v. 10, p. 1913-1922, 2017.