



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE E ÓLEO DIESEL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO.

R. S. S. Cunha^{*1}; J. D. Mota¹; M. G. F. Rodrigues¹

1- Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Av. Aprígio Veloso 882– Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande – PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – Fax: 2101-1488 – E-mail: rocheliachel@hotmail.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: Este estudo investigou o potencial da argila Bofe como adsorvente no processo de separação de emulsões óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito. Foi descrito a síntese e caracterização da argila modificada com sal quaternário de amônio (Genamin) visando avaliar o efeito da estrutura do sal nas propriedades da argila. A caracterização para avaliar a entrada dos cátions do sal quaternário entre as camadas da argila tornando-a organofílica foi realizada pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG). A combinação das técnicas DRX e IV evidenciaram a intercalação do sal Genamin. A argila organofílica avaliada no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão contendo óleo lubrificante e óleo diesel comprovou que a argila organofílica tem um grande potencial na separação de emulsão óleo/água, com percentual de remoção acima de 50% para estes contaminantes orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; sistema de banho finito; argila organofílica; óleo diesel; óleo lubrificante.

ABSTRACT: This study investigated the potential of Bofe clay as the adsorbent for the separation of oil/water emulsions process using finite bath system. The synthesis and characterization of modified with quaternary ammonium salt (Genamin) clay was described to evaluate the effect of salt on the structure of the clay properties. The characterization to evaluate the entry of cations of the quaternary salt between the layers of clay making it organoclay was performed by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and Differential Thermal Analysis and Gravimetric region (ATD / TG). The combination of XRD and IR techniques showed the intercalation of the salt Genamin. The organoclay evaluated in removing oil emulsion system containing a lubricating oil and diesel process proved that the organoclay has great potential in separating oil/water emulsion, with a percentage removal of 50% up to these organic contaminants.

KEYWORDS: adsorption; finite bath system; organoclay, diesel, lube oil.

1. INTRODUÇÃO.

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, nos quais possuem compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades

industriais, estes derivados são considerados poluentes nocivos, são materiais tóxicos e prejudiciais para organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, efeitos relatados por Banat, et al (2004). Dentre essas atividades a mais preocupante é a emissão de efluentes aquáticos (a



poluição de óleos e graxas em corpos aquáticos) provenientes de refinarias de petróleos, processos mencionados por Cerqueira e Marques, (2011), que durante o processo de extração do petróleo geram um subproduto preocupante, a água de produção.

Thomas, (2004) e Ahmadun, et al (2009), estimam que, a água produzida corresponde a mais de 90% de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo: em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³/dia de água, podendo chegar a 7 ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção.

De acordo com o Manual de injeção de água da Petrobras, (1998) a principal aplicação desta água está na própria extração de petróleo, que a mesma serve para ser injetada nos poços e manter a pressão auxiliando o fluxo do petróleo para a superfície, aumentando a produção.

Porém, para esta aplicação, faz-se necessário o tratamento dessas correntes líquidas, para que fiquem dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que especifica uma média aritmética e 29 mg.L⁻¹, por mês, com um valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹ de óleos e graxas na água produzida, em plataformas marítimas de petróleo e gás natural.

Santander (1998) afirma que grande parte do óleo presente na água de produção está na forma de emulsão devido às partículas sólidas finamente divididas provenientes das perfurações, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões óleo/água e as moléculas surfactantes naturais do petróleo. Neste caso, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 µm, o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais.

Apesar de existirem tecnologias para tratamentos de efluentes já consagrados, como filtração em meios porosos, tais como areia, carvão ativado e tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos) ou tratamentos físicos, como separação por centrifugas, tanques de decantação. Algumas destas tecnologias possuem um alto custo e são mais restritas a serem utilizadas na indústria química, dificuldades mencionadas por Arnold e Stewart (2008), Owens e Lee (2007), Bader (2007), Zhou et al, (2011) e Lagaly e Bergaya (2006).

A fim de aumentar as alternativas de tecnologias para tratamento de efluentes industriais que visam reduzir as concentrações do óleo, o

processo de adsorção utilizando as argilas tem ganhado destaque em muitas pesquisas nos últimos anos, devido a sua grande disponibilidade nas reservas mundiais, e serem extremamente barato (por exemplo, 20 vezes mais barato do que o carvão ativado).

De acordo com Ruthven (1984), o processo de adsorção é baseado na separação de componentes de uma mistura, tendo a transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, seja gás ou líquido, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto que está diluído se difunde indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido.

Patricio et al., (2011) e Gonzaga et al., (2007) enfatizam que o grande interesse de utilização das argilas no processo de adsorção é devido, a possibilidade de modificação química das argilas que permite diversos usos em aplicações tecnológicas, resultando grande valor científico e industrial, quando modificada por sais quaternários de amônio remove de maneira eficiente os compostos orgânicos de baixa solubilidade da água como óleos.

Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. A preferência quanto ao uso de esmectitas nas sínteses de organofílicas, deve-se às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas e eficientes, conforme Nguyen et al (2013).

As argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona a possibilidades de aplicações na remoção de compostos orgânicos (Paiva et al., 2008).

O objetivo deste trabalho é sintetizar argila organofílica, a partir da argila natural Bofe, utilizando o sal orgânico (GENAMIN CTAC-50) e testar a eficiência de adsorção em sistema de banho finito na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da argila organofílica

Foi utilizada a argila Bofe, fornecida pela Bentonisa do Nordeste S.A., localizada em Boa Vista, Paraíba. Foi utilizado o sal quaternário de amônio comercial Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), fornecido pela Clariant. O método utilizado foi o mesmo de Pereira et al., (2005). O procedimento é ilustrado no fluxograma descrito na Figura 1, o qual apresenta as etapas de preparação da argila organofílica.

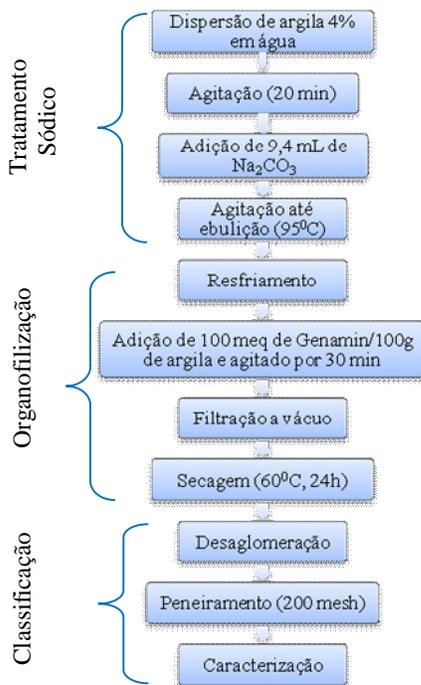


Figura 1. Fluxograma na preparação de argila organofílica.

2.2. Caracterização da Amostra

2.2.1 Difração de raios X (DRX): As amostras de argilas foram peneiradas e colocadas em porta amostra de alumínio para as medições de difração de raios-X. Os padrões de DRX dos materiais foram obtidos no equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 2 a 50 $^\circ$.

2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV): A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, na região compreendida de 4000-400 cm^{-1} .

2.2.3 Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG): As curvas térmicas das argilas Bofe natural e organofílica, foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas, em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca Shimadzu e modelo DTG-60H, simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) com uso de vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, desde da temperatura ambiente até 1000 $^\circ\text{C}$, utilizando uma razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

2.3. Preparação das Emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax e óleo diesel comercial. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para simular a salinidade da água do mar. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa de (17000 rpm), rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

2.4. Planejamento Experimental

Foi adotado um planejamento fatorial de dois níveis com três repetições no ponto central (repetições no ponto central permite a estimativa dos erros experimentais e os efeitos não-lineares de curvatura) foi aplicado para avaliar qualitativamente e quantitativamente a influência do fator individual sobre as variáveis que está



sendo analisado. A finalidade deste estudo foi avaliar a tendência para maximizar a eficiência do processo, ou seja, realizar uma estimativa conjunta dos melhores valores para cada uma das variáveis de acordo com Montgomery e Runger, (2003). Duas variáveis independentes foram selecionadas: a concentração inicial de soluções de água-óleo (C_0), avaliada na faixa de 100 a 500 mg.L^{-1} e a velocidade de agitação (A) mantido dentro da faixa de 100-300 rpm, cujos valores são codificados como os níveis de (+) e (-), como referenciado na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 .

Ensaio	Fator C_0 (mg.L^{-1})	Fator A (rpm)	Nível do Fator C_0 (mg.L^{-1})
1	100	100	-1
2	100	300	-1
3	500	100	+1
4	500	300	+1
5	300	200	0
6	300	200	0
7	300	200	0

2.5 Preparação e Realização dos Ensaios de Banho Finito

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0,5 g de argila organofílica a 50 mL das emulsões com concentrações na faixa de 100-500 mg.L^{-1} . Após adicionar, levou-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica, variando entre 100-300 mg.L^{-1} durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

2.5.1 Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio): A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + argila) após 6 horas foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as

concentrações de 0 a 500 mg.L^{-1} e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas.

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). Foi realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

2.5.2 Determinação da quantidade de óleo: A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) e a Capacidade de Remoção de óleo em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidos por meio das Equações (1) e (2), respectivamente:

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

Em que: %Rem é a percentagem total de remoção de óleo; C_0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg.L^{-1} ; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg.L^{-1} .

$$q_{eq} (\text{mg.g}^{-1}) = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (2)$$

Em que: q_{eq} é a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente; C_0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg.L^{-1} ; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg.L^{-1} ; V é o volume do adsorbato, em mL; m é a massa do adsorvente, em g.

3. RESULTADOS

Com os valores obtidos dos espaçamentos basais é possível verificar e comparar a variação do pico característico de uma argila natural e de uma argila organofílica. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação, Paiva et al., (2008).

Na Figura 2 estão ilustrados os difratogramas das argilas Bofe: natural e



organofílica onde apresentam as aberturas das camadas das argilas, logo após a intercalação dos cátions orgânicos. É possível verificar que após o processo de organofilização ocorreu a redução do ângulo 2θ e, conseqüentemente, aumento do espaçamento basal decorrente do sal quaternário de amônio, promovendo uma abertura de 0,77nm.

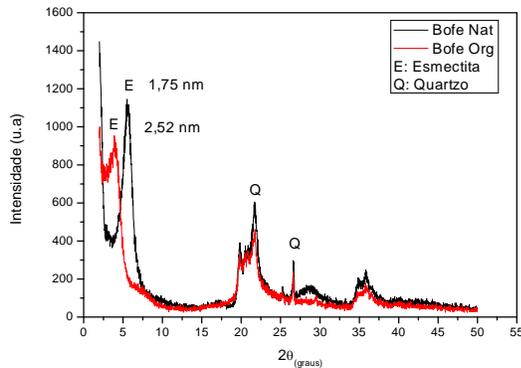


Figura 2. Difratogramas das argilas Bofe: Natural e Organofílica.

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila Bofe natural apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $5,6^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,75nm que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que são referentes à mineral não esmectítico como o quartzo que se apresenta como impureza, características encontradas também por Choy et al., (1997); Shem, (2001); Wang et al., (2004); Xi, et al., (2010); Souza, et al., (2012).

Na representação gráfica para a argila tratada, pode-se observar que os padrões de DRX, ilustram que após a modificação da argila Bofe natural com sais quaternários de amônio, o deslocamento dos picos de difração ocorreu um aumento do espaçamento basal para 2,52 nm, como pode ser visto em $3,9^\circ$.

O aumento expressivo na $d(001)$ da amostra obtida com o sal quaternário evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada por Bergaya et al., (2006), Silva et al., (2007).

Na análise dos demais picos presentes observa-se a presença dos mesmos picos apresentados na argila sem tratamento, para a presença do quartzo, o que nos indica que a intercalação do sal quaternário não modificou a estrutura química da argila, apenas ocorreu à troca

iônica entre os cátions trocáveis das camadas dos argilominerais esmectíticos pelos cátions do sal, cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin).

Os espectros na região do infravermelho das amostras das argilas: Bofe natural e organofílica estão apresentados na Figura 3.

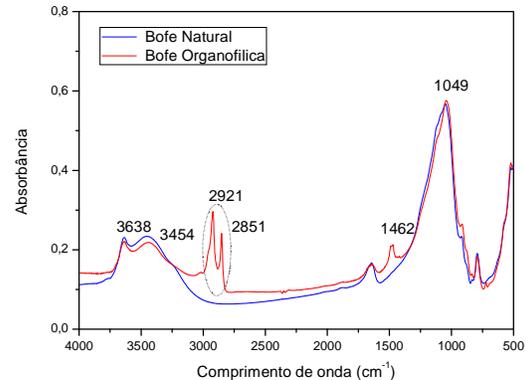


Figura 3. Espectros na região do infravermelho das argilas Bofe: natural e organofílica.

Analisando os espectros na região do infravermelho das amostras: Bofe natural e organofílica que estão representados na Figura 3, é possível verificar que existem bandas na região de $3640 - 3400 \text{ cm}^{-1}$, que são relativas ao grupo OH livre ou combinado. Estas bandas são atribuídas a vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas, Suchithra et al., (2012). Bandas presente na argila organofílica, indicando a manutenção da estrutura após a organofilização. A diminuição na intensidade das bandas referentes à mesma região na natural para a organofílica reflete apenas mudanças nas características da superfície das mesmas, de hidrofílica para hidrofóbica, Bertagnolli et al., (2009). Já as bandas que surgem após o processo de organofilização próximas a região de $2950 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ são características dos estiramentos das ligações CH_2 . Sendo as bandas próximas a 2900 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico, Leite et al., (2008). Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} estão relacionadas à flexão do grupo CH_3 , indicando a presença do surfactante na argila, Zhou et al., (2008). As bandas presentes na região próxima a 1045 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e as próximas à região 530 cm^{-1} são correspondentes às características das camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al, Kozak e Donka (2004).

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas as curvas de análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das argilas Bofe natural e organofílica respectivamente, no sentido de avaliar algumas mudanças ocorridas, como a desidratação e a perda de massa, proveniente da temperatura empregada nestas análises. Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas têm sido interpretados por Souza Santos (1992) e Grim (1968).

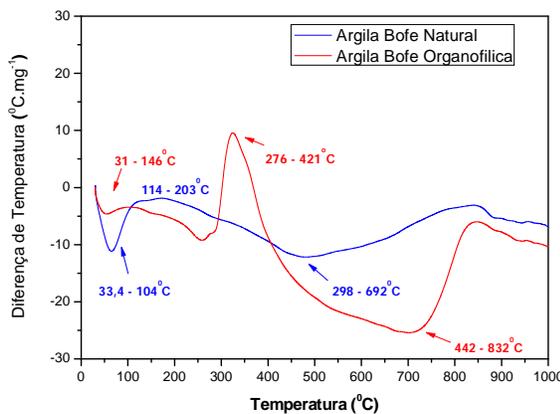


Figura 4. Curvas de Análises Térmica Diferencial (ATD) das argilas Bofe: natural e organofílica.

Através da Figura 4 observam-se as seguintes transformações térmicas: o primeiro pico ocorre entre 33,4°C a 104 °C, característico da perda de água, Suchithra et al., (2012). Verifica-se na argila natural a presença de um segundo pico endotérmico entre 114°C a 203°C, o qual é atribuído a perda de matéria orgânica. Observa-se também na faixa de temperatura entre 298°C a 692°C um pico endotérmico proveniente da perda de hidroxila estrutural do argilomineral. Na argila organofílica revela um pico endotérmico que ocorre entre 31°C e 146°C com menor intensidade, relativo à perda de água livre. Observa-se que na faixa entre 276 a 421°C a argila organofílica demonstra pico com característica exotérmico, atribuído à decomposição do sal quaternário de amônio Genamin. É possível verificar também a presença de um pico endotérmico na faixa de temperatura entre 442 e 832°C, referente à perda de matéria orgânica restante, Souza Santos (1992). Em resumo, as amostras estudadas apresentaram termogramas típicos de argilas bentoníticas, de natureza policatiônica, Amorim et al., (2006).

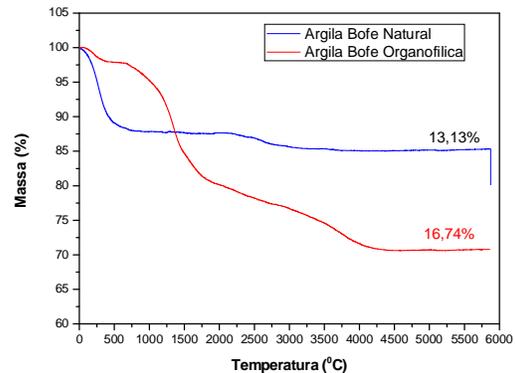


Figura 5. Curva de análises termogravimétricas (TG) das argilas Bofe: natural e organofílica.

Na Figura 5 é possível observar as curvas termogravimétricas da argila Bofe sem tratamento e organofílica, onde a argila natural apresentou uma perda de massa total de 13,13% e a argila organofílica 16,74%, essa perda de massa total foi adquirida em três estágios de temperatura. A baixa temperatura a argila natural apresentou uma perda de massa de 9,8% enquanto que a organofílica apresentou uma perda de 2,54%, o que implica observar menos água livre na argila modificada de acordo com Zhou, et al., (2008). A segunda perda de massa aconteceu em temperaturas entre 276 a 421°C, no qual a perda de massa da argila natural foi de 0,9%, enquanto a organofílica obteve uma perda de 6,4% de massa inicial, este aumento na perda de massa na organofílica, onde Suchithra et al., (2012) atribuí a decomposição do sal. Em temperaturas bastantes elevadas próximas à 700°C e 800°C a perda de massa da argila natural foi de 2,43%, enquanto a organofílica apresentou uma perda 7,8% de massa. De modo geral, os comportamentos das curvas termogravimétricas apresentaram tendências negativas, isto se deve ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG, Cervantes-uc e Rodríguez (2007).

Na Tabela 3 encontram-se os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo lubrificante e óleo diesel para capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2² com três pontos centrais no total de 7 experimentos.



Tabela 3. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para remoção de óleo lubrificante e óleo diesel.

Ensaio	Nível do Fator	Óleo Lubrificante		Óleo Diesel	
		% Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	% Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
1	-	58,53	5,85	87,44	9,79
2	-	55,99	5,60	91,18	10,21
3	+	89,59	45,69	98,54	50,65
4	+	90,36	46,08	97,62	50,18
5	0	96,55	29,93	96,49	30,49
6	0	96,62	29,95	97,87	30,93
7	0	96,49	29,91	97,75	30,89

Com base nos resultados experimentais, verifica-se que a argila organofílica apresentou elevados teores de remoção de óleo diesel quando comparados com o percentual de remoção de óleo lubrificante presentes nas emulsões de óleo/água. O melhor resultado em relação à percentagem de remoção total de óleo lubrificante foi observado no ensaio 6 nas condições de (300 mg.L⁻¹ e 200rpm) com 96,62%. Para a capacidade de remoção de óleo lubrificante no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 4 (500 mg.L⁻¹ e 300 rpm), onde 46,08 mg de óleo lubrificante foram removidos para cada grama de argila Bofe organofílica. Na remoção de óleo diesel fica evidente uma melhoria do percentual nas condições do ensaio 3 (500 mg.L⁻¹ e 100 rpm) onde foram removidos 98,54%, juntamente com uma capacidade de remoção de óleo diesel no equilíbrio de 50,65 mg para cada grama de argila.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a remoção de óleos (contaminantes orgânicos) foi investigada usando a argila Bofe com o sal cloreto de cetil trimetil amônio.

A partir do DRX foi possível verificar mudanças significativas nos valores das distâncias interplanares da esmectita, devido à intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura interlamelar da argila.

De acordo com a espectroscopia na região do infravermelho verifica-se o surgimento de novas bandas de CH₂ e CH₃, que correspondem ao sal quaternário de amônio.

As análises térmicas mostram que as argilas sofrem uma perda de massa durante o processo de

aquecimento até determinada temperatura, essa perda de massa é bastante evidenciada para a argila organofílica, relativo à queima da matéria orgânica.

Os resultados de percentual de remoção e capacidade de remoção em sistema de banho finito apresentaram valores satisfatórios para a argila organofílica, onde foram obtidos resultados de remoção acima de 50% para óleo lubrificante e remoção acima de 87% para óleo diesel, removendo 46,08 mg de óleo lubrificante e 50,65 mg de óleo diesel por cada grama de argila organofílica, evidenciando que a argila Bofe organofílica é bastante satisfatória na remoção de óleo em água.

5. REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Haz. Mat.*, v.170, p. 530-551, 2009.
- ALEXANDRE ANDRADE CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, E M. R. C.; Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção, *Quim. Nova*, v. 34, n. 1, p.59-63, 2011.
- AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. R. *Mat.* v.11, p.30-40, 2006.
- ARNOLD, K. E.; STEWART, M. *Surface production operations-Design of Oil Handling Systems and Facilities*, Ed.; Third, Houston,Texas, v. 1, 2008.
- BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations, *Desalinat.* v.208, p.159-168, 2007.
- BANAT, F. A. V.; AL-BASHIR.; AL-ASHEH, S.; Hayajneh, O. Adsorption of phenol by the bentonite. *Environ. Pollut.* v.107, p.391-398, 2000.
- Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. *and. of Clay Sci.* Els. p. 965, 2006.
- BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S.J.; SILVA, M.G.C. *Sci. Plena*, v.5, p.1-7, 2009.



CERVANTES-UC, M.; CAIUCH-RODRÍGUEZ, J.V.; H. *Therm. Acta*, v.457, p.92-102, 2007.

CHOY, J.H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. *Mat. Let.*, v.33, p.143-147, 1997.

GONZAGA, A.C.; SOUSA, B.V.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; RODRIGUES, M.G.F. *Braz. Jour. of Petr. and G.* v.1, p.16-25, 2007.

GRIM, R.E.. *Clay Mineralogy*, New York, EUA, v.2, 1968.

KOZAK, M.; DONKA, L. *J. of Phys.Chem. Sol.* v.65, p.441-445, 2004.

LAGALY, G.; BERGAYA, F.; THENG, B.K.G. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Els. Sci. Amst. v. 1*, p.76-81, 2006.

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. *Cer.* v.54, p.303-308, 2008.

M. M. SILVA; A.C.L.PATRÍCIO; W .S. LIMA; H.M. LABORDE; M.G.F. RODRIGUES, *Sci. Plen.* v.7, p.171-180, 2011.

Manual de injeção de água, Petrobras, Brasil, 1998.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D.; DAO, T. P.; TRAN, H. T.; NGUYEN, D. B.; AHN, D. H. Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.* v. 19, p. 640-644, 2013.

OWENS, N.; D. LEE. W. in Anais do 5th Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 2007.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cer.* v.54, p. 213-226, 2008.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. *Cer.* v.54, p.213-226, 2008.

RUTHVEN, D. M. *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*, 1984.

SANTANDER, M.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1998

SHEM, Y. H. *Chemosphere*, v.44, p.989-995, 2001.

SILVA, A.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; MARTINS, G.S.V.; RODRIGUES, M.G.F. *Cer.* v.53, p.417-422, 2007.

SOUZA SANTOS. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, v. 2, 1992.

SOUZA, R.S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M.G.F. In Anais 7th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Foz do Iguaçu, 2012.

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A.P.; Ananthakumar, S. *Chem. Eng. J.* v.200, p.589-600, 2012.

THOMAS, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2a ed.; 2004.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. *J. Col. Int. Sci.* v.280, p.27-35.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. *App. Clay Sci.* v.48, p.92-96, 2010.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. *Spectr. Acta Part.* v. 69, p.835-841, 2008.

ZHOU, Y. Y.; JIN, X.; LIN, H.; CHEN, Z. L. Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. *J. Chem. Eng.* v.166, p.176-183, 2011.