

Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água

M. M. da Silva; A. C. L. Patrício; W. S. Lima; H. M. Laborde; M. G. F. Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande/Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Campus I, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil

marcilio_maximo@yahoo.com.br

meiry@deq.ufcg.edu.br

(Recebido em 04 de julho de 2011; aceito em 27 de setembro de 2011)

Neste artigo foi avaliada a preparação de argilas organofílicas com o sal quaternário de amônio Cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen WB) a diferentes concentrações visando sua utilização como adsorvente no processo de separação óleo/água. As amostras sem e com tratamento foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), testes de inchamento de Foster e testes de capacidade de adsorção em diversos solventes. Os resultados de DRX, IV e TG mostram que o sal foi incorporado a estrutura da argila confirmando assim a organofilização. Os resultados dos testes em solventes orgânicos indicam que as argilas organofílicas apresentam capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados, evidenciando as características organofílicas.

Palavras-chave: argila, argila organofílica, sal quaternário de amônio.

In this paper we evaluated the preparation of organoclay with the quaternary ammonium salt distearil dimethyl ammonium chloride (Praepagen WB) at different concentrations in order to use as an adsorbent for the separation oil/water. The samples with and without treatment were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy of the infrared (IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), swelling tests and tests of Foster adsorption capacity in different solvents. The results of XRD, IR and TGA show that the salt was incorporated into the clay structure thus confirming organophilization. Test results indicate that in organic solvents have the organoclay adsorption capacity in organic solvents tested, indicating the organophilic characteristics.

Keywords: clay, organoclay, quaternary ammonium salt.

1. INTRODUÇÃO

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e são constituídos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídos por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros materiais residuais e minerais amorfos. As bentonitas são argilas constituídas principalmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (essencialmente montmorillonita) e por alguns materiais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). [1,2]. As argilas do grupo das esmectitas caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca de catiônica, na faixa de 80 a 150 meq/100g, e também por apresentarem uma intensa expansão quando estão em suspensão aquosa [1].

As argilas apresentam várias áreas de aplicações devido suas interessantes propriedades, baixo custo e uma produção abundante, além de existir uma grande variedade desse tipo de material. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após uma modificação superficial das argilas, gerando novas aplicações [3]. Atualmente a modificação das argilas a partir de compostos orgânicos vem ganhando crescente importância pelas novas aplicações na área de remediação ambiental, possibilitadas após a modificação, como remoção de contaminantes orgânicos de efluentes aquosos entre outras [4, 5, 6, 7, 8, 9]. As argilas organofílicas são argilas

que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A intercalação de moléculas orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico [10]. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, e muda sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica [3].

Na literatura a modificação de argilas comumente é realizada utilizando sais quaternários de amônio [3, 11, 12, 13, 14, 15]. Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, são biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes [16].

Segundo a literatura, a utilização de argilas organofílicas na remediação ambiental de efluentes contaminados por compostos orgânicos tóxicos, inseticidas e herbicidas, metais pesados, entre outros, acontece de forma eficiente [8].

Considerando o exposto, este artigo teve por finalidade preparar e caracterizar a argila organofílica partindo-se da argila verde em sua forma natural, proveniente do estado da Paraíba, e o sal quaternário de amônio (Cloreto de distearil dimetil amônio – Praepagen WB) visando assim seu uso na separação óleo/água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da argila organofílica

Utilizou-se na preparação de argila organofílica, a argila policatiônica verde, fornecida pela Bentonisa, na sua forma bruta, peneiradas em peneira ABNT 200 (0,074 mm), sem modificação das propriedades químicas. Utilizou-se o sal quaternário de amônio comercial denominado Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB) com a relação argila/sal igual a 100 meq/100 g de argila [17]. Especificações do sal (Praepagen WB): $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+]\text{Cl}^-$, fornecido pela Clariant.

Para a preparação da argila organofílica seguiu-se duas etapas: na primeira, a argila verde policatiônica foi transformada para forma sódica utilizando uma dispersão aquosa com concentração de 4% em peso de argila desagregada e moída. Acrescentou-se à dispersão aquosa uma solução de carbonato de sódio concentrado na proporção de 100 meq/100 g de argila seca, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, após o aquecimento o material permaneceu em agitação por 30 minutos; na segunda etapa adicionou-se a solução de sal quaternário de amônio Praepagen WB a 25%, e após adição completa do sal, agitou-se por 30 minutos. Foi utilizada água destilada para retirar o excesso de sal durante a filtração a vácuo. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram secos em estufa a (60 ± 5) °C por 24 horas e desagregados e peneirados em peneira ABNT 200 (0,074 mm).

Caracterização das argilas verde: sem tratamento e organofílicas

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas pelo método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho de passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1s, com velocidade de varredura de 2° (2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 5° a 45°.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A amostra foi submetida a um tratamento físico, como no método de KBr, que consiste na mistura de 0,007 g da amostra e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida em 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, nos comprimentos de onda na faixa de 2000-400 cm^{-1} , com incrementos de 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Análise termogravimétrica (TG)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de Termogravimetria (TG) de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, com uso de vazão de 100 mL/min. de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min.

Testes de Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes [18], os quais são baseados na norma ASTM D 5890-95 [19].

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que a argila organofílica fique úmida e sedimente. 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. Os solventes orgânicos testados foram: diesel, gasolina e querosene.

Testes de Capacidade de Adsorção

O teste de capacidade de adsorção mede a afinidade que a argila organofílica tem com compostos orgânicos. Este teste é baseado na norma “Standard Methods of testing sorbent Performance of Absorbents” (ASTM F716-82 [20] e ASTM F726-99 [21]). Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila Bentonita verde natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se fluir o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. O teste foi realizado em triplicata visando obter resultados precisos.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada usando a seguinte expressão:

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

onde,

P_1 é a massa do material após adsorção;

P_2 é a massa do material adsorvente seco;

A_d é a Capacidade de adsorção em gramas de solvente por gramas de argila.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de Difração de Raios-X para a argila verde sem tratamento e argilas organofílicas são apresentados na Figura 1.

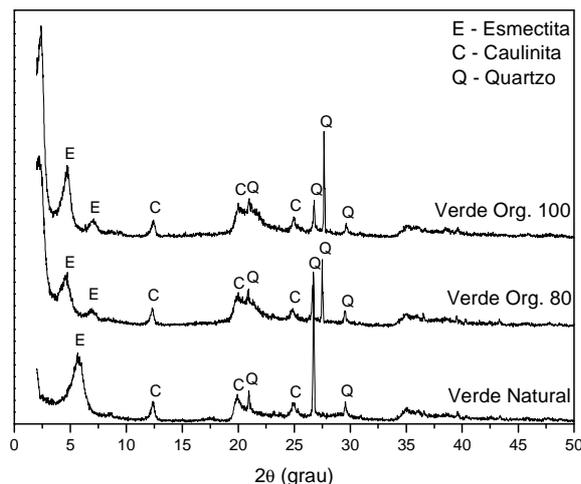


Figura 1: Difratomogramas das argilas verde natural, verde organofílica 80 meq/100 g, verde organofílica 100 meq/100 g.

A partir dos difratogramas mostrados na Figura 1 é possível verificar que a argila verde sem tratamento apresenta reflexão do grupo da esmeclita (E) que corresponde a distância basal (d_{001}) de 1,56 nm. Além disso, observa-se também picos referentes à caulinita (C) ($d = 0,72$; $0,445$; $0,357$ nm), e outros picos referentes ao material não esmeclítico: quartzo. Qualitativamente a argila em sua forma natural apresenta elevados teores de argilomineral esmeclítico, no entanto também é possível observar a presença de caulinita e quartzo, que são características das argilas provenientes do estado da Paraíba [1, 15, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28].

Para as argilas organofílicas observa-se que a modificação da argila sem tratamento com o sal quaternário de amônio (cloreto de distearil dimetil amônio), faz com que ocorram modificações significativas na distância basal das camadas dos argilominerais esmeclíticos, quando comparada com a argila sem tratamento [12, 29, 30]. A argila organofílica 80 meq/ 100g apresenta uma distância basal (d_{001}) de 1,862 nm o que indica a presença das moléculas dos cátions quaternários de amônio nos espaços interlamelares da argila causaram um aumento na distância basal devido o grande volume da cadeia carbônica do sal Praepagen. O mesmo comportamento é observado para a argila organofílica 100 meq/100 g, em que observamos uma distância basal (d_{001}) de 1,872 nm.

Um pico característico de argilominerais esmeclíticos ($d_{001} = 1,272$ nm) é observado para argila organofílica 80 meq/ 100 g e para argila organofílica 100 meq/100 g observamos um pico semelhante ($d_{001} = 1,241$ nm), a presença de tais picos indica que não houve intercalação do sal em parte da fração de argila [31].

Em análise dos demais picos presentes observa-se a presença dos mesmos picos apresentados na argila sem tratamento, para a presença de caulinita e quartzo, o que nos indica que a intercalação do sal quaternário não modificou a estrutura química da argila, apenas ocorreu a troca iônica entre os cátion trocáveis das camadas dos argilominerais esmeclíticos pelos cátions do sal Praepagen WB.

Os resultados das análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho para a argila verde sem tratamento e argilas organofílicas estão apresentados na Figura 2.

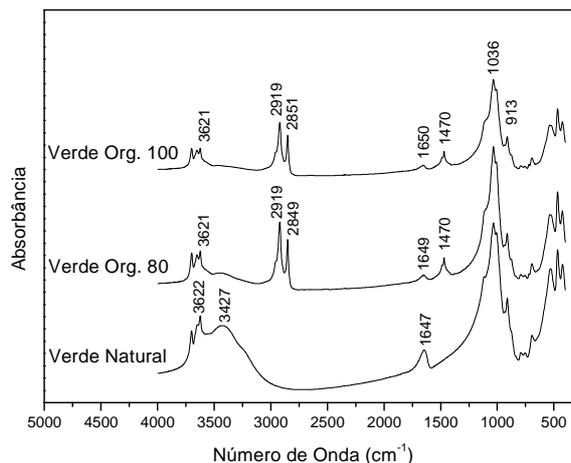


Figura 2: Espectros na região do infravermelho das argilas verde natural, verde organofílica 80 meq/100 g, verde organofílica 100 meq/100 g.

Com base nos espectros apresentados na Figura 2, verificamos bandas características em todos os espectros em $3621 - 3622 \text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas ao estiramento das ligações O-H dos grupos silicatos, $1647 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ mostra a flexão O-H presentes na amostra. Verificamos uma banda, característica para todos os espectros apresentados, em 1036 cm^{-1} devido a vibração de estiramento do Si-O-Si que é relativa às camadas tetraédricas formadas por SiO_2 . Nas bandas apresentadas em 913 cm^{-1} é relativo à deformação dos aluminatos Al-OH-Al presente nas camadas octaédricas da argila pela presença em sua composição de Al_2O_3 [32, 33].

Na análise da presença de água nas amostras observamos uma banda em torno de 3427 cm^{-1} que é atribuída a flexão das ligações H-O-H da água adsorvida nas camadas da argila. Observamos que a frequência dessas bandas oscila de acordo com o aumento da quantidade de sal quaternário utilizada na organofiliação [32]. Isso é observado, pela característica hidrofóbica das argilas organofílicas, ou seja, a água adsorvida nas amostras vai diminuindo de acordo com a organofiliação.

Entretanto, existem algumas bandas específicas nas amostras organofílicas em $2919, 2851$ e 1470 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações C-H dos grupos metílicos presentes no sal Praepagen WB. Respectivamente, as bandas são características do estiramento assimétrico (2919 cm^{-1}), estiramento simétrico (2851 cm^{-1}) e a flexão das ligações C-H (1470 cm^{-1}) relacionadas a estrutura química do sal quaternário intercalados nas camadas da argila [32, 33, 34].

Em análise dos espectros apresentados é possível confirmar a hipótese de organofiliação quando relacionamos a argila natural e as argilas organofílicas, pela presença de bandas específicas do composto orgânico (Praepagen WB). Em uma análise qualitativa relacionada as argilas organofílicas, observamos eficiência no processo para as proporções utilizadas, no entanto, pela análise de presença de água adsorvida verifica-se que quanto maior a proporção de sal utilizada, maior o caráter hidrofóbico da argila, e menor a quantidade de água adsorvida.

Os resultados das análises termogravimétricas para a argila verde sem tratamento e argilas organofílicas estão apresentadas na Figura 3.

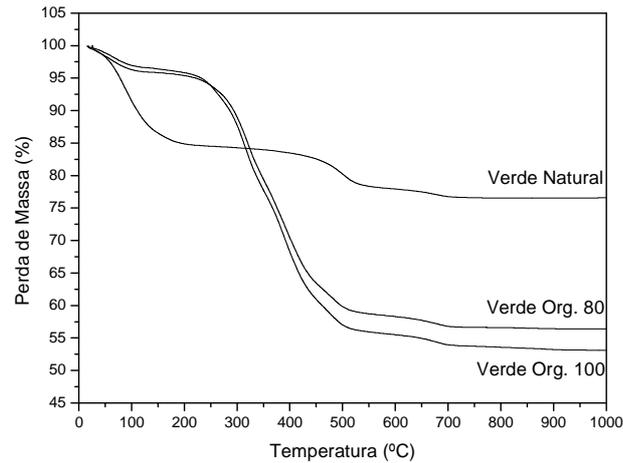


Figura 3: Análise Térmica Gravimétrica das argilas verde natural, verde organofílica 80 meq/100 g, verde organofílica 100 meq/100 g.

Na Figura 3 são mostradas as curvas das argilas verde sem tratamento e argilas organofílicas (80 meq/100 g e organofílica 100 meq/100 g). Observa-se uma perda de massa de 23,46 % para argila verde sem tratamento, 43,62 % para a argila organofílica (80 meq/100 g) e 46,92 % para a argila organofílica (100 meq/100 g). Pode-se observar claramente que após o tratamento das argilas com o sal, a perda de massa evidencia que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido. De modo geral, o comportamento das curvas termogravimétricas apresentou 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 [33].

O teste de Inchamento de Foster tem como finalidade avaliar a organofilização da argila, ou seja, o quanto ela se dispersa e incha em compostos orgânicos. Este teste é baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95)[19].

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam a afinidade das argilas organofílicas tratadas com os sais quaternários de amônio em solventes orgânicos.

Tabela 1: Resultados dos testes de Inchamento de Foster das argila verde natural, verde organofílica 80 meq/100 g, verde organofílica 100 meq/100 g.

Solventes	verde organofílica 80 meq/100 g		verde organofílica 100 meq/100 g	
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação
Gasolina	5	8	5	9
Diesel	7	11	6	18
Querosene	7	9	6	12

Pode ser observado na Tabela 1, os seguintes comportamentos:

- i) a argila verde organofílica (Praepagen 80meq/100g) apresentou no processo sem agitação: baixo inchamento para o solvente gasolina, médio inchamento para diesel e querosene. E no processo com agitação apresenta médio inchamento para o solvente gasolina e alto inchamento para os solventes diesel e querosene.

- ii) A argila verde organofílica (80 meq/100 g) apresentou no processo sem agitação: baixo inchamento para gasolina e médio inchamento para os solventes diesel e querosene. E no processo realizado com agitação, observa-se médio inchamento para gasolina e alto inchamento para os solventes diesel e querosene.

Verifica-se também que os melhores resultados são obtidos para o solvente diesel, nas argilas preparadas com diferentes concentrações do sal quaternário de amônio (Praepage WB).

Observa-se que o processo realizado com agitação é mais eficiente no inchamento dos materiais organofílicos, esses resultados são esperados, pois com a agitação existe um maior contato do material com o solvente.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros trabalhos [35, 36] observa-se comportamento semelhante.

O teste de capacidade de adsorção tem como finalidade avaliar a capacidade de adsorção da argila natural e organofilizada com o sal quaternário de amônio cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen WB). Utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99. Essa metodologia foi realizada em triplicata para as argilas visando obter resultados precisos.

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para as argilas sem tratamento e organofilizadas com o sal quaternário de amônio (Praepagen WB) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Capacidade de adsorção em gramas de material adsorvido por grama de argila.

	Verde Natural	verde organofílica 80 meq/100 g	verde organofílica 100 meq/100 g
Gasolina	0,820 ± 0,183 g/g	2,935 ± 1,780 g/g	2,548 ± 0,478 g/g
Querosene	1,188 ± 0,079 g/g	3,453 ± 0,187 g/g	3,551 ± 0,376 g/g
Óleo Diesel	1,207 ± 0,167 g/g	4,482 ± 1,197 g/g	4,875 ± 0,280 g/g

Analisando os dados da Tabela 2 é possível verificar que as amostras organofílicas apresentam um melhor potencial de adsorção de compostos orgânicos que a argila sem tratamento, nos respectivos solventes. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar:

- i) As argilas organofílicas (80 meq/100 g e 100 meq/100 g), obtiveram maior capacidade em adsorver diesel, querosene e gasolina, respectivamente.
- ii) É possível sugerir que as amostras organofilizadas têm melhor potencial para adsorção em todos os solventes orgânicos quando comparado com os resultados da argila sem tratamento, com a seguinte ordem: diesel > querosene > gasolina.
- iii) Os melhores resultados na adsorção com argilas: organofílica e sem tratamento foram obtidos utilizando o solvente orgânico diesel. Este fato indica provavelmente que existe uma melhor interação da argila organofílica com o solvente diesel.

Ao comparar os resultados de capacidade de adsorção das argilas (verde, organofílica 80 meq/100g, organofílica 80 meq/100g) com os obtidos por Rodrigues, 2010 [36] identifica-se que a faixa encontrada está de acordo.

4. CONCLUSÃO

Através da técnica de Difração de raios X, foi possível confirmar a obtenção dos materiais organofílicos, uma vez que a argila verde natural apresentou uma distância interplanar de 1,56 nm, e quando modificada com o sal quaternário de amônio (Praepagen WB), essa distância expandiu para 1,86 nm (argila org. 80 meq/100g) e 1,87 nm (argila org. 100 meq/100g), indicando a efetiva intercalação do cátion orgânico.

Os resultados referentes a espectroscopia na região do infravermelho comprova a intercalação do sal na argila através do aparecimento de bandas características das ligações orgânica C-H do sal Praepagen WB, além disso, as curvas mostram a mudança do caráter hidrofílica da argila natural para hidrofóbico nas argilas organofílicas, isso é observado pela diminuição da intensidade das bandas referentes as ligações O-H-O da água intercalada na argila.

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 as argilas organofílicas, relativo à queima da matéria orgânica.

Os resultados obtidos para Inchamento de Foster mostraram um comportamento semelhante das argilas organofílicas nos solventes utilizados (gasolina, diesel e querosene) apresentando melhores resultados no processo com agitação para o solvente diesel.

Em relação ao teste de capacidade de adsorção em solventes orgânicos observou-se que as argilas organofílicas, apresentaram maior capacidade de adsorção nos solventes testados quando comparadas com a argila natural.

-
1. SOUZA SANTOS, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, (1989).
 2. MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica* 55:163-169 (2009).
 3. PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica* 54: 213-226 (2008).
 4. AHMADUN, F.; 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. *Journal Hazardous Materials* 170:530-551 (2009).
 5. ALTHER, G. Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management*, v. 22, p. 507-513, 2002. ALTHER, G. Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management* 22: 507-513 (2002).
 6. ALTHER, G. R. Removing oil from water with organoclays. *Filtration Separation* 45:22-24 (2008).
 7. PANPANIT, S.; VISVANATHAN, C. The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *Journal Membrane Science* 184:59-68 (2001).
 8. PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R.L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 354:292-305 (2011).
 9. ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P.V. Clay swelling — A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews* 98:201-216 (2010).
 10. KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. *Applied Clay Science* 22:137-144 (2002).
 11. BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica* 52:264-268 (2006).
 12. SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica* 53:417-422 (2007).
 13. MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento da expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica* 54:152-159 (2008).

14. BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C.; Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. *Scientia Plena* v.5; n.7 (2009).
15. XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science* 48:92-96 (2010).
16. SILVA, A. R.V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 3.2:26-35 (2008).
17. 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* 8:77-80 (2005).
18. VALENZUELA-DIAZ F. R. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.
19. Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners - ASTM D 5890-95.
20. Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents - Designation; ASTM F716 –82 (Reapproved 1993).
21. Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents - Designation; ASTM F726 –99.
22. HAJJAJI, M.; KACIM, S.; ALAMI, A.; BOUADILI, A.; MOUNTASSIR, M. Chemical and mineralogical characterization of a clay taken from the Moroccan Meseta and a study of the interaction between its fine fraction and methylene blue. *Applied Clay Science* 20:1-12 (2001).
23. TORRES SÁNCHEZ, R. M. Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 127:135-140 (1997).
24. VOLZONE, C.; CESIO, A. M. Structural modifications of OH-Cr smectites after thermal treatment up to 1000°C. *Materials Chemistry and Physics* 48:216-219 (1997).
25. CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Materials Letters* 33:143-147 (1997).
26. SHEN, Y. H.; Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere* 44:989-995 (2001).
27. 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* 277:116-120 (2004).
28. WANG, 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 of Colloid and Interface Science* 280:27-35 (2004).
29. 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* 660:1031-1036 (2010).
30. 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).
31. MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. *4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Campinas, SP, (2007).
32. YUEHONG, M.; JIANXI, Z.; HONGPING, H.; PENG, Y.; WEI, S.; DONG, L. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76:122-129 (2010).
33. CERVANTES-UC, M.; CAIUCH-RODRÍGUEZ, J. V.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIAS-MESÍAS, L. F.; PAUL, D.R. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. *Thermochemica Acta* 457:92-102 (2007).
34. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L.; Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochimica Acta Part A* 61:515-525 (2005).
35. RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. T.; RODRIGUES, M. G. F. Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry. *Materials Science Forum*. 660: 1037-1042 (2010).
36. 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).