

PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS APLICADAS A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CONTAMINANTES

H. Vazzoler¹; C.G.Bastos Andrade²; F. R.Valenzuela Díaz³

1 – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Laboratório de Sólidos Não metálicos Universidade de São Paulo – Av. Professor Mello Moraes, 2463 – CEP: 05508-030 – São Paulo – SP – Brasil Telephone: (11) 30915235 – Fax: (11) 30915243 – Email: heverton@usp.br*

2 – Idem ao 1.

3 – Idem ao 1.

RESUMO: O trabalho consistiu em sintetizar duas argilas organofílicas a partir de uma argila natural brasileira bento gel e uma argila argentina verde lago. A proposta da síntese visa correlacionar às propriedades alcançadas como forma de utilizar as argilas organofílicas em processos de adsorção de compostos orgânicos potencialmente poluentes. Desta forma às argilas foram tratadas adequadamente com um sal quaternário de amônio, secas, desagregadas e peneiradas. Realizaram-se análises de difratometria de raios X, de espectro de infravermelho, de microscopia eletrônica (MEV), de termogravimetria e ensaios de inchamento Foster e adsorção ASTM. A difratometria de raios X indicou intercalação lamelar por deslocamento do pico $d_{(001)}$. A microscopia verificou a morfologia das argilas antes e após organofilização. O espectro de infravermelho apresentou bandas organofílicas em 2936, 2927 e 1492 cm^{-1} . As variações termogravimétricas foram negativas e variaram em torno de 24% nas argilas organofílicas. As argilas modificadas obtiveram inchamentos Foster com valores altos, principalmente com solventes de característica apolar, sendo de 32 mL/g para gasolina. O ensaio de adsorção ASTM mostrou boa capacidade de sorção por grama de argila quando comparada as argilas naturais, sendo respectivamente 10,2g/g e 9,8g/g para gasolina e etilbenzeno dentre outros compostos orgânicos. Esses resultados indicam que as argilas modificadas podem apresentar uso potencial em setores de controle de toxidade ambiental e separação industrial.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, argilas, argilas organofílicas e compostos orgânicos.

ABSTRACT: The work consisted in synthesizing two clays organofilicas from a natural clay Brazilian Benedict gel and a clay Argentina green lake. The proposal of synthesis aims to correlate the properties achieved as a way of using the clays organofilicas in processes of adsorption of organic compounds potentially polluting. In This way the clays were addressed properly with a quaternary ammonium salt, dried, disaggregated and sieved. Performed analyzes of X-ray diffraction, infrared spectrum, electronic microscopy (SEM), thermogravimetry and swelling experiments Foster and adsorption ASTM. The X-ray diffraction indicated lamellar merge by displacement of the peak $d_{(001)}$. The microscopy verified the morphology of clays before and after organofilizacao. The spectrum of infrared bands organofilicas presented in 2936, 2927 and 1492 cm^{-1} . The variations termogravimetricas were negative and ranged from around 24% in clays organofilicas. The modified clay obtained inchamentos Foster with high values, especially with non-polar solvents of characteristic, being 32 mL/g for gasoline. The adsorption test ASTM showed good ability of sorption per gram of clay when compared to the natural clays, being respectively 10.2g/g and 9.8g/g for gasoline and ethylbenzene among other organic compounds. These results indicate that the modified clay may have potential use in sectors of environmental toxicity control industrial and separation.

KEYWORDS: adsorption, clays, organoclays and organics compounds.



1. INTRODUÇÃO

Existe imensurável necessidade de novas metodologias para melhorar o desempenho dos adsorventes compósitos organo cerâmicos produzidos. A preparação deve possibilitar a simplificação, redução de custos e obter compostos visando à aplicação industrial com melhoria das suas propriedades microestruturais.

Callister (2002) descreve que muitos dos novos materiais desenvolvidos passam pelos materiais compósitos e que grande parte das tecnologias modernas, exige materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por metais, cerâmicas e polímeros convencionais.

Leite et. al. (2006) explica de forma simplificada a formação de um nanocompósito a partir de um cerâmico (argila) e orgânico (polímero). Segundo os autores podem ser interpretados como materiais híbridos onde uma massa inorgânica (argilominerais) nanométrica incorporada é dispersa em uma matriz polimérica.

Sobre o emprego de argilominerais, Santos e Valenzuela Díaz (2001) descreveram a importância da modificação organofílica de esmectitas para a sua aplicação em muitos processos industriais. Graças à incorporação das argilas pode-se obter propriedades não alcançadas com a utilização de apenas um material, ou seja, quando se utiliza apenas um polímero ou uma argila por exemplo.

Vários pesquisadores desenvolvem estudos nessa linha e alguns deles podem ser encontrados em Valenzuela-Díaz (2001) e Hanna (2005) que são citados a seguir:

- Preparação de membranas.
- Elaboração de materiais adsorventes.
- Modificação de materiais argilosos.
- Melhoria das propriedades térmicas.
- Melhoria das propriedades de retenção.
- Adequação de algumas propriedades mecânicas.
- Elaboração de compósitos pizeoelétricos.
- Desenvolvimento de materiais para revestimento.

1.1. Argilas Organofílicas Como Adsorventes

Segundo Silva et al. (2006) e Ferreira et al. (2008) não sendo as argilas naturalmente organofílicas estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos, iônicos ou não-iônicos, e desta forma serem transformadas em argilas organofílicas.

Segundo Paiva, Morales e Valenzuela-Díaz (2008) foco principal da modificação da superfície das argilas é a ciência dos materiais, porque os materiais organofílicos são essenciais para o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos.

Desta forma Kakegawa e Ogawa (2002) afirmam que as argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Descrevem que a intercalação de espécies orgânicas em argilas é uma forma de se construir conjuntos inorgânico-orgânicos com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede.

A Figura 1 demonstra o processo de intercalação que acontece durante a organofiliação:

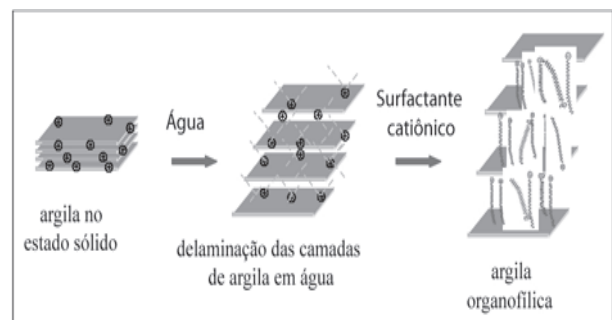


Figura 1. Intercalação do tensoativo
Fonte. Paiva, Morales, Valenzuela-Díaz (2008)

Neste trabalho será estudada uma aplicação considerável. Trata-se do campo da adsorção. Assim, Neto et al. (2006) descrevem que a modificação de alguns tipos de argila mostrou-se interessante na redução da contaminação ambiental e nos processos de separação na petroquímica.

Hanna et al. (2005) estudaram procedimentos para a transformação das esmectitas naturalmente policatiônicas em sódicas e, posteriormente, em argilas organofílicas. Nos ensaios preliminares de inchamento e adsorção foram usados compostos orgânicos, como o álcool etílico e diversos petroquímicos. Segundo



resultados do autor os espaçamentos basais observados pela técnica de Difração de Raios-X indicaram que as esmectitas podem ser obtidas na forma organofílica e desta forma serem empregadas como adsorvente.

Neto et. al. (2006) desenvolveram um estudo sobre argila denominada Fluidgel. Neste, a argila foi organofilizada com o sal cloreto de alquil dimetil benzil amônio e visava seu emprego na adsorção de xileno e tolueno. De acordo com os autores a presença do sal nos espaços interlamelares ocorreu e foi verificada pelo espaçamento basal obtido pela difratometria de raios X e análise termogravimétrica. As argilas organofílicas preparadas em função da concentração do sal apresentaram uma capacidade de adsorção que variou de 4,89 e 6,12 g/g para os solventes xileno e tolueno.

Araújo et. al (2009) desenvolveram uma pesquisa para aplicar argilas na adsorção do metal zinco. Avaliaram o comportamento da adsorção de íons zinco presentes em água. A argila utilizada foi uma bentonita Bofe calcinada. As condições de adsorção foram estudadas em função da variação de temperatura e da concentração inicial de metal através das isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados, onde Langmuir apresentou os melhores resultados, sugerindo assim, predisposição da adsorção em monocamada. Constatou-se que o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico.

Yilmaz, e Yapar (2004) estudaram argilas organofílicas empregando-as como material adsorvente. Descrevem que as que são modificadas com sais contendo grupos benzílicos favorecem a adsorção de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, fenol, e seus derivados clorados e também herbívidas.

Este trabalho dedicou-se a obtenção de duas argilas organofílicas pelo tratamento adequado com o sal quaternário de amônio cloreto de hexadecil trimetil amônio. Desta forma o preparou-se um estudo envolvendo preparação, caracterização e uma aplicação da argila organofilizada em sistema de adsorção.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das Argilas Organofílicas

Para obterem-se as argilas organofílicas utilizou-se o método elaborado por Valenzuela Díaz (2001). Foi então preparada uma suspensão pela mistura direta de água e argila previamente moída e sem ativação. Para isto, em recipiente adequado, adicionou-se 200g de argila para 5000mL de água deionizada. A suspensão foi preparada de maneira vagarosa pela adição aos poucos da argila em água deionizada sob agitação mecânica constante de 975 RPM. Ao término da adição deixou-se a suspensão em agitação por cerca de 20 minutos. Após este período adicionou-se 53 mL de solução de carbonato de sódio a 20%, sob agitação constante. Continuando a agitação mecânica acrescentou-se 128g de sal quaternário de amônio hexadecil trimetil amônio. Agitação seguiu-se por mais 20 minutos e após este período foi filtrada à vácuo com papel de filtro qualitativo utilizando-se de várias porções de água destilada num total de 10000mL. Finalmente o material foi levado à estufa para secar em cápsula de porcelana durante 24 horas interrompidas com temperatura de 60 ± 2 °C. Desta forma o material pode ser desagregado e peneirado adequadamente e assim, ficar pronto para caracterização.

2.2. Difração de Raios X (DRX)

Antes da análise propriamente dita as amostras foram devidamente secas e preparadas na forma de pó. As análises de DRX das argilas não organofílicas e organofílicas produzidas foram conduzidas no equipamento MDP da Philips com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mal. O passo variou de 0,02 a 2 θ e o tempo por passo foi de 1s. Este equipamento encontra-se no laboratório de Sólidos não Metálicos do Departamento de Engenharia e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.3. Análise do Espectro de Infravermelho

Em se tratando de uma amostra de agregação sólida torna-se necessário preparar a amostra para ser analisada, de maneira a colocá-la no interior do espectrofotômetro na forma de uma pastilha homogênea. Desta forma foram coletados espectros no intervalo 4000-400 cm^{-1} em pastilhas de Quebra e utilizando refletância através do espectrofotômetro FTIR Nicole 560 que se



encontra no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.4. Análise Termogravimétrica

As termogravimetrias serão conduzidas em atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 20 mL por minuto. A rampa de aquecimento foi desenvolvida a uma taxa de 10° C por minuto com temperatura final de 1000 °C. O equipamento utilizado foi o SDT Q600 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram recobertas com ouro e analisadas num microscópio eletrônico de varredura modelo XL-30 ESEM da Phillips. Através da microscopia foi possível verificar a similaridade entre a morfologia das amostras das argilas bento gel e verde lago sem tratamento comparada com as mesmas após a organofilização. As micrografias mostraram ainda a distribuição homogênea ou não das partículas de argila. O laboratório de realização deste procedimento foi o de microscopia e força atômica do departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.6. Ensaio de Inchamento Foster

Este método é baseado no standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liner apud por Da Silva et al. (2011). Em uma proveta de 100 mL, foi adicionado, lentamente e sem agitação, 1,0 g de argila organofílica e 50 mL de alguns solventes. Os solventes utilizados foram água, tolueno, querosene, gasolina, acetato de etila, óleo de soja, detergente, álcool etílico e álcool metílico. O sistema assim formado foi deixado em repouso por 24 h. Observou-se então o volume ocupado pela argila. Após, o conteúdo da proveta foi agitado, com bastão de vidro, por 5 min que deve ser deixado novamente em repouso. Após 24 h de repouso, mediu-se novamente o volume ocupado.

2.7. Ensaio de Adsorção Padronizado

Este teste é baseado na norma “Standard Methods of testing sorbent Performance of Absorbents”

apud Da Silva et al. (2011). O solvente adsorvato foi inserido em um recipiente adequado até uma marca de aproximadamente 200 mm de altura em relação ao fundo do recipiente. Elaborou-se uma cesta retangular de aço inoxidável com abertura de 0,075 mm de malha e área da base 5000 mm². Nesta cesta pesou-se 1,00 g dos adsorventes argilas bento gel e verde lago sem tratamento e as mesmas após a organofilização. O conjunto formado pela cesta e adsorvente foi inserido no recipiente com o solvente e permaneceu por quinze minutos. Em seguida, retirou-se o conjunto e escoou-se o excesso de solvente por quinze segundos. Desta forma realizou-se uma novamente a pesagem e por balanço de massa calculou-se a massa adsorvida por grama de adsorvente. Este ensaio foi realizado em triplicata para os solventes: gasolina, etanol, água e etilbenzeno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos podem ser observados nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

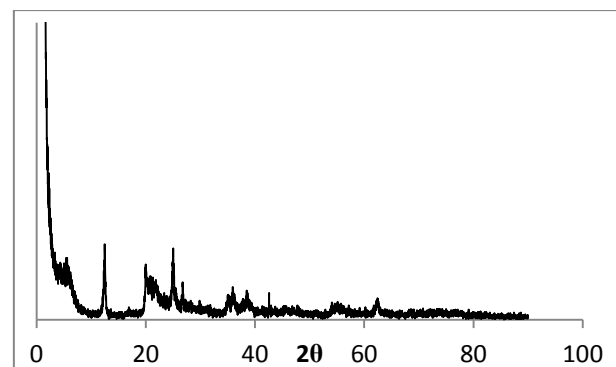


Figura 2. Difratograma da argila bento gel.

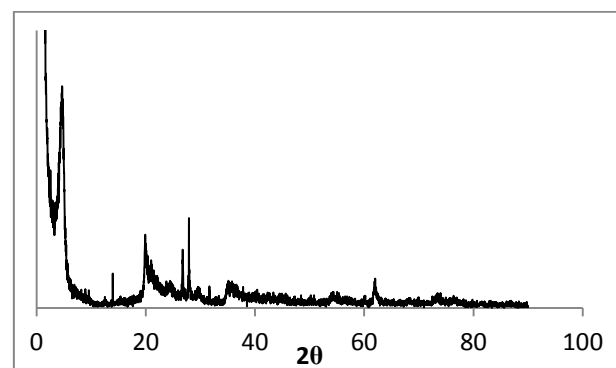


Figura 3. Difratograma da argila bento gel organofilizada.

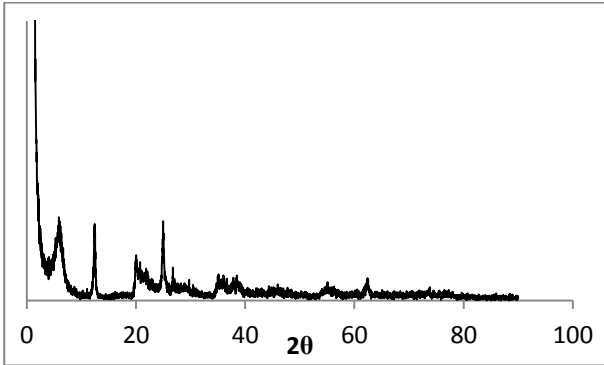


Figura 4 Difratoograma da argila verde lago

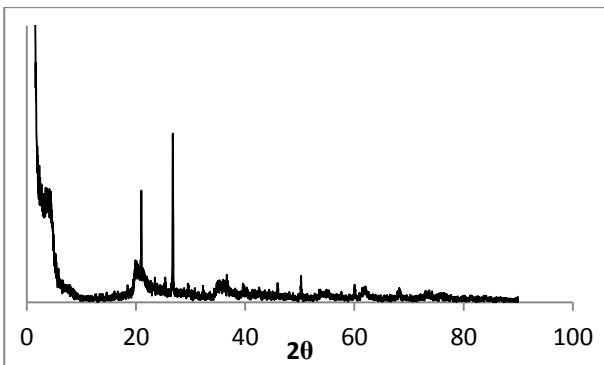


Figura 5. Difratoograma da argila verde lago organofilizada.

Observa-se que a argila bento gel e verde lago não modificadas apresentaram respectivamente pico d_{001} em torno de $5,0 \text{ \AA}$, valor condizente com argilominerais esmectífticos. A ocorrência de caulinita e quartzo também pode ser observada respectivamente pelo pico d_{001} próximo a 12 \AA e a 23 \AA . Através dos difratogramas é possível observar que o pico d_{001} das argilas não modificadas foi deslocado para um valor maior após o tratamento de organofilização. Isto evidencia que a presença das moléculas orgânicas do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila modificou a distância basal entre as camadas dos argilominerais presentes. Isto indica efetivamente a intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral. Desta forma é possível constatar a presença das moléculas do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argilas. As argilas verde lago e bento gel apresentaram comportamento semelhante para o com pico d_{001} quando ainda não modificadas.

As microscopias eletrônicas podem ser observadas nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

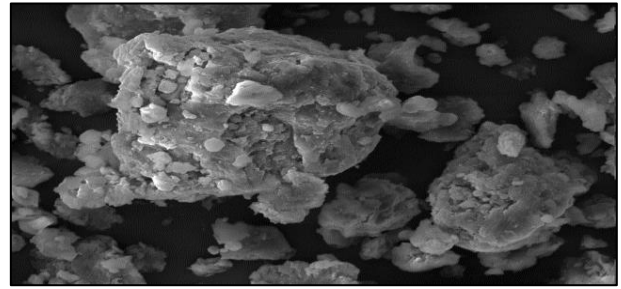


Figura 6. Argila bento gel aumentada 2500x.

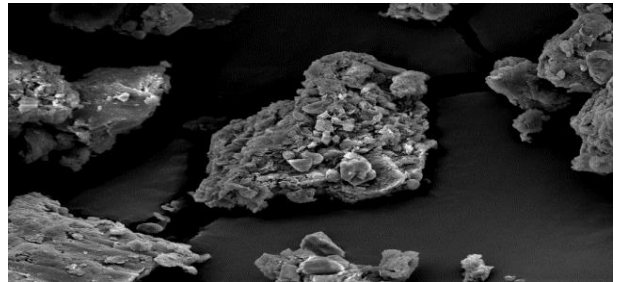


Figura 7. Argila bento gel organofilizada aumentada 2500x.

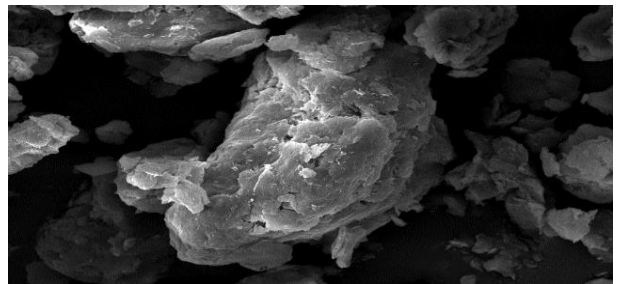


Figura 8. Argila verde lago aumentada 2500x.

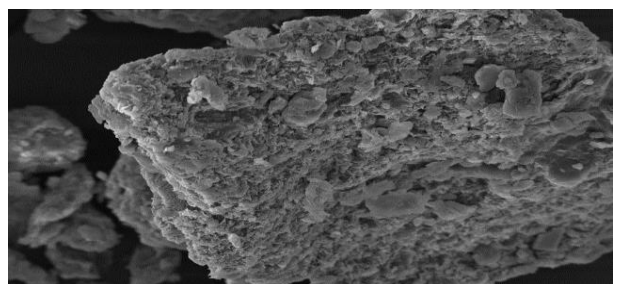


Figura 9. Argila verde lago organofilizada aumentada 2500x.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu uma avaliação morfológica das partículas de argila. É possível notar que a organofilização proporcionou formação de uma morfologia com tendência a aglomeração. As argilas não modificadas demonstram ser mais agregadas e com regiões mais compactas, enquanto a forma organofílica apresentou morfologia menos agregada com regiões com aspecto de cachos e



cantos com dobras. Nas argilas não organofílicas também foi notado maior separação das partículas e irregularidades no formato e tamanho quando comparada às argilas pós modificação organofílicas.

Os resultados das análises de espectroscopia na região do Infravermelho são apresentados nos espectros da figura 10 e 11.

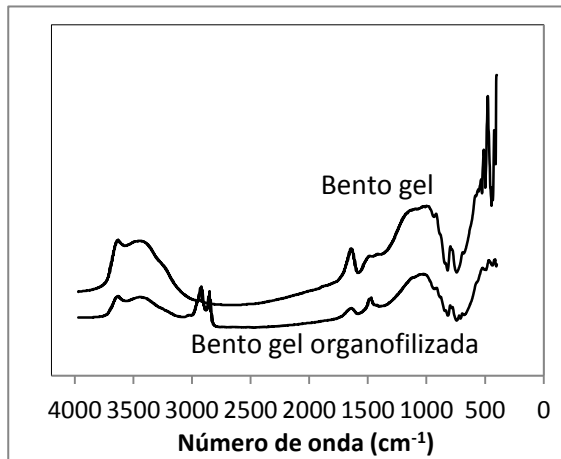


Figura 10. Espectro de infravermelho das argilas bento gel e bento gel organofilizada

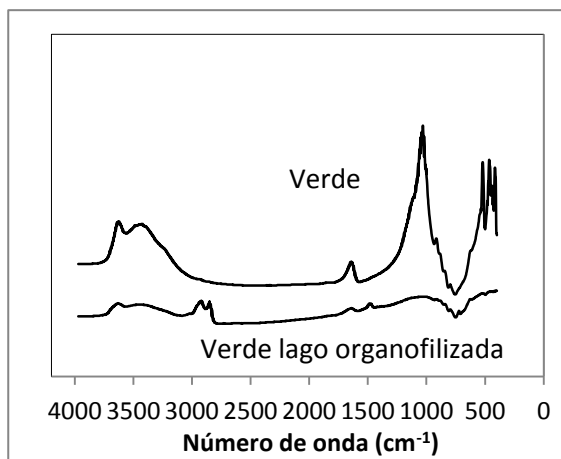


Figura 11. Espectro de infravermelho das argilas verde lago e verde lago organofilizada

Através das figuras verificam-se bandas características em todos os espectros. As bandas situadas entre 3640 e 3620 cm^{-1} são provenientes do estiramento das ligações O-H dos grupos silicatos. Outra banda característica ocorre em torno de 1040 cm^{-1} devido ao estiramento localizado nos tetraedros referentes à ligação Si-O-Si. Por outro lado as bandas localizadas próximo a 915 cm^{-1} é proveniente da ligação Al-OH-Al

presente nos octaédros. Bandas geradas a partir da organofilização ocorrem próximo a 2936, 2850 e 1492 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações da ligação C-H metilênicos provenientes das moléculas do sal quaternário de amônio.

Com base nos espectros apresentados observou-se a eficiência da organofilização comparando os espectros antes e pós a modificação organofílica. Também se pode associar a intensidade da banda referente à água adsorvida (3450 cm^{-1}) com a eficiência deste processo, pois verifica-se que nas argilas modificadas a intensidade da banda referente à água adsorvida é menor quando comparada com as argilas organofílicas. Este fato demonstra o caráter hidrofóbico, ou seja, organofílico destas argilas.

3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados das análises termogravimétricas das argilas organofílicas estão apresentadas na Figura 12 e 13. Observa-se uma perda de massa aproximada de 10 % para argila bento gel e verde lago não organofílicas. Nas argilas organofilizadas a perda de massa se aproximou de 24 % para ambas as argilas organofílicas.

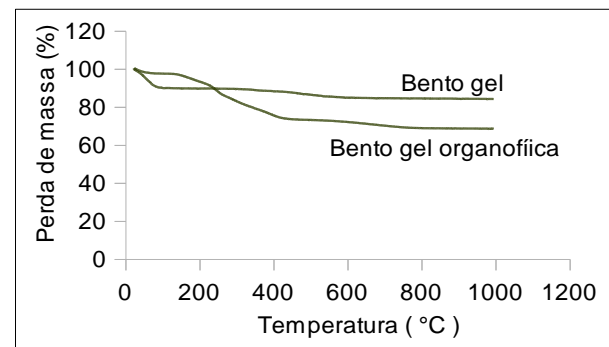


Figura 12. Análise termogravimétrica das argilas bento gel e bento gel organofilizada.

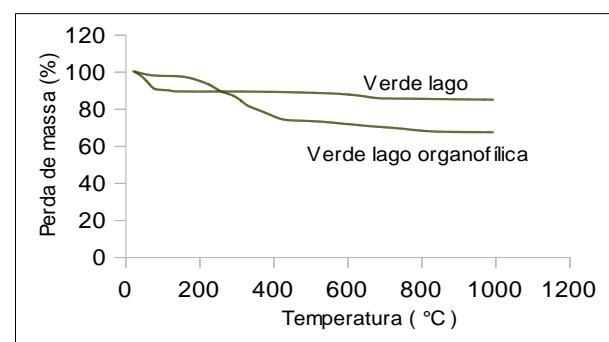
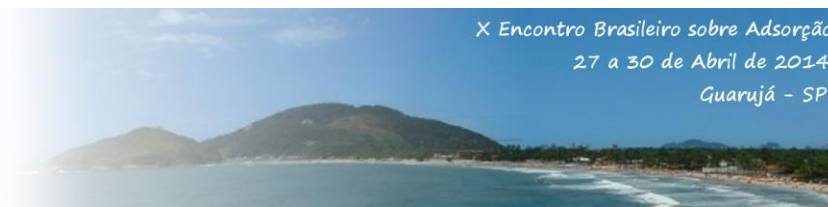


Figura 13. Análise termogravimétrica das argilas verde lago e verde lago organofilizada.



Após o processo de organofilização a variação da perda de massa evidenciou que o caráter hidrofílico destas argilas decresceu quando comparado às argilas naturais, ou seja, houve saída de moléculas de água para entrada de moléculas orgânicas provenientes da organofilização. Ambas as argilas tiveram comportamento similar de variação negativa. Este fato pode ser explicado pela eliminação de radicais orgânicos provenientes da intercalação do sal orgânico que promovem uma redução da massa, ou seja, uma variação negativa no gráfico da termogravimetria.

3.5. Inchamento Foster

Os resultados do teste de inchamento estão dispostos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Resultado do teste de inchamento Foster da argila verde lago organofilizada

	Sem agitação (mL/g)	Com agitação (mL/g)
Etilbenzeno	26	29
Etanol	5	6
Metanol	4	5
Acetato de etila	8	10
Água	2	2
Óleo Vegetal	3	4
Querosene	6	7
Gasolina	24	32

Tabela 2. Resultado do teste de inchamento Foster da argila bento gel organofilizada

	Sem agitação (mL/g)	Com agitação (mL/g)
Etilbenzeno	10	16
Etanol	5	6
Metanol	4	4
Acetato de etila	6	8
Água	2	2
Óleo Vegetal	6	7
Querosene	5	6
Gasolina	14	17

Através deste teste foi possível correlacionar e avaliar o sucesso da organofilização das argilas. Conforme critério do teste constatou-se que as argilas verde lago e bento

gel organofílicas apresentaram altos inchamentos nos solventes etilbenzeno, acetato de etila e gasolina. Para as mesmas argilas ocorreu médio inchamento em óleo vegetal, etanol e querosene e baixo inchamento em metanol. Segundo critério da norma na água não houve inchamento. Para essa discussão adotou-se como leitura os valores de inchamento pós agitação pois o contato entre o solvente e argila torna-se mais próximo e intenso.

3.6. Teste de Adsorção

Os resultados do teste de adsorção encontram-se nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Resultado do teste de adsorção argila verde lago e verde lago organofilizada.

	Verde lago (g/g)	Verde lago organofílicas (g/g)
Etilbenzeno	6,8±0,5	9,9±0,7
Etanol	5,1±0,3	6,8±0,4
Água	3,5±0,3	3,0±0,2
Gasolina	7,6±0,6	10,2±0,7

Tabela 4. Resultado do teste de adsorção argila bento gel e bento gel organofilizada.

	Bento gel (g/g)	Bento gel organofílicas (g/g)
Etilbenzeno	5,9±0,4	9,3±0,6
Etanol	4,7±0,3	5,1±0,3
Água	3,2±0,3	2,8±0,2
Gasolina	6,8±0,4	9,8±0,8

O teste de capacidade de adsorção permitiu avaliar e comparar a capacidade de adsorção das argilas antes e após a organofilização com o sal quaternário de amônio hexadecil trimetil amônio. Analisando os dados da tabelados é possível verificar que as argilas organofílicas apresentam um grande potencial de adsorção de compostos orgânicos quando comparadas as argilas não modificadas. Segundo o teste, a capacidade de adsorção por grama de argila decresceu nesta ordem gasolina, etilbenzeno, etanol e água.

4. CONCLUSÃO

Através dos difratogramas foi possível observar que o pico d_{001} das argilas não modificadas foi deslocado para um valor maior



após o tratamento de organofilização. Isto evidencia uma efetiva modificação na distância basal das camadas dos argilominerais presentes nas argilas. Nota-se portanto a efetiva intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as lamelas do argilomineral tornando a argila organofílica.

Através da microscopia notou-se que a organofilização proporcionou formação de uma morfologia com tendência a aglomeração com indicação de cachos e dobras.

Nos espectros de infravermelho obtidos, ocorreram bandas tipicamente orgânicas próximo a 2936, 2850 e 1492 cm^{-1} que foram atribuídas às vibrações da ligação C-H dos grupos metilênicos provenientes das moléculas do sal quaternário de amônio, ou seja, mais uma evidência do processo de organofilização.

O inchamento pós agitação demonstrou maior eficiência nas argilas organofílicas, pois o contato entre o solvente e argila torna-se mais próximo e intenso. Através deste teste foi possível correlacionar e avaliar o sucesso da organofilização das argilas e sua enorme afinidade por absorver e adsorver compostos orgânicos, principalmente apolares.

Através do teste de adsorção foi possível verificar que as argilas organofílicas apresentam um grande potencial de adsorção de compostos orgânicos quando comparadas as argilas não modificadas. Segundo o teste a capacidade de adsorção por grama de argila decresceu nesta ordem gasolina, etilbenzeno, etanol e água, obtendo-se valores de até 10,2 e 9,8 g/g na adsorção de gasolina. Os estudos de adsorção das argilas produzidas merecem aprofundamento. Entretanto o estudo crítico e a correlação de todos os ensaios apresentados indicam grande possibilidade do emprego das argilas organofílicas na adsorção de compostos orgânicos contaminantes.

5.REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A.L.P.; SILVA, M.C.C.; GIMENES, M.L.; BARROS, M.A.S.D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**. v. 5, n.12, 2009.

Callister Júnior, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 2002.

HANNA, R.A.; SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; Vieira, A.L. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. **Ciência & Engenharia**. v. 14, n.15, p.59-66, 2005.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. Intercalation of β -carotene into montmorillonite. **Applied Clay Science**. v. 22, n.3, p.137-144, 2002.

LEITE.I. F.; RAPOSO, C. M.O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M.L. Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de Compósitos PET/Bentonita. **Revista Matéria**. v.11, n.3, 2006.

NETO, A.F. A; SILVA, A.A; VALENZUELA-DÍAZ, F.R.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo de argilas organofílicas usadas na adsorção de xileno e tolueno. 6º Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Junho 2006, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP.

PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**. v. 54, n.330, p.213-226, 2008.

DA SILVA, M. M.; PATRICIO, A. C. L.; LIMA W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**. v.7, n.9, p.1-9. 2011.

SILVA, A.A.; PEREIRA, K.R.O.; SANTANA, L.N.L.; RODRIGUES, M.G.F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Influência da argila organofílica nas propriedades mecânicas em nanocompósitos preparados a partir de borracha natural. In: CBECIMat. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. n.17., 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

VALENZUELA-DÍAZ, F.R.; SANTOS, P.S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**. v. 24, n.3, p.345-352, São Paulo, 2001.

YILMAZ, N; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**. v. 27, n. 3, p.223-228, 2004.