

## O USO DAS ARGILAS ESMECTÍDICAS DA REGIÃO DE FRANCA, SP COMO ADSORVENTES DE COMPOSTOS PETROQUÍMICOS

### THE USE OF SMECTITES FROM THE REGION OF FRANCA, SP AS ADSORBENTS OF PETROCHEMICAL PRODUCTS

\* **R. A. Hanna, P. Souza Santos, A. C. Vieira Coelho e A. L. Vieira**  
LMPSol – Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos  
Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais- Escola Politécnica da USP  
Rua do Lago, 250. Cidade Universitária, São Paulo - SP  
E-mail: rah3@uol.com.br

#### ABSTRACT

Organophilic clays can be used for the adsorption of toxic compounds to avoid environmental contamination. This work shows the laboratory methods tested for changing natural polycationic smectites from Franca region, northeast of São Paulo State, to the sodium form and, subsequently, in organophilic clays. Gasoline, fuel alcohol, kerosene and fuel oil were the organic compounds used in the preliminary swelling/adsorption tests. The basal spacing expansions observed by X-Ray Diffraction have indicated that smectites from Franca were successfully obtained in the organophilic form.

**Keywords:** smectites, organophilic clays, adsorption, petrochemical compounds.

#### RESUMO

As argilas organofílicas podem ser usadas na adsorção de compostos tóxicos para preservação do meio ambiente. Neste trabalho são apresentados os procedimentos de laboratório utilizados para a transformação das esmectitas naturalmente policatiónicas da região de Franca, localizada no nordeste do Estado de São Paulo, em esmectitas sódicas e, posteriormente, em argilas organofílicas. Gasolina, álcool combustível, querosene e óleo diesel foram os compostos orgânicos usados em ensaios preliminares de inchamento/adsorção. Os espaçamentos basais observados por Difração de Raios-X indicaram que as esmectitas de Franca podem, com sucesso, ser obtidas na forma organofílica.

**Palavras-chave:** esmectitas, argilas organofílicas, adsorção, compostos petroquímicos.

#### 1 - INTRODUÇÃO

Argilas são materiais constituídos por argilominerais que são, essencialmente, silicatos de alumínio hidratados. Constituem um grupo restrito de minerais com propriedades especiais e suas características peculiares são conseqüências das estruturas cristalinas, composições químicas, morfologias e granulometria dos cristais; portanto, são potencialmente aproveitáveis para grande número de usos industriais. Em nível mundial, considera-se que caulim, terra fuller, argilas comuns, argilas refratárias, argilas plásticas e esmectitas são os principais tipos de argilas industriais [1].

O grupo das argilas esmectíticas ou ex-montmorilonitas (quando comercializáveis são também denominadas bentonitas) é amplamente utilizado em vários setores como nas indústrias de perfuração de poços de petróleo, produção de minérios de ferro e manganês, fundições, construção civil, papel, bebidas, farmacêutica, tintas, vernizes e muitas outras. No Brasil, estudo recente realizado em 2002 no Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), uma Associação Civil com sede em Brasília, incluiu as bentonitas entre os sete minerais não-metálicos que necessitam ser priorizados quanto à tecnologia, produção e logística na tentativa de eliminar “gargalos tecnológicos que entravam o desenvolvimento do Setor de Minerais Industriais” [2].

O Brasil, apesar de seu imenso território, possui poucas jazidas conhecidas de esmectitas economicamente viáveis. Os primeiros depósitos de argilas esmectíticas na região de Franca, no nordeste do Estado de São Paulo, foram identificados na segunda metade da década de sessenta [3-5]. Depois disso, as esmectitas de Franca foram citadas em

\* Bolsistas do CNPq – Brasil.

literatura tanto quanto a propriedades tecnológicas [6-13] como a aspectos geológicos [14-20].

Os argilominerais esmectíticos são subdivididos em sete espécies mineralógicas cujas composições e estruturas químicas se assemelham. A estrutura cristalina é formada por grupamentos tetraédricos e octaédricos que apresentam empilhamento em camadas do tipo 2:1, com  $10\text{Å}$  de espessura. Essa estrutura é a de um filossilicato; os cristais têm dimensões micrométricas ( $<5\ \mu\text{m}$ ) e formato de placas com perfil irregular. O arranjo estrutural dos filossilicatos é variado e podem ocorrer substituições isomórficas de  $\text{Al}^{+3}$  no lugar do  $\text{Si}^{+4}$  (nas folhas tetraédricas) e de  $\text{Mg}^{+2}$  no lugar do  $\text{Al}^{+3}$  (folhas octaédricas). Essas substituições causam desequilíbrio elétrico nas camadas 2:1 gerando uma propriedade chamada Capacidade de Troca Catiônica (CTC), que é particularmente alta nas esmectitas (50 a 100 miliequivalentes/100g de argila seca). Do ponto de vista industrial, as esmectitas mais importantes são aquelas cujo cátion trocável são o  $\text{Na}^+$  (bentonita sódica) e o  $\text{Ca}^{2+}$  (bentonita cálcica). Além da CTC, a capacidade das bentonitas sódicas de solvatar e inchar em água em diversos líquidos orgânicos; seus valores elevados de viscosidade e tixotropia do sistema esmectita- $\text{Na}/\text{água}$  e sua impermeabilidade à água são algumas características responsáveis por suas inúmeras aplicações tecnológicas [1].

### 1.1 - Argilas organofílicas

Embora as bentonitas naturais apresentem a capacidade de adsorção de água (são hidrofílicas), essa propriedade pode ser mudada através de trocas catiônicas entre esmectitas sódicas e sais quaternários de amônio contendo radicais com cadeias longas de carbono. Em dispersões aquosas, os cátions de sódio são substituídos pelos cátions orgânicos que se colocam intercalados nas chamadas galerias, entre as camadas 2:1 prendendo-se às superfícies dessas camadas. O espaçamento basal ( $d_{001}$ ) das bentonitas sódicas hidratadas é  $14\text{-}15\ \text{Å}$ . Quando são feitas as trocas catiônicas, ocorrem expansões interlamelares e a distância interplanar basal aumenta. Como exemplo, pode ser citada a troca realizada entre uma bentonita da Paraíba e o sal hexadeciltrimetilamônio que fez com que a distância interlamelar aumentasse de  $15,2\ \text{Å}$  para  $20,6\ \text{Å}$  [21].

As esmectitas sódicas têm caráter hidrofílico e o aumento do espaçamento basal com a presença dos cations alquilamônios cria um ambiente hidrofóbico entre as lamelas fazendo com que as argilas adquiram natureza organofílica. Argilas organofílicas podem adsorver compostos orgânicos através de mecanismos como ponte de hidrogênio, troca iônica, atrações elétricas e complexação. Os fatores que interferem no tipo de interação são a natureza da argila, o peso molecular, os grupos funcionais e a configuração dos cátions orgânicos [22].

É possível tentar otimizar a adsorção de determinado composto orgânico através da seleção da argila, do sal quaternário de amônio e do processo de troca. Vários estudos [22-27] relatam bons resultados de interação entre argilas organofílicas e produtos orgânicos como fenol, álcool, vinhaça, benzeno, triclorobenzeno e tolueno.

As aplicações principais de esmectitas organofílicas de alquilamônio são: a) preparação de graxas resistentes à temperatura a partir de hidrocarbonetos líquidos; b) espessamento tixotrópico de tintas para melhorar sua facilidade de aplicação e o controle da sedimentação de pigmentos; c) fabricação de vernizes para temperaturas altas; d) agentes modificadores de viscosidade de tintas (paints e inks) e plásticos. As esmectitas contendo as cadeias mais longas são geralmente os agentes gelificantes mais eficientes. A Figura 1 apresenta uma comparação, adaptada de [35], entre os esquemas de estrutura cristalina com empilhamento 2:1 com e sem a intercalação de um sal quaternário de amônio.

A primeira grande aplicação industrial das bentonitas organofílicas foi baseada na propriedade que elas possuem de incharem por adsorver líquidos orgânicos e formar géis estáveis. Por exemplo, 10 gramas de bentonita-dodecilamônio em tolueno incha a 3,5 mL; em óleo de côco a 10,0 mL e a 44,0 mL em nitrobenzeno. As partículas de esmectitas organofílicas são utilizadas para gelificar líquidos orgânicos e assim produzir graxas com propriedades muito melhores do que as graxas usuais em que o agente gelificante é um sabão de Li, Ca ou Al. Essas graxas, cujos nomes comerciais são Bentonas e Astrofonas, usadas em menores teores, têm maior aderência à superfícies metálicas lubrificadas, são mais repelentes à água e, especialmente, operam muito bem como lubrificantes em temperaturas altas e baixas.

O segundo grande uso das bentonitas organofílicas foi como agente dispersante e espessante (para aumentar a viscosidade aparente ou tixotrópica) das tintas a óleo: elas atuam como dispersantes e também estabilizantes das partículas de pigmentos no solvente orgânico ou "veículo"; provoca a delaminação das camadas 2:1 das esmectitas gerando um aumento tanto na viscosidade como na tixotropia da dispersão e permite também uma gelificação da película de tinta, o que produz uma melhor cobertura da superfície porosa a ser coberta.

Um terceiro exemplo de emprego das bentonitas organofílicas é nas lamas de perfuração cujo líquido dispersante é um solvente orgânico como óleo diesel; essas lamas diesel-bentonita organofílicas são usadas em regiões com água. A lama tem a propriedade de promover a emulsificação da água na lama oleosa, não prejudicando a perfuração do poço de petróleo; outra vantagem dessas lamas em relação às lamas aquosas é a de que elas mantêm a tixotropia e a capacidade de gelificação em temperaturas elevadas, o que é importante nas perfurações de poços profundos onde a pressão e a temperatura são muito elevadas.

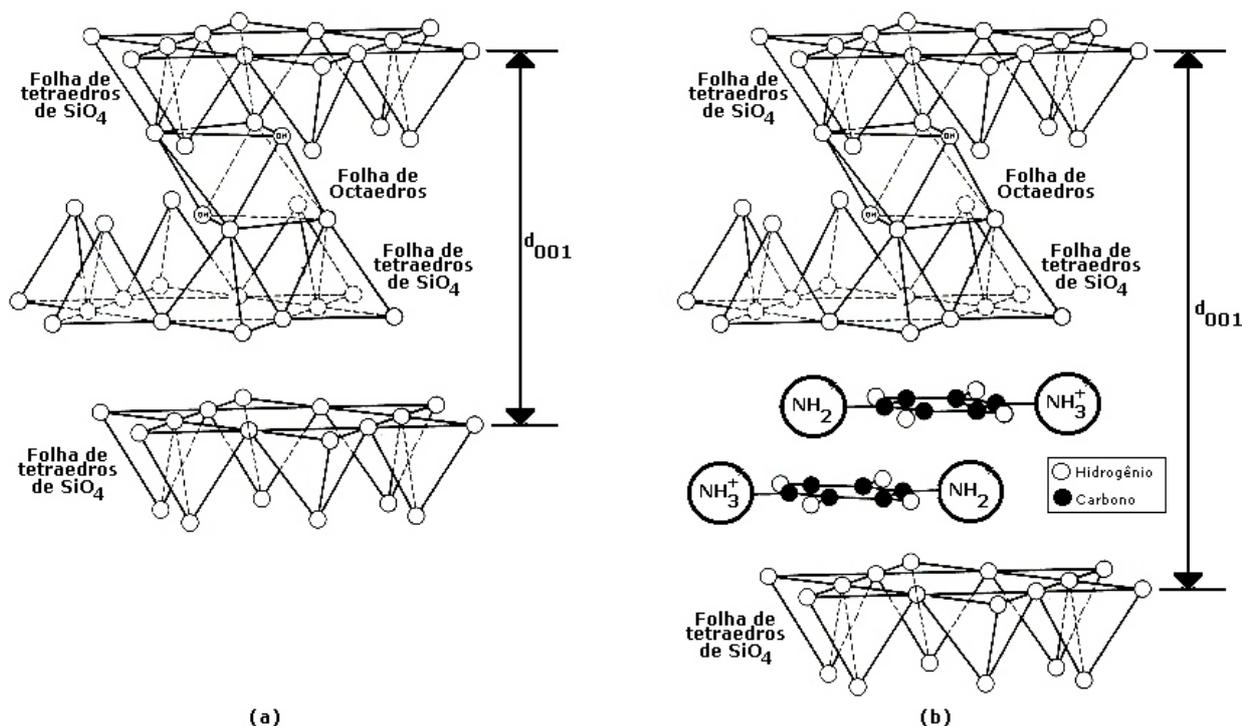


Figura 1 - Comparação entre os esquemas de uma estrutura cristalina (a) com empilhamento tipo 2:1 e (b) da mesma estrutura com a intercalação de um sal quaternário de amônio (Adaptado de [35]).

Uma aplicação recente de esmectitas organofílicas é a utilização como nanocompósitos polímero-esmectita. Define-se material compósito como um material constituído por dois ou mais componentes com determinadas propriedades que, isoladamente, cada componente não possui. Podem ser naturais (exemplo: madeira = fibras celulósicas + lignina) ou sintéticos (exemplo: cimento-amianto = cimento Portland + amianto crisotila).

Os componentes de um compósito têm dimensões micro ou macroscópicas. Os chamados materiais plásticos usualmente são compósitos constituídos por uma matriz polimérica (resina de alto polímero) que contém embutidas partículas (inorgânicas ou orgânicas), uniformemente distribuídas, denominadas cargas ou “fillers”; suas dimensões variam de micrométricas até 1mm. Alguns argilominerais como talco, pirofilita, mica moscovita e caulinita vêm sendo usados há anos como em compósitos de polímeros em teores de até 60% em volume; o “filler” é usualmente utilizado por razões econômicas. O efeito do teor do “filler” nas propriedades do compósito é, geralmente, modesto pois segue a regra das misturas (efeito linear do teor de “filler”)

Atualmente, é possível sintetizar nanocompósitos cujos componentes estão na faixa de 1µm a 100 nm, cuja matriz é polimérica e o “filler” é constituído por camadas 2:1 esmectitas individualizadas, isto é, separadas entre si. Nesse fato, diferem dos plásticos tradicionais ou convencionais carregados com “fillers” de dimensões microscópicas. Esses nanocompósitos

costumam ser chamados nanocompósitos polímero-cerâmico (“polymer-ceramic nanocomposite”) ou também nanocompósitos polímero-argila (“polymer clay nanocomposite”).

Materiais constituídos por componentes cujas dimensões estão na faixa nanométrica (de 1nm a 100 nm) são atualmente tópicos de intensas pesquisas. Essa atividade é, em parte, motivada pela realização de que materiais nanométricos (“nanoscale materials”) frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas extremamente diferentes e/ou melhores do que o mesmo material em escalas micro ou macrométricas.

A delaminação das argilas esmectíticas em uma matriz polimérica separa ou individualiza camadas silicato 2:1, com a espessura de  $10 \text{ \AA} - 1\text{nm}$ , com resistência mecânica elevada das ligações químicas dentro das camadas 2:1 e com razões de aspecto (“aspect ratio” = comprimento/espessura) que são comparáveis àqueles encontrados em compósitos de polímeros reforçados com fibra. Por exemplo, foi demonstrado por pesquisadores da Toyota que a delaminação de uma esmectita em uma matriz de nylon-6 melhora significativamente as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e de permeabilidade do compósito, permitindo novos usos desse plástico em altas temperaturas [28]. Em outras palavras, devido à dispersão ao nível nanométrico das esmectitas, os nanocompósitos apresentam propriedades significativamente melhores comparadas com os polímeros puros ou com esses carregados com esmectitas não-delaminadas, isto é, de dimensões micrométricas em macrocompósitos tradicionais ou convencionais.

Contudo não é fácil conseguir a delaminação total dos cristais de esmectita-Na ou Ca em uma matriz polimérica devido à força eletrostática de atração entre as camadas 2:1 e os cátions intercalados nas galerias entre as camadas. Foi descoberto que essa delaminação completa pode ser conseguida se os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  forem trocados por um cátion orgânico, tipo alquilamônio com cadeia de 8 ou mais carbonos, como por exemplo dioctadecil dimetilamônio; esses cátions orgânicos intercalados modificam organofilicamente as superfícies das galerias das esmectitas organofílicas facilitando tanto a intercalação de monômeros que são os precursores dos polímeros que constituirão a matriz polimérica, como também a intercalação direta de polímeros, inclusive fundidos. Neste último caso, nanocompósitos diretos de polímero-esmectita organofílica já foram produzidos com poliestireno, polivinilpiridina, polióxido de etilenol, polisiloxinas, polifosfazenos, copolímeros de poliamidas e copoliésteres que formam cristais líquidos [29]. A Figura 2 mostra, esquematicamente, o processo de intercalação entre polímeros e esmectitas organofílicas.

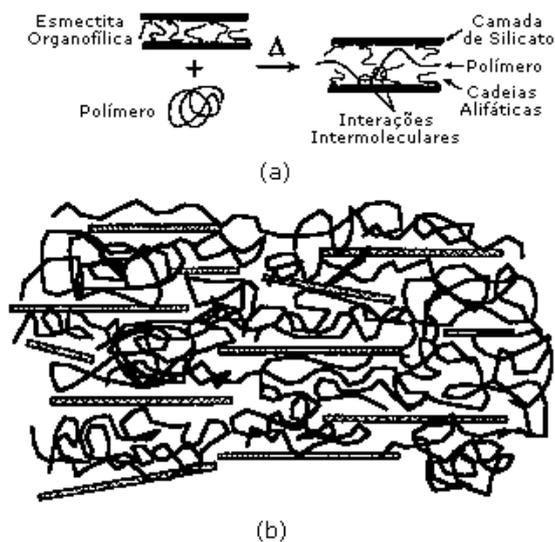


Figura 2 - Esquemas exemplificando o processo de intercalação entre um polímero e uma argila esmectítica organofílica. ( Adaptado de [36])

Uma outra aplicação importante das esmectitas é no caso da reciclagem de plásticos. A imiscibilidade entre diferentes polímeros é uma grande dificuldade que atrapalha os esforços para a reciclagem de plásticos recolhidos do lixo urbano. Separar polímeros por processos físico-químicos tem se mostrado muito caro. A não separação de polímeros imiscíveis leva à falha mecânica de peças ou objetos fabricados com esses materiais reciclados imiscíveis. Por outro lado, quando os polímeros são miscíveis, sua mistura produz materiais reciclados com propriedades muito boas. A adição de esmectitas organofílicas com cátions alquilamônios com mais de 8 carbonos na cadeia alifática permitindo a formação de nanocompósitos entre os polímeros

imiscíveis, torna-os miscíveis gerando uma nova classe de nanocompósitos polímeros reciclados-argilas organofílicas com excelentes propriedades quanto à resistência mecânica, resistência à temperaturas elevadas, tenacidade e permeabilidade aos gases. No Brasil, em literatura, vários exemplos de estudos promissores envolvendo argilas organofílicas e polímeros podem ser encontrados [30-33].

## 2 - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi testar procedimentos de transformação das esmectitas naturalmente policatiônicas de Franca em esmectitas sódicas para posterior transformação em esmectitas organofílicas. Alguns exemplos de interações ocorridas entre as argilas organofílicas e produtos orgânicos são mostrados. Pretende-se, em trabalhos posteriores, verificar a possibilidade de uso dessas argilas em controle de poluição ambiental, como adsorventes de compostos potencialmente tóxicos, oriundos da indústria petroquímica.

## 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo, quatro esmectitas foram comparadas:

- amostras de esmectitas naturalmente policatiônicas da região de Franca-SP;
- uma bentonita sódica comercial importada de Wyoming , E. U. A. (Aldrich Química Ltda.);
- duas argilas organofílicas nacionais (S-40-A e158 da BF Clay).

As amostras de esmectitas policatiônicas de Franca foram transformadas em esmectitas sódicas usando-se  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (anidro, Merck) como dispersante e baseando-se em algumas variações de parâmetros do processo Pádua (1, vol2). As esmectitas sódicas obtidas e as amostras de bentonita sódica de Wyoming foram transformadas em organofílicas de acordo com o procedimento abaixo:

- preparação de dispersão de argila em água (4%), agitação por 20 minutos e descanso por 24 h;
- adição, à dispersão de argila, de solução do sal quaternário cloreto de cetilamônio (nome comercial Genamin CTAC-50 ET, Clariant Brasil) na concentração de 25% em peso do sal, agitação por 20 minutos e descanso da suspensão por mais 24 horas;
- filtração a vácuo da suspensão;
- secagem do material retido no papel de filtro a  $60^\circ\text{C}$  por 03 dias e posterior moagem até atingir granulometria inferior a 0,074 mm (peneira ABNT # 200), para análise de difração de raios-X.

As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Philips-X Pert-MPD usando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  , 40 KV, 40 mA e velocidade de varredura 0,02/s.

Experimentos baseados no Inchamento de Foster (34) foram realizados partindo-se da adição de 1g de argila organofílica (passada em peneira ABNT #200) lentamente adicionada a 100 mL do produto petroquímico testado em uma proveta graduada e tampada. O sistema ficou em

descanso por 24 horas; a seguir foi agitado manualmente por 2 minutos e deixado em descanso por mais 24 horas, quando então se fez a leitura do inchamento, em mL/g. O inchamento de Foster pode fornecer uma primeira idéia da delaminação ocorrida nas camadas de filossilicatos indicando o caráter organofílico da argila e a possibilidade de apresentar adsorção. Obviamente, o passo seguinte seria a realização de ensaios específicos de adsorção.

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pode ser notado pela Tabela 1, a transformação das esmectitas sódicas em argilas organofílicas, usando especificamente os materiais e métodos descritos acima, foi muito bem sucedida se compararmos os valores de  $d_{001}$  encontrados para as esmectitas de Franca e a esmectita sódica de Wyoming. Houve, definitivamente, uma ótima intercalação dos cátions de cloreto de cetrimônio na estrutura da esmectita de Franca tornando-a, neste aspecto, comparável à bentonita de Wyoming.

As curvas de raios-X, mostradas na Figura 3, de algumas das trocas realizadas ilustram melhor o aumento no espaçamento basal obtido. Confirma-se, por essas curvas, que a esmectita de Franca pode, para os materiais e métodos citados anteriormente, ser considerada similar à bentonita importada de Wyoming, no que diz respeito ao aumento do espaço interlamelar possível de ser alcançado para sua transformação em organofílica.

Observa-se, também, que nos tratamentos químicos sofridos pelas esmectitas de Franca, o tempo de contato entre a argila e a solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e a proporção de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizada, não influenciaram significativamente os valores das distâncias interplanares obtidas, principalmente se compararmos os valores de  $d_{001}$  das esmectitas organofílicas. Entretanto, na prática, o que se observou foi que, quanto maior o tempo de contato entre a argila e a solução do dispersante, maior a separação entre a fração fina (aquela que atravessa a peneira da ABNT #325) e a fração retida ou “de grossos”. Parece não ter havido muita influência na distância interplanar das esmectitas sódicas de Franca o fato da amostra ser ou não dializada em água destilada para remoção do excesso de sódio.

Quanto aos inchamentos (baseados no Inchamento de Foster) das argilas organofílicas nos produtos orgânicos testados, como pode ser observado pela Tabela 2, os mais altos valores foram obtidos com a bentonita de Wyoming. A esmectita de Franca mostrou bom desempenho para o inchamento em gasolina sendo que os dados obtidos com os demais líquidos orgânicos são considerados “não inchamento”. O melhor desempenho da argila nacional organofílica foi no inchamento com óleo diesel. Nos outros casos, ela se equipara à esmectita de Franca. no inchamento com óleo diesel. Nos outros casos, ela se equipara à esmectita de Franca.

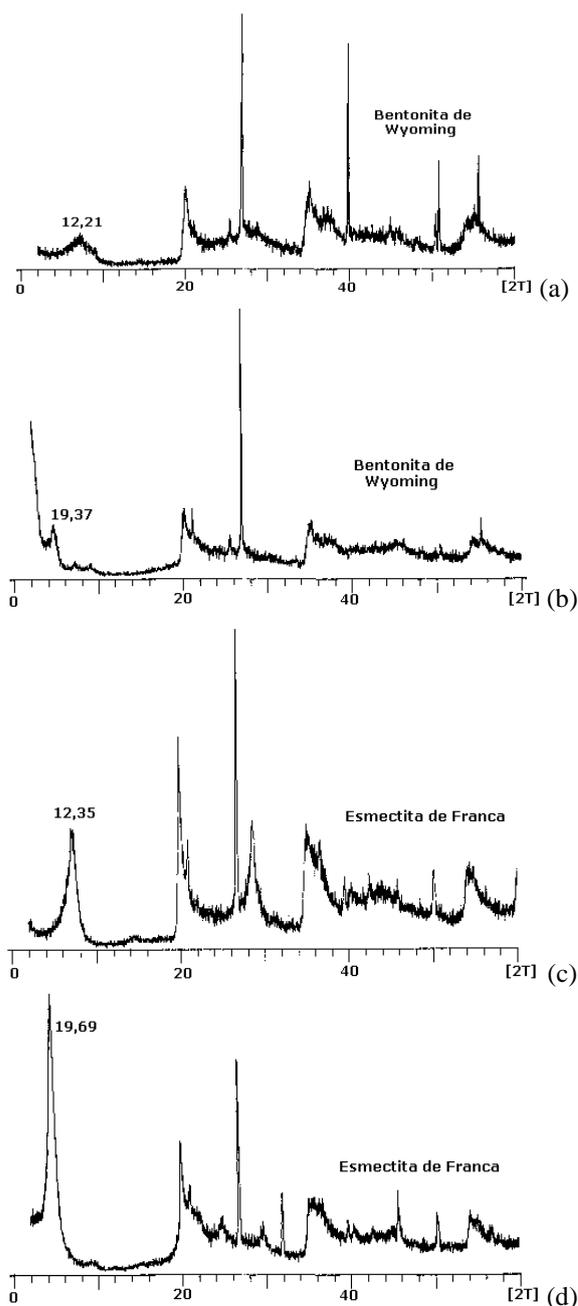


Figura 3 - Curvas de raios-X mostrando o aumento no espaçamento basal ocorrido após a troca com o sal quaternário de amônio: 12,21 Å para 19,37 Å na bentonita de Wyoming (a e b) e 12,35 Å para 19,69 Å na esmectita de Franca (c e d).

Conforme foi dito na Introdução, a natureza e capacidade de adsorção de uma argila organofílica pode ser especificamente otimizada com a variação do sal quaternário e os procedimentos de troca utilizados. O mesmo sal (cloreto de cetilamônio), usado nesse trabalho, apresentou ótimos valores de adsorção (80-85%) de fenol usando-se argilas da Paraíba [21]. Os produtos petroquímicos apresentados neste estudo foram muito pouco estudados quanto à possibilidade de serem adsorvidos por argilas. As esmectitas de Franca estão sendo transformadas em argilas organofílicas praticamente pela primeira vez. Existem controvérsias quanto à adaptação do método de inchamento de Foster, originalmente elaborado para o inchamento de esmectitas

sódicas em água, para sua aplicação nos ensaios de verificação do caráter organofílico das argilas. Sendo assim, seria interessante realizar ensaios de adsorção mais específicos. É necessário que se alcancem intercalações próximas as do esquema mostrado na Figura 4, o que se espera conseguir nos estudos em andamento.

Tabela 1 Distâncias interplanares ( $d_{001}$ ) das argilas evidenciando a intercalação dos cátions de alquilamônio.

Argila	$d_{001}$ (Å)	Observação
Bentonita Sódica de Wyoming	12,35	Produto Comercial
Bentonita Sódica de Wyoming Transformada em Organofílica	19,69	-
Argila Organofílica Nacional (BF Clay 158)	12,24	Produto Comercial
Argila Organofílica Nacional (BF Clay S-40-A)	15,43	Produto Comercial
Esmectita Organofílica de Franca	19,35	Tempo de contato com solução de $Na_2CO_3=126$ dias (250 meq/100g de argila seca)
Esmectita Organofílica de Franca	19,22	Tempo de contato com solução de $Na_2CO_3=20$ dias (100 meq/100g de argila seca)
Esmectita Sódica de Franca	12,21	Tempo de contato com solução de $Na_2CO_3=20$ dias (100 meq/100g de argila seca)
Esmectita Sódica de Franca	12,82	Tempo de contato com solução de $Na_2CO_3=11$ dias (250 meq/100g de argila seca)
Esmectita Sódica de Franca	12,67	Tempo de contato com solução de $Na_2CO_3=127$ dias (250 meq/100g de argila seca). Fração fina dializada.

Tabela 2 - Inchamento das argilas organofílicas (mL/g)

Produto Orgânico	Franca	Wyoming	S-40 A	158
Gasolina Comum (Shell)	09	18	*	*
Gasolina V-Power (Shell)	10	17	*	*
Gasolina Comum (Petrobrás)	06	19	08	2,5
Álcool Combustível (Petrobrás)	2,5	08	2,5	2,5
Querosene (Vimak Prod. Químicos Ltd.)	2,5	3,0	*	2,5
Óleo Diesel (Petrobrás)	2,5	09	11	*

Nota: \* Ensaio não realizado.

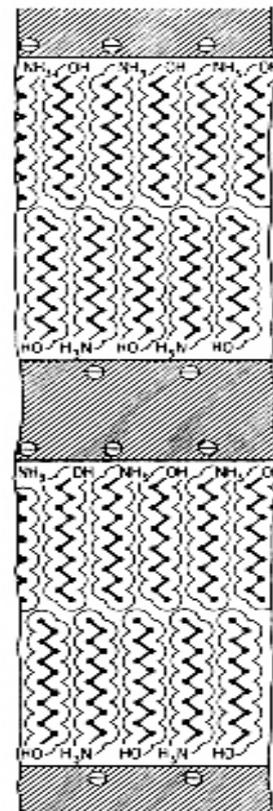


Figura 4 - Esquema do arranjo de íons n-alquilamônios e n-alquilalcoóis, estes como agentes de inchamento, intercalados nos espaços interlamelares (Adaptada de [35])

## 5 - CONCLUSÕES

a) Com base nos resultados da Difração de Raios-X, pode-se concluir que os métodos de troca para transformação das argilas policatiônicas de Franca em esmectitas sódicas e esmectitas organofílicas foram eficientes;

b) Os inchamentos observados para os produtos petroquímicos testados com as esmectitas de Franca na forma organofílica indicam a possibilidade de se pesquisar novos sais quaternários e procedimentos de troca para otimizar as adsorções.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, P. S. “**Ciência e Tecnologia de Argilas**”. São Paulo: Edgard Blücher Ltd., 1989, 2 ed, v. 1,2,3.
- [2] CIMINELLI, R. “Estudo Aposta no Aumento da Produção - Estudo do Mercado dos Minerais Industriais”. **Brasil Mineral**, São Paulo, n.206, p.10, 2002.
- [3] SANTOS, P. S.; SANTINI, P. “Ocorrências de argilas organofílicas no Brasil” – **Cerâmica**, n.11, p.36-44, 1965.
- [4] BERG, E.A.T.; SANTOS, P.S. “Ocorrências de argilas montmoriloníticas no Estado do Paraná”. **Mineração e Metalurgia**, Rio de Janeiro, n.46, p.25-30, 1968.
- [5] INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Relatório 4655: Ensaio Preliminar de Argila Montmorilonítica de Franca Visando sua Aplicação em Diversos Usos Industriais. São Paulo, 1967.
- [6] INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA. Publicação 1045: Argilas Montmoriloníticas Brasileiras como Agentes Descorantes de Óleos Vegetais e Minerais. São Paulo, 1975.
- [7] ZANDONADI, A.R.; SANTOS, P.S.; FERREIRA, H.C. “Montmorilonitas brasileiras como aglomerantes ou ligantes em areias de moldagem em fundição e na pelotização de minérios de ferro” – Uma revisão. In: XIX Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1975, Guarapari. Anais, p.159-170.
- [8] ZANDONADI, A.R.; SANTOS, P.S. “Propriedades reológicas em fluidos tixotrópicos para perfuração de poços de petróleo de algumas argilas montmoriloníticas brasileiras” – Boletim Técnico da PETROBRAS, Rio de Janeiro, n. 19, jan./mar., p.21-26, 1976.
- [9] ZANDONADI, A.R.; SANTOS, P. S. “Propriedades reológicas de montmorilonitas ou esmectitas brasileiras”. **Cerâmica**, São Paulo, n.25, p.355-371, 1978.
- [10] VALENZUELA, F.R.D.; SANTOS, P.S. “Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays”. **Química Nova**, São Paulo, v.24, p.345-353, 2001.
- [11] VOLZONE, C.; ABREU, L.D.V.; VIEIRA, A.C.C.; SANTOS, P. S. “Estudo da influência da natureza mineralógica de esmectitas brasileiras no espaçamento basal obtido após pilarização com polications de alumínio”. In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999, Florianópolis. Anais, p. 39801-39812.
- [12] SANTOS, P.S.; VIEIRA, A.C.C.; ABREU, L.D.V. “Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectitas brasileiras”. **Cerâmica**, São Paulo, v.42, p. 150-153, 1996.
- [13] ABREU, L.D.V. “Estudo da Pilarização, com Alumina, de Argilas Esmectíticas Brasileiras”. 1997, 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, USP, São Paulo.
- [14] YAMAMOTO, J.K.; SUGUIO, K.; COIMBRA, A.M. “Caracterização sedimentológica do perfil geológico entre Rifaina e Franca, SP”. In: Simpósio Regional de Geologia, 1977, São Paulo. Anais, v.1, p.282-293.
- [15] DEL MONTE, E.; SILVA, R.B.; SAAD, A.R. “Ocorrências de argilas bentoníticas e aluminosas da região de Franca”. In: XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, 1988, Belém. Anais, v.1, p. 227-233.
- [16] RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M.; NETO, M.B.; SANT’ANNA, L.G. “Geologia e aspectos tecnológicos das argilas esmectíticas do estado de São Paulo”. In: Workshop Recursos Minerais não Metálicos do Estado de São Paulo, 1994, São Paulo. Resumos expandidos, p. 43-50.
- [17] TANNO, L.C.; JÚNIOR, M. C.; MOTTA, J.F.M.; HELLMEISTER, Z.J. “Tipologia dos depósitos de argilas esmectíticas da região de Franca, SP”. In: 37º Congresso Brasileiro de Geologia, 1992, São Paulo. Anais, p. 13-14.
- [18] TANNO, L.C. “Geologia e Características Tecnológicas das Argilas Esmectíticas da Região de Franca-SP”, 1995, 85f. Dissertação (Mestrado em Geologia), Instituto de Geociências, USP, São Paulo.
- [19] HELLMEISTER, Z.J. “Aspectos Geológicos e Principais Recursos Minerais da Região de Franca-Pedregulho, Nordeste de São Paulo”. 1997, 112f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, USP, São Paulo.
- [20] INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Publicação n. 2609: “Aspectos Geológicos e Principais Recursos Minerais da Região de Franca-Pedregulho, NE do Estado de São Paulo”. São Paulo, 2000.
- [21] VIEIRA C.L.V. “Obtenção e Caracterização de Argilas Organofílicas preparadas em Laboratório para Adsorção de Compostos Fenólicos, Visando seu Uso no Controle Ambiental de Poluentes Industriais”. 2003, 77f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da USP, São Paulo.
- [22] MCBRIDE, M.B.; PINNAVAIA, T.J.; MORTLAND, M.M. “Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension”. *Advanced Environmental Science Technology*, E.U.A., n.8, p.145-154, 1985.
- [23] VALENZUELA, F.R.D.; SANTOS, P.S. “Obtenção de argilas esmectitas organofílicas partindo-se de três bentonitas sódicas comerciais”. In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1995, Águas de Lindóia. Anais, p. 237-242.
- [24] BÜCHLER, P.M.; WARREN, D.; CLARK, A.I.; PERRY, R. “The use of clay liners in the attenuation of the organic load of vinasse in developing countries”. In: International Conference on Chemicals in the Environment, 1986, Lisboa. Anais, p. 715-724.
- [25] STUL, M.S.; MAES, A.; UYTTERHOEVEN, J.B. “The adsorption of n-aliphatic alcohols from dilute aqueous solutions on RNH<sub>3</sub> – Montmorillonites, Part I – Distribution at infinite dilution”. **Clay and Clay Minerals**, E.U.A., v.5, p. 309-315, 1978.
- [26] LAGALY, G. “Surface and interlayer reactions: bentonite as adsorbents”. In: 10<sup>th</sup> International Clays Conference, 1993, Adelaide, Australia. Anais, p.137-144.
- [27] VALENZUELA, F.R.D. “Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de esmectita sódica e do sal quaternário de amônio Arquad 2HT-75”. In: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1999, Florianópolis. Anais eletrônicos, CD – ROM, p. 43201-43213.
- [28] TILAN, H.S.; PINNAVAIA, T.J. “Interfacial effects on the reinforcement properties of polymers-organoclay nanocomposites”. **Chemical Materials**, E.U.A., v.8, p.1584-1587, 1996.
- [29] VAIA, R.A.; SANDT, K.D.; KRAMER, E.J.; GIANNELIS, E.P. “Kinetics of polymer melt intercalation”. **Macromolecules**, E.U.A., v. 28, p. 8080-8085, 1995.
- [30] SOARES, E.S.; WIEBECK, H.; VALENZUELA, F.R.D. “Polimerização de polimetacrilato de metila nas camadas lamelares de uma argila esmectita”. In: 5º Congresso Brasileiro de Polímeros,

- Águas de Lindóis, 1999, Águas de Lindóia. Anais Eletrônicos, CD-ROM, p. 814-819.
- [31] SOARES, E.S.; XAVIER, C.; WIEBECK, H.; VALENZUELA, F.R.D. “Obtenção e caracterização por DRX de nanocompósitos bentonita/polimetacrilato de metila”. In: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000, São Paulo. Anais eletrônicos, CD-ROM, p. 4801-4814.
- [32] TOFFOLI, S.M.; VALERA, T.S.; YOSHIGA, A.; RIBEIRO, A.P.; VALENZUELA, F.R.D. “Utilização de filitos como carga de plastisol de PVC”. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000, São Pedro, SP. Anais eletrônicos, CD-ROM, p. 49701-49709.
- [33] VIANNA, M.M.G.R.; DUCHEN, M.A.; BUCHLER, P.M.; VALENZUELA, F.R.D. “Adsorventes de derivados do petróleo por argilas organofílicas”. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa. Anais eletrônicos, CD-ROM, p. 2469-2479.
- [34] FOSTER, M.D. “Geochemical studies of clay minerals (II)-Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite”. **American Mineralogy**, E.U.A., v. 38, p.994-1000, 1953.
- [35] GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. 1.ed. New York: McGraw-Hill, 1953, p.255.
- [36] GIANNELIS, E.P. “A new strategy for synthesizing polymer-ceramic nanocomposites”. **JOM (Journal of the Minerals, Metals & Materials Society)**, p. 20-28, mar., 1968.
- [37] GRIM, R.E. **Clay Mineralogy**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1968, p.398.
- [38] GRIM, R.E.; SUVEN, N. **Bentonites**. Amsterdam: Elsevier, 1978, p.236.