

# AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS ADSORVENTES APLICADOS À REMOÇÃO DE FENOL ACOMPANHADO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Evaluation of different Adsorbents Materials applied to Fenol remotion carried by high performance Liquid Cromatography

SCHWANKE, A. J.  
LOPES, C. W. L.  
BERTELLA, F.  
PENHA, F. G.  
PERGHER, S. B. C.

Recebimento: 25/08/2011 - Aceite: 08/11/2011

**RESUMO:** Sete tipos de materiais adsorventes foram sintetizados a fim de estudar a remoção de fenol acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência. Destes, foram sintetizados dois materiais mesoporosos do tipo MCM-41 com sílica comercial nomeada SiMCM-41C e outra com sílica da casca de arroz calcinada e lixiviada, denominada CA-MH, e quatro argilas organofílicas, variando a quantidade de surfactante de 1, 2, 4 e 8 g em sua composição. Uma argila natural também foi utilizada fins de comparação. A área específica BET indicou valores baixos devido à presença do surfactante no interior dos poros. Pela análise de difração de raios X (DRX), é observada a boa organização dos picos característicos do sistema de poros de arranjo hexagonal unidirecional tubular da MCM-41 e é constatada a organofilização das argilas pelo deslocamento do pico referente ao espaçamento basal  $d_{001}$ . Vários tipos de conformações do surfactante na argila são descritos, o que influenciou na adsorção de fenol. O melhor adsorvente foi o material CA-MH, com um percentual de remoção de 85%, e para as argilas organofílicas o melhor adsorvente foi a AO 4g, com um percentual de remoção de ~74%.

**Palavras-chave:** MCM-41. Argila Organofílica. Fenol.

**ABSTRACT:** Seven materials were synthesized to study phenol removal carried by HPLC. Of these, two mesoporous materials like MCM-41 (varying the source of silicon) and four organoclays were synthesized, varying the amount of surfactant in their composition. Also, a natural clay for purposes of comparison was used. The specific areas (BET) were calculated by nitrogen adsorption and showed values high of 1000 m<sup>2</sup>/g. By the X ray diffraction (XRD) analysis the well organization of the characteristic peaks from MCM-41, is observed. Also, different conformations of surfactant were described between the layers of the clays, which influenced the phenol adsorption. The best adsorbent of phenol was SiMCM-41C with a removal percent of 85%, and for organoclays, the best adsorbent was AO4g, with a removal percent of 74%. It can be said that SiMCM-41C adsorbs more because it has a higher specific area, which favors the adsorption between the pores. However, for AO4g clay, the adsorption could be related to hydrophobic

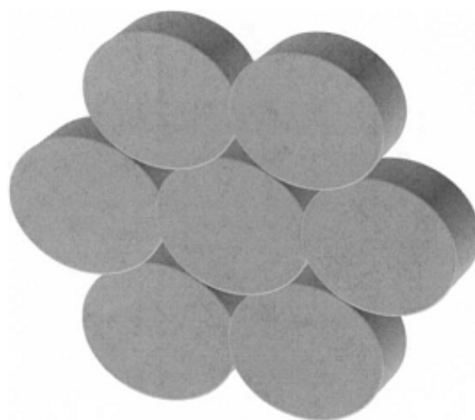
**Keywords:** MCM-41. Organoclays. Phenol.

## Introdução

Fenóis são conhecidos como poluentes prioritários, ou seja, substâncias tóxicas que podem ser introduzidas nas águas dos rios através das emissões de efluentes industriais. Mesmo em baixas concentrações, os fenóis são de difícil degradação por serem tóxicos aos microorganismos e, além disso, reagem com o cloro utilizado no tratamento de águas, convertendo-se em compostos ainda mais tóxicos e resistentes à biodegradação. Legislações ambientais estabelecem níveis cada vez mais baixos dos parâmetros relacionados aos padrões de lançamento de efluentes e do corpo receptor. No Brasil, o CONAMA é responsável por este controle utilizando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Nessa resolução estabelecem os padrões de lançamento de efluentes, assumindo um limite para fenóis de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> (OLIVEIRA, 2009).

Um dos materiais largamente estudados atualmente é a MCM-41 (Mobil Composition of Matter), como mostrado na Figura 1. Proposto pelos pesquisadores da *Mobil Oil Co.* (KRESG et al., 1992), este material é empregado principalmente no processamento

de moléculas pesadas, como as frações de petróleo. Este material possui uma estrutura hexagonal de poros, assemelhando-se a uma colmeia de abelhas (RODICA et al., 2001). Entre as suas principais características está o seu tamanho de poros, de 1.5 a 20 nm, sua elevada área específica (propícia para adsorção), geralmente acima de 700 m<sup>2</sup>/g e sua facilidade de síntese. Os principais ingredientes são uma fonte de silício, geralmente comercial, o agente direcionador de estrutura (surfactante) e uma base. Fontes alternativas de silício também podem ser utilizadas, neste caso a casca de arroz calcinada e lixiviada.



**Figura 1** - Estrutura hexagonal da MCM-41 (RODICA et al., 2001)

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920. As argilas mais usadas são as bentonitas, que possuem como principal argilomineral a montmorillonita (VARMA, 2002; HE et al., 2006; PAIVA et al., 2008b). A inserção de moléculas orgânicas entre as lamelas das argilas faz com que ocorra uma expansão entre os planos  $d_{001}$  da argila, deixando-a hidrofóbica ou organofílica (VALENZUELA-DÍAZ, 1994; TEIXEIRA-NETO E TEIXEIRA-NETO, 2009).

A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorillonitas, propriamente ditas, é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Nesta técnica, é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ , por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio, surfactantes catiônicos, ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (VALENZUELA-DÍAZ, 1994; PAIVA et al., 2008b; LEITE; RAPOSO; SILVA 2008; FROST; ZHOU; HE, 2008; CAVALCANTI et al., 2009).

As argilas organofílicas apresentam aplicações como materiais adsorventes de contaminantes hidrofóbicos de difícil degradação, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos, corantes, etc (OLIVEIRA, 2009).

Em vista disso, sete diferentes materiais adsorventes, dois de estrutura hexagonal, uma argila natural e quatro argilas organofílicas foram utilizados na remoção de fenol em solução aquosa e o processo adsorvivo foi acompanhado por cromatografia líquida de alta eficiência.

## Experimental

### Síntese dos materiais hexagonais

Na síntese dos materiais hexagonais mesoporosos, baseada na receita de Dr. Avelino Corma (VILLALBA, 1997), foram realizados dois procedimentos:

- SiMCM-41C: Utilizado como fonte de silício, aerosil200 (Degussa) e após síntese, o material foi calcinado (C) em 540 °C por 12 horas em fluxo de nitrogênio e ar sintético.
- CA-MH: Utilizando como fonte de silício a Casca de Arroz (CA) calcinada e lixiviada, conforme já descrito na literatura (SCHWANKE et al., 2011)

Assim, o procedimento geral de síntese é descrito abaixo.

São preparadas duas soluções, A e B. Na solução A, 5,00g de surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ ), marca Sigma Aldrich são dissolvidos em 33,50g de água destilada. Para a solução B, sobre 8,65g de uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%), marca Sigma Aldrich, se dispersam 0,96g de sílica (aerosil 200 ou CA). Adiciona-se a solução A sobre a solução B. Se hidrolisam mais 4,52g de sílica, permanecendo em agitação por 1 hora. O gel resultante é posto em autoclaves, levado à estufa por 24 horas a 135 °C. Após, é lavado com água deionizada e seco em estufa a 100°C por overnight.

As argilas organofílicas foram preparadas seguindo a metodologia descrita abaixo (KOZAK; DOMKA, 2004). Foram preparadas duas soluções.

- Solução 1: em um béquer de 100 mL, 10,00 g de argila foram deixadas em contato com 50 mL água destilada durante 1 hora, em agitação magnética, à

temperatura ambiente para que ocorra a expansão das lamelas;

- Solução 2: em outro béquer de 100 mL foi solubilizada uma massa conhecida do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio com 50 mL de água destilada (a massa foi variada de 1, 2, 4 e 8 gramas em diferentes experimentos).

Posteriormente foram misturadas as soluções um e dois em um balão de fundo redondo e o mesmo foi deixado em refluxo a 80 °C em agitação durante 20 horas. Após, a argila foi filtrada a vácuo, lavada para retirar o excesso de sal e seca a 60 °C.

## Caracterização das amostras

### Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X foram realizadas num DIFRAKTOMETER modelo D5000(Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

### Análise textural por adsorção de N<sub>2</sub>

As análises foram realizadas por adsorção de nitrogênio, utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e. As amostras calcinadas foram pré-tratadas 3 horas a 300 °C, em vácuo, antes da realização da análise. Já as amostras que continham surfactantes (CA-MH, AO1, 2, 4 e 8g) foram pré-tratadas 24 horas a vácuo à temperatura ambiente. Depois do pré-tratamento foram realizadas as medições de adsorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido. As áreas específicas foram determinadas através do método BET.

## Amostragem

Foi investigado o teor de fenol adsorvido em sete diferentes amostras de materiais

adsorventes, como mostrados na Tabela 1. Em todos os experimentos, foi utilizado o mesmo tipo de surfactante, brometo de hexadeciltrimetilamônio. Nas argilas organofílicas (AO), foi alterada a porcentagem em massa de surfactante (1, 2, 4 e 8g), com o objetivo de verificar em qual material ocorre maior adsorção do fenol. Também foi testada uma argila natural (AN) sem a presença de surfactante. Nos materiais hexagonais duas condições foram estudadas: o material, com pura sílica na composição, com a retirada do surfactante (SiMCM-41C) e o material hexagonal, utilizando casca de arroz calcinada e lixiviada na composição, e com presença de surfactante (CA-MH).

As adsorções foram realizadas conforme procedimento já descrito na literatura (LOPES, et al., 2010b), onde em sete frascos de vidro foram adicionados 50 mL de uma solução de 100 ppm de fenol. Após, foi adicionado 1g dos materiais adsorventes em cada frasco. Os frascos permaneceram em agitação em um banho termostaticado à temperatura de 25 °C com o tempo de contato adsorvente-adsorvato de 2 horas. Foram retirados 1,5 mL de cada solução e analisados por meio do HPLC.

**Tabela 1** - Materiais adsorventes utilizados.

Amostra	Característica
AN	Argila natural – sem surfactante
AO 1g	Argila organofílica – 1 g surfactante
AO 2g	Argila organofílica – 2 g surfactante
AO 4g	Argila organofílica – 4 g surfactante
AO 8g	Argila organofílica – 8 g surfactante
SiMCM-41C	MCM-41 - calcinada, sem surfactante
CA-MH	Material Hexagonal, 5 g surfactante

## Padrões e Solventes para Cromatografia

Os solventes utilizados em cromatografia foram metanol e água. O metanol foi de grau HPLC (Merck) e a água purificada em um sistema Mili-q. O padrão de fenol investigado possui pureza de 99% (Vetec). Todas as soluções dos padrões foram analisadas por HPLC nas mesmas condições das determinações das amostras e as impurezas não apresentaram interferências significativas para a detecção em 270 nm. Na filtragem de todas as amostras, usou-se um sistema manual com filtros de membrana de 25 mm e poros de 0,45 µm.

## Instrumentação

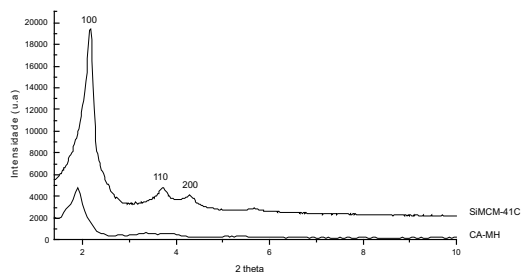
Para as análises cromatográficas foi utilizado um sistema modular HPLC AGILENT 1100 Séries com injetor automático (G1313A ALS), degaseificador (DEGASSER G1379A), bomba quaternária (G1311A), trocador de calor (G1316A), e detector arranjo de diodos (G1315B DAD).

Para a determinação de fenol, utilizou-se o detector Arranjo de Diodos com o sistema em 270 nm, no modo isocrático, pré-coluna (ZORBAX C<sub>18</sub> 4,6 x 12,5 mm, 5 µm) e coluna de fase reversa (ZORBAX C<sub>18</sub> 4,6 x 250 mm 5 µm). Alíquotas de 10 µL de cada amostra foram automaticamente injetadas no sistema HPLC. A temperatura do forno foi de 30°C e o fluxo da fase móvel metanol: água (60:40) foi de 1,0 mL/min. Após a detecção com o arranjo de diodos em 270 nm, a quantificação foi realizada por padronização externa, utilizando-se concentrações de 1,00; 5,00; 10,00; 25,00, 50,00 e 100,00 mg/L de fenol.

## Resultados e discussões

### Análise dos difratogramas de raios X

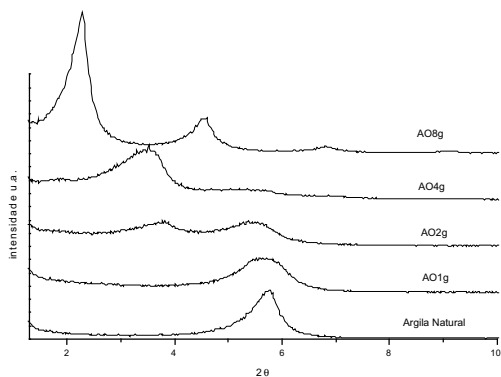
A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais hexagonais sintetizados. Observa-se que os picos da amostra SiMCM-41C, anteriormente discutidos na literatura (LOPES et al., 2010) são mais intensos e visíveis, se comparado, à amostra CA-MH. Isto se deve ao uso da sílica comercial aerosil200, sendo a mesma mais reativa do que a casca de arroz (CA), formando materiais mais ordenados estruturalmente. Outro fator relevante que pode ser atribuído à alta intensidade dos picos da amostra SiMCM-41C é a calcinação realizada após a síntese, onde toda a matéria orgânica, ou seja, o surfactante, organizador estrutural, é decomposto em virtude da temperatura de calcinação. No material CA-MH, não calcinado, a presença do primeiro pico indica que o material é organizado hexagonalmente; a ausência dos dois últimos picos indica que possui baixo ordenamento, como reportado na literatura (CHEN; XIÃO; DAVIS, 1995).



**Figura 2** - Difratograma de raios X dos materiais hexagonais sintetizados.

A Figura 3 mostra os difratogramas da argila natural e das argilas organofílicas (AO) sintetizadas com diferentes quantidades do surfactante, a 80 °C em refluxo com agitação. As quantidades de surfactante foram: 1 g (AO 1g); 2 g (AO 2g); 4 g (AO 4g) e 8 g

(AO 8g). Pelo pico da argila natural em  $2\theta = 5,85$  trata-se de uma argila montmorillonita, uma argila 2:1, ou seja, formada por duas lâminas tetraédricas e uma lâmina octaédrica.



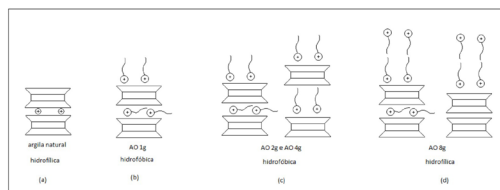
**Figura 3** - Difratomogramas da argila natural e das argilas organofílicas

As argilas montmorillonitas são expansíveis, ou seja, a distância interlamelar pode variar dependendo do tamanho da molécula adsorvida. A expansão pode ser acompanhada pela variação no ângulo de difração  $d_{001}$  característico dessa argila. Portanto, uma diminuição no ângulo de difração  $d_{001}$  indica a expansão interlamelar da argila. Os difratogramas da Figura 3 indicam variações no ângulo  $d_{001}$  e também a presença de dois picos, dependendo da quantidade de surfactante usado na preparação das argilas organofílicas. A presença de dois picos pode ser um indicativo da formação de diferentes espaçamentos basais (PAIVA et al., 2008a). A Tabela 2 resume os valores de  $2\theta$  e os respectivos valores de  $d_{001}$ .

**Tabela 2:** Valores de  $2\theta$  e seus respectivos  $d_{001}$ , para as argilas

Argila	$d_{001}$ , Å	$2\theta$	$2\theta$	$d_{001}$ , Å
Natural	-	-	5,85	15,09
1g	-	-	5,67	15,56
2g	3,83	23,04	5,57	15,84
4g	3,61	24,44	5,46	16,16
8g	4,58	19,27	6,82	12,94

Pelos resultados de DRX, podem-se propor alguns mecanismos de acomodação do surfactante no processo de adsorção sobre a argila, que depende da quantidade de surfactante utilizado na síntese. A Figura 4 ilustra de maneira simplificada as possibilidades sugeridas para a acomodação do surfactante sobre a argila.



**Figura 4** - Possibilidades sugeridas para a acomodação do surfactante sobre a argila

Em (a) trata-se de um esquema da argila natural, que é hidrofílica, e de acordo com a Tabela II e Figura 3 apresenta  $2\theta$  em 5,85 dando um  $d_{001}$  de 15,09 Å. A classificação da argila em hidrofílica ou hidrofóbica pode ser observada pela sua interação com a água. Em (b) tem-se a argila organofílica AO 1g, que é hidrofóbica, devido à adsorção externa do surfactante e o deslocamento de  $2\theta$  para 5,57 indica uma adsorção do surfactante entre as lamelas da argila com uma pequena expansão, com  $d_{001}$  de 15,56 Å. Em (c) representam-se as duas espécies sugeridas para as argilas AO 2g e AO 4g, ambas hidrofóbicas. Pelos difratogramas da Figura 3 nota-se a presença de dois picos para estas argilas, um pico em ângulo menor em torno de 3,00, que é devido à argila mais expandida, com  $d_{001}$  próximo de 24,00 Å, e outro em ângulo maior em torno de 5,00, devido a argila menos expandida, com  $d_{001}$  próximo de 16,00 Å. Em (d) tem-se a representação da argila organofílica AO 8g que voltou a ser hidrofílica, como a argila natural, devido à adsorção externa do surfactante sobre a argila com a formação de bicamadas com a parte carregada do surfactante voltado para a solução aquosa. Nota-se, portanto, que mesmo sendo uma argila orgânica pela presença do

surfactante adsorvido, a mesma apresenta afinidade por água. Pelo difratograma da Figura 3, para a AO 8g, nota-se além do pico em  $2\theta$  de 4,58, que é devido à acomodação do surfactante entre as lamelas da argila e sua expansão; existe a presença de um pico em  $2\theta$  de 6,82 dando um  $d_{001}$  de 12,94 Å, que pode ser devido à contração das lamelas em relação à argila natural devido ao excesso de surfactante adsorvido externamente.

### Área Específica BET

A Tabela III apresenta os valores de área específica BET das amostras sintetizadas. A diferença entre os valores das amostras Si-MCM-41C e CA-MH se deve à ausência e presença do surfactante, respectivamente. A análise BET se baseia na quantidade de nitrogênio adsorvida pela amostra, no caso da amostra CA-MH, o agente direcionador de estrutura presente no interior dos poros impede a adsorção do  $N_2$ . Em trabalhos já reportados (SCHWANKE et. al., 2011), esta mesma amostra, quando calcinada, atinge valores de 468  $m^2/g$ , confirmando que a baixa área específica é devida à presença do surfactante presente nos poros da amostra.

Ainda, nota-se que as argilas organofílicas apresentam uma área superficial menor, quando comparadas com a argila natural, e também ocorre uma diminuição da área com o aumento da quantidade de surfactante adsorvido sobre a argila. O surfactante impede a adsorção de moléculas de nitrogênio e, diminui a área superficial específica.

Tabela 3 - Área específica BET das amostras sintetizadas

Amostra	Área BET ( $m^2/g$ )
Si-MCM-41C	1086
CA-MH	5,24
AN	63,00
AO 1g	12,88
AO 2g	6,76
AO 4g	6,54
AO 8g	4,85

### Análise dos padrões de fenol

As curvas analíticas, obtidas por regressão linear, utilizando seis pontos de concentração para cada padrão, descritos anteriormente em métodos, apresentaram boa linearidade (Figura 5). O valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) da equação da reta esteve acima de 0,999, possibilitando desta forma a quantificação dos analitos pelo método do padrão externo.

O cromatograma do padrão pode ser observado pela Figura 6. Nota-se que a detecção do pico do fenol, com boa resolução e sem compostos interferentes, ocorre em torno de 8,20 min.

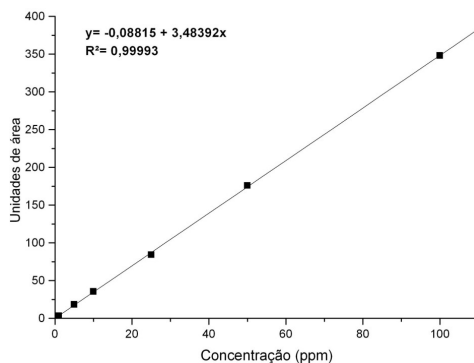


Figura 5 - Curva analítica dos padrões de fenol.

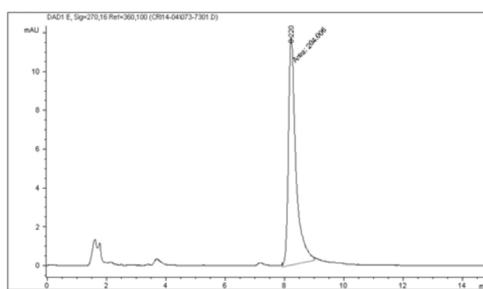
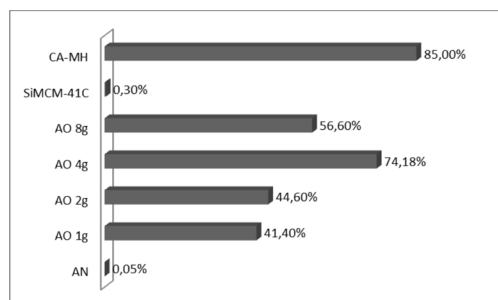


Figura 6 - Cromatograma do padrão de fenol.

A Figura 7 apresenta uma avaliação comparativa do potencial de adsorção entre os materiais adsorventes. Observa-se que a quantidade de surfactante influencia na adsorção do fenol, sendo que a argila natural, que possui caráter hidrofílico, não adsorveu

nenhuma quantidade significativa de fenol. A amostra AO 4g foi a que mostrou melhor potencial de adsorção ao se comparar com as outras argilas organofílicas. Acredita-se que a argila AO 4g teve maior potencial adsorptivo que a AO 8g, pois esta última utiliza um excesso de surfactante, o que pode fazer com que sature a superfície do material, impedindo uma maior adsorção de moléculas de fenol. Nos materiais hexagonais, a maior adsorção de fenol ocorreu para a amostra CA-MH, a qual utilizou casca de arroz calcinada e lixiviada como fonte de sílica, com percentual de remoção (82%). Pode-se observar que a amostra Si-MCM-41C não adsorveu quantidades significativas devido à ausência do direcionador orgânico, surfactante, evidenciando que a sua deficiência influencia nas propriedades adsorptivas do material.



**Figura 7** - Avaliação comparativa entre os materiais adsorventes.

## Conclusões

Na avaliação comparativa para a análise de fenol em materiais adsorventes, verificaram-se diferenças consideráveis entre os adsorventes utilizados, sendo que o silicato mesoporoso CA-MH apresentou os melhores resultados, devido provavelmente à maior quantidade de surfactante, 5 gramas, promovendo maior interação hidrofóbica do fenol com o surfactante presente na amostra. No caso do material SiMCM-41C, a adsorção não ocorre devido à falta do agente direcionador, quando o processo de calcinação remove a estrutura. Para as argilas organofílicas, o material que apresentou a maior capacidade de adsorção de fenol foi a argila organofílica AO 4g, salientando que, com uma maior quantidade do mesmo, argila AO 8g, a adsorção decresce, pois acredita-se que ocorra impedimento estérico devido ao excesso de moléculas de surfactante.

## AUTORES

Anderson Joel Schwanke - Aluno de mestrado do curso de Ciência e Engenharia de Matérias, Departamento de Ciência e Engenharia de Matérias - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova. E-mail: Anderson-js@live.com

Christian Wittee Lopes - Aluno do curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Francine Bertella - Aluna do curso de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Fábio Garcia Penha - Professor, Pesquisador, Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Sibebe B. C. Pergher - Professora, Pesquisadora, Departamento de Química, Departamento de Ciência e Engenharia de Matérias - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova. E-mail: sibebepergher@gmail.com



## REFERÊNCIAS

- CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P.; Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Quim. Nova**, v. 32, n 8, p. 2051-2057, 2009.
- CHEN, C. Y.; XIAO, S. Q.; DAVIS, M. E.; Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. **Microporous materials**, v.4, p.1-20, 1995.
- FROST, R. L.; ZHOU, Q.; HE, H.; XI, Y.; An infrared study of adsorption of para-nitrophenol on mono-, di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, p. 239, 2008.
- HE, H.; FROST, R. L.; BOSTROM, T.; YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y.; KLOPROGGE, J. T.; Changes in the morphology of organoclays with HDTMA<sup>+</sup> surfactant loading **Applied Clay Science**, v. 31, p. 262, 2006.
- KOZAK, M.; DOMKA, L.; Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **J. Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 441, 2004.
- KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. **Nature**, v.359, p.710–712, 1992.
- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. J.; Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v.54, p.303, 2008.
- LOPES, C. W.; SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B.; PENHA, F.G.; Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. **Perspectiva**. Erechim. v.34, n.127, p. 99-104, set. 2010.
- LOPES, C. W.; MELLO, M. I. S, PENHA, F.G.; PERGHER, S. B.; Adsorção de Fenol em diferentes Argilas Organofílicas. **Anais do 8º Encontro Nacional de Catálise**. Natal, novembro/2010.
- OLIVEIRA, M.F.D.; **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria do petróleo**, Dissertação de Mestrado, UFRN, 2009.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização **Cerâmica**, v.54, p.213, 2008a.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v.42, p.8, 2008b.
- RODICA T.; RAY, B.; KHALFIN, R.; SEMIAT, R.; EISEN, M, S.; Synthesis, characterization and catalytic activity of actinide Th-MCM-41 and U-MCM-41 hexagonal packed mesoporous molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.171, p. 229-241, 2001.
- SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; SILVA, A. O.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Emprego da sílica da casca de arroz como única fonte de silício na formação de materiais mesoporosos. **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise**. Campos Do Jordão, out. 2011.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A.; Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quím. Nova**, v. 32, n.3, p. 809, 2009.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **“Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas”**, Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo, 1994.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron**, v.58, p. 1235-1255, 2002.

VILLALBA, Maria Teresa Navarro. **Síntese, caracterización e actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41**. 1997. 265f. Memória(Doctor em Ciencias Químicas) Universidad Politécnica de Valência – Instituto de Tecnología Química. Orientada por D. Avelino Corma Canos.