

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO SOBRE ARGILOMINERAIS E SUAS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS COM ÊNFASE EM APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E ADSORÇÃO - UMA PESQUISA INOVADORA EM UNIVERSIDADES

IVANI SOUZA MELLO¹, MARCOS ALBERTO DE CARVALHO¹, JOSANE NASCIMENTO
FERREIRA¹, JOVANA MARLI COGO¹, RICARDO APARECIDO RODRIGUES DA SILVA¹ E
DENIS LIMA GUERRA²

Recebido em 02.08.2010 e aceito em 17.05.2011

¹ Graduação em Química, Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Centro de Recursos Minerais, Cuiabá, MT, CEP 78060 900, e-mail: ivanimello1@hotmail.com, maalca83@hotmail.com, josane_ferreira@yahoo.com.br, jmcogo03@hotmail.com, ricardocaffe@hotmail.com

² Ph.D. em Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Centro de Recursos Minerais, Cuiabá, MT, CEP 78060 900, e-mail: dlguerra@iqm.unicamp.br

RESUMO: A inovação tecnológica das argilas modificadas é amplamente utilizada como suporte de catalisadores, adsorventes em grande número de reações como na alquilação de tolueno com metanol e no craqueamento do petróleo. Os argilominerais (esmectita, caulinita, sepiolita) se diferem por categoria, mas há também diferenças dentro de cada espécie, tais como a montmorilonita. Os detalhes estruturais dos minerais de argila (composição, compensando cátions) devem ser cuidadosamente especificados, assim que mesmo pequenas alterações podem ser de influência em aplicações como os nanocompósitos. Uma variedade de organofuncionalizantes é utilizada na preparação de nanocompósitos de propriedades físico-química superiores as do material precursor e maior capacidade reativa. E são aplicados em processos de adsorção com metais pesados, havendo um grande interesse em adsorver metais que tem um alto grau de contaminação principalmente em efluentes. Os aspectos discutidos sobre as argilas indicam que é um excelente exemplo da moderna ciência de materiais que exigem a colaboração de cientistas de diferentes fundos, engenheiros e tecnólogos.

Termos para indexação: argilas; nanocompósitos; organofuncionalizantes; adsorção

REVIEW ON CLAY MINERALS AND LAYERS WITH EMPHASIS IN TECHNOLOGY-
APPLICATIONS IN AN INNOVATIVE RESEARCH IN UNIVERSITIES

ABSTRACT: The innovative technology of the modified clay is widely used as support for catalysts and as adsorbents in many reactions as in the alkylation of toluene with methanol and petroleum cracking. Clay minerals (smectite, kaolinite and sepiolite) differ by category, but there are also differences within each species, such as montmorillonite. Even montmorillonites from the same location may differ in some properties. The structural details of the clay minerals (composition, cation compensating) must be carefully specified, so even small changes can be of influence in applications such as nanocomposites. A variety of organoclay is used in the preparation of nanocomposites of physicochemical properties superior to those of precursor material and further reactive capacity.

These are applied in adsorption processes with heavy there is great interest in adsorbing metals that have a particularly high degree of contamination in wastewater. The results indicate that clays minerals are an excellent example of modern science of materials that require the collaboration of scientists from different backgrounds, engineers and technologists.

Index terms: clays, nanocomposites; organoclay; adsorption

INTRODUÇÃO

As argilas são utilizadas pelo homem desde as antiguidades nas mais diversas aplicações na produção de utensílios domésticos e adornos de barro (Santos, 1992). São elementos componentes de uma grande parte de solos, e podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais, em seu ambiente de formação e em ambientes naturais (Callister, 2002). É responsável por uma série de processos considerados naturais, atuando como catalisadores, como por exemplo, em transformações químicas em solos e formação de petróleo (Guerra et al. 2008). Minerais argilosos do grupo da caulinita, palioskita e sepiolita ativados, têm amplo aspecto de aplicação em meio industrial (Guerra et al., 2006).

As composições químicas e mineralógicas, a granulometria, a capacidade de troca de cátions, a área superficial específica, os sais solúveis e a quantidade de matéria orgânica são as principais propriedades primárias das argilas cerâmicas (Biondiv et al., 2000). São comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água apresentam certa plasticidade (Santos, 1975 e 1992).

De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm (micrometros) e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (Luna & Schuchardt, 1999).

Inúmeros estudos são atualmente desenvolvidos pela ciência de novos materiais com o objetivo de criar materiais capazes de atuar com grande eficácia em processos adsorptivos e catalíticos (Strawn et al., 1999; Frost et al., 1999; Venezuela & Santos, 2001; Santos et al., 2002); entre os materiais mais pesquisados, estão as estruturas lamelares sintéticas e naturais como a esmectita, talco, zeolitas, magadeita e kanemita. Um grande trunfo para a ciência dos materiais está no fato da obtenção de superfícies com grande capacidade reativa, a partir de materiais naturais como é o caso de argilominerais, usualmente aplicados em processos de modificação químico estrutural/e ou superficial, como a montmorilonita em processo de pilarização (Guerra et al., 2006), caulinita intercalada com uréia (Wypych et al., 1999), caulinita modificada com dimetil sulfóxido (Guerra et al.,

2006; Frost et al., 1999) e argilominerais organofuncionalizados com a imobilização de silanos que possuem grupos funcionais básicos, ancorados em sua superfície (Lazarin & Airoidi, 2006).

Na Figura 1 está esquematizado o processo de intercalação e esfoliação de um filossilicato, em que suas propriedades estruturais e químicas são alteradas com essas manipulações.

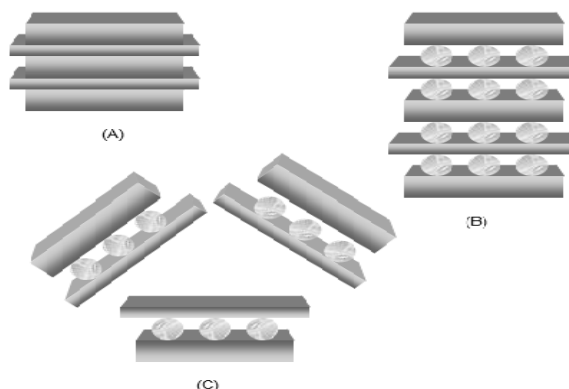


FIGURA 1: Representação esquemática de argila natural tipo 1:1 (A), Processo de intercalação (B), esfoliação da caulinita intercalada (C). Fonte: Souza, 2008.

DESENVOLVIMENTO

Ao se realizar uma breve abordagem sobre os argilominerais verifica-se que o termo é usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas (Pinnavaia & Beall, 2001). O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa (Callister, 2002).

Os argilominerais fazem parte da composição mineralógica dos solos, e designada como minerais secundários, e ocorre quando as modificações das rochas causadas pelo intemperismo. Com isso, adquirem a capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino. Esta capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa (Luna & Schuchardt, 1999).

Segundo Pinnavaia & Beall (2001) e Gomes (1988); os argilominerais são silicatos de Al, Fe, Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 2).

Existem cerca de 40 argilominerais; somente poucos são constituídos das argilas industriais e das argilas especiais, devido possuírem algumas propriedades muito peculiares e/ou específicas que levam ao seu maior valor tecnológicos (Monte et al., 2003).

A facilidade de troca de cátions do argilomineral varia em função da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação. E são trocados internamente com diferentes energias e podem não estar ligados ao retículo cristalino pela mesma força em todos os argilominerais (Guerra et al., 2009).

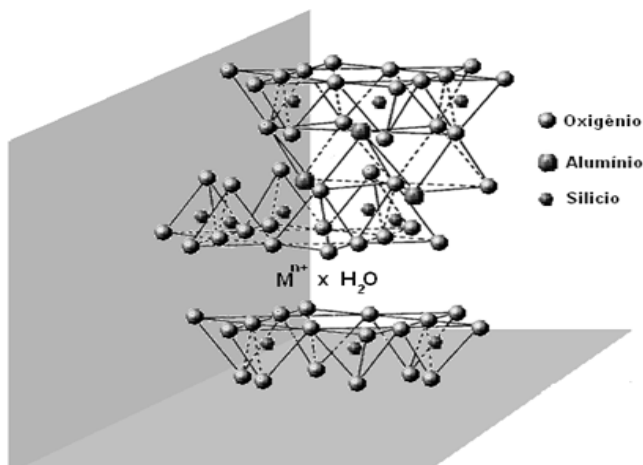


FIGURA 2. Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila tipo esmectita, 2:1 (Guerra et al., 2006).

A elevada área específica dos argilominerais facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o estado líquido. O segundo aspecto refere-se ao potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com as águas (exceto as de camada 1:1, que não são expansivas), que além de aumentar o volume interplanar basal, facilita as reações físico-químicas de troca iônica. Como consequência destas propriedades ocorre alterações nas propriedades de capacidade de troca catiônica e de hidratação (Guerra et al., 2009; Santos, 1992).

Classificação e propriedades das argilas

Grim (1962) diz que não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades e que geralmente os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila possuem:

A composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.

A composição mineralógica dos não-argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas.

Teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente.

Natureza e teor de componentes orgânicos.

Características texturais da argila, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silificação e outros.

Outras propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas aplicações, e segundo Moore & Reynolds (1997), são elas: tamanho das partículas, plasticidade, retração, refratariedade.

Alguns tipos de argilas

Santos (1975) apresenta em seu livro “Tecnologia de Argilas” um glossário dos tipos de argilas entre as quais se destacam:

Argila natural: É uma argila que foi extraída e limpa, e que pode ser utilizada em seu estado natural, sem a necessidade de adicionar outras substâncias.

Argila refratária: Argila que adquire este nome em função de sua qualidade de resistência ao calor.

Chulim ou argila da china: Argila primária, utilizada na fabricação de massas para porcelanas.

Argilas de bola (Ball-Clay): São argilas secundárias muito plásticas, de cor azulada ou negra, apresenta alto grau de contração tanto na secagem quanto na queima.

Argilas para grês: Argila de grão fino, plástica, sedimentária e refratária - que suporta altas temperaturas (Luz et al., 1988).

Argilas vermelhas: São plásticas com alto teor de ferro resistem a temperaturas de até 1100° C, porém fundem em uma temperatura maior e podem ser utilizadas com vidrados para grês. (Santos, 2007).

Bentonita: Argila vulcânica muito plástica contém mais sílica do que alumínio se origina das cinzas vulcânicas (Gomes, 1988).

Wang (2004) realizou estudos com as bentonitas de Boa Vista, origem continental, vulcano sedimentar, (derrames de lavas basálticas) que preencheram lagos e canais e escreveu que ao contrário das bentonitas americanas que são de bacias marítimas as argilas brasileiras são predominantemente cálcicas, sendo necessário transformá-las em sódicas (como algumas bentonitas americanas, argentinas e alemãs) empregando-se o carbonato de sódio.

Evolução das argilas e modificação de suas estruturas a fim de torná-las mais reativas

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (Gomes, 1988; Pinnavaia & Beall, 2001).

Nas ultimas décadas surgiram muitos estudos que objetivaram melhorar estruturalmente as argilas naturais como a atapugita, caulinita, e montmorilonita com o ancoramento de espécies que atuem dentro da estrutura como novos sítios reativos atribuindo a estes materiais, maior poder reativo e possibilitando que tal material seja aplicado para os mais diversos fins, como por exemplo: em processos de adsorção, catálise, em nanocompósitos, na produção de sensores e eletrodos, na utilização como bactericida no combate a patógenos. Os materiais lamelares naturais modificados despertam grande interesse no meio científico e tecnológico, estes materiais apresentam características físico-químicas que possibilitam sua utilização nos mais variados setores de atividades (Guerra et al., 2008).

Em 1955 foi criada uma nova classe de materiais porosos, as chamadas argilas pilarizadas. As pesquisas se intensificaram a partir de 1973 com a crise mundial do petróleo, criando materiais porosos que viriam a ser utilizados no craqueamento de petróleo (Guerra et al., 2006). Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornou-se de primeira necessidade, a atividade industrial teve crescente importância na sociedade contemporânea. A indústria costuma ser responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, como por exemplo, o acúmulo de matéria prima e insumos, que envolve sérios riscos desde o transporte até a disposição inadequada, no caso de indústrias químicas, cujos agentes poluentes podem ser metais pesados (Guerra et al., 2008).

Um dos grandes trunfos da ciência dos materiais foi tentar mimetizar em laboratório os fenômenos que acontecem na natureza. Para tanto, foram utilizados, em grande parte, os compostos extraídos do meio ambiente, ou em determinadas circunstâncias, os processos sintéticos são dirigidos para obter o mais próximo possível, os compostos desejados. Uma vez vencida esta etapa, o avanço do entendimento tem crescido de maneira bastante acentuada. Assim, os materiais naturais ou sintéticos podem viabilizar os mais variados processos químicos e/ou físicos, com enorme utilidade tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico (Pinnavaia & Beall, 2001). Em se tratando de compostos naturais, os filossilicatos despertam grande interesse neste campo de pesquisa. Em se tratando dos sintéticos as modificações químicas são também possíveis, destacando o processo de pilarização, como acontece com a magadeíta, montmorilonita, caulinita e mica, os quais são ainda bons trocadores catiônicos e excelentes suportes catalíticos em diversas reações (Guerra et al., 2009).

Surge a pilarização. O qual é um processo que consiste na troca iônica entre íons presentes nos espaços interlamelares (Na^+ e Ca^{++}) de uma esmectita com polihidroxicações, originando preliminarmente uma argila intercalada, ou seja, a esmectita com o polihidroxicação em sua estrutura na região interlamelar. Através da calcinação, em temperaturas variadas (geralmente

acima de 250 °C), assim é produzida a desidroxilação do íon intercalante resultando óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar. Esses pilares funcionam como sustentadores da estrutura esmectítica quando esta é submetida a altas temperaturas, além disto, é conferido ao sistema maior caráter ácido, devido aos grupos funcionais formados na parte externa dos pilares e da ligação pilar lamela que também produz sítios ácidos. É possível produzir argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos como de poli-hidroxicações de Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga. A primeira argila pilarizada foi obtida em laboratório há mais de cinco décadas, cujo método empregado derivou uma nova classe de materiais porosos que mais tarde passaram a ter uso como catalisadores heterogêneos e em processos físico e/ou quimissorção (Guerra et al., 2006).

Segundo Le Baron & Pinnavaia (2001), a primeira aplicação industrial, comercial espetacular de nanocompósitos, com minerais de argila como nanométricas foi o organomontmorillonite inovadoras nanocompósito nylon na década de 1990 da Toyota Central Research Laboratories.

A ciência de argilas (Clay Science) começou na década de 1940 em três domínios distintos: catálise, engenharia e colóide ciência. Em 1938, o Francês Houdry processo que levou à formação de olefinas leves passando por cortes de petróleo mais pesado catalisadores de argila e não por destilação fracionada, como foi utilizado até essa data. Devido à alta atividade e seletividade de zeolitas, a sua utilização como catalisadores desenvolvidos consideravelmente mais rápido do que o de argilas. No entanto, no ano de 1973 a crise do petróleo renovou o interesse em argilas e especialmente em argilas pilarizadas como catalisadores: os poros pequenos dimensão e à vida curta dos catalisadores de zeolita não permitir a sua utilização para rachar petróleo pesado (Jones & Hugres, 1996).

A evolução da ciência colóide fez uso extensivo de bentonitas na década de 1950. Em 1948, um problema com o metrô de Chicago levou engenheiros a olhar mais atentamente para as propriedades das argilas e observar suas propriedades microscópicas (Grim, 1962).

As tentativas de prever o macroscópico comportamento deste material macio levaram à necessidade de uma melhor compreensão do nano ou mesoscópica escalas nos campos específicos de aplicações de argilas eram populares entre os cientistas há apenas uma década ou dois. Na década de 1970, foram o microporosa (e mesmo mesoporosa) materiais que foram desenvolvidos por pilarização argilas. Na década de 1990, os cientistas tentaram obter novos materiais com propriedades específicas, na sequência do desenvolvimento da química de intercalação em materiais mesoporosos. Desde 2000, o surgimento de nanomateriais, nanopós, nanocompósitos, nanotecnologia, etc, prevaleceu apesar de estar em uso por muitos séculos, mesmo desconhecido como nos dias atuais (Souza, 2008).

A evolução das argilas tecnológicas está inserida diariamente nas indústrias, pesquisas e no dia-a-dia da humanidade, como por exemplo, com aplicação na produção de tintas, papéis, cosméticos, produtos farmacêuticos, utilizada para extrair substâncias para análise, e outras (Unuabonah et al., 2008).

Argilas e suas aplicações em processos de adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. A contribuição de Van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984; Frost et al., 2001).

A adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a disponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. O tratamento clássico de efluentes contendo metais envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes, sendo mais utilizado o de precipitação, que é inadequado no tratamento de grandes volumes de efluentes, devido à baixa eficiência e elevados custos. É mais recomendado o uso de recursos naturais sem tratamento prévio, como solos argilosos ferruginosos ricos em substâncias húmicas e, também, materiais naturais quimicamente modificados, como exemplos zeólitas naturais impregnadas com materiais magnéticos e argilas modificadas por processo de pilarização ou intercalação. Tais materiais se enquadram no grupo de materiais porosos, desenvolvidos pela engenharia de materiais, com ampla aplicação em catálise heterogênea e como adsorvente (Guerra et al., 2009). Com a evolução das pesquisas em busca de novos materiais que fossem utilizados como adsorventes, surgiram os materiais meso e microporosos, em particular as zeólitas ou peneiras moleculares, que atuam efetivamente com alto poder adsortivo, provocado por suas propriedades texturais que é recomendado (Gosset et al., 1986; Bhattacharyya & Gupta, 2006; Guerra et al., 2008). No decorrer do avanço das pesquisas surgiram às argilas pilarizadas com diversos polioxições, que produziram resultados satisfatórios em processos de adsorção. Vários metais pesados foram testados em meio líquido com adsorventes minerais quimicamente modificados, sendo que os resultados obtidos mostraram que as argilas pilarizadas são bastante eficientes em processos de adsorção. Diversos estudos comprovam a eficiência das argilas em processos adsortivos e catalíticos, sendo

que as argilas mais comumente empregadas em estudos de adsorção pertencem ao grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita (Luna & Schuchardt, 1999).

A argila caulim, cujo principal constituinte é o argilomineral caulinita é um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos. Diversos estudos mostraram que inúmeros argilominerais podem atuar com grande capacidade adsorviva em processos com espécies de amins como metil-, etil-, butilamina e metais pesados como Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, etc., apresentando opções de baixo custo, baixa toxicidade e fácil obtenção da superfície adsorvente para aplicação em área com graves problemas de contaminação (Caldarone, 1994)

A aplicação de esmectitas pilarizadas como adsorventes é sugerida, por estes materiais apresentarem pilares que mantêm separadas as camadas da estrutura da argila e propiciam que as dimensões de suas cavidades se tornem bem superiores às das zeólitas.

Guerra et al. (2006, 2007 e 2009) avaliou o uso de esmectita pilarizada na adsorção de Cu (II), Ni (II) e Co (II), sendo selecionada uma amostra de esmectita da região noroeste do estado do Pará, que foi submetida à pilarização mista com poliidroxicátions de zircônio e titânio. Este estudo objetivou investigar a eficiência desta matriz pilarizada, na adsorção destes metais e empregar os modelos de linearização de Langmuir, 1918; Freundlich, 1906 e Temkin para ajustar os dados experimentais aos modelos de isotermas e à termodinâmica do processo de interação na interface sólido/líquido (Frost et al., 1999; Guerra et al., 2009).

Guerra et al. (2008), estudou uma esmectita originária da Região Amazônica que apresentou bom desempenho quanto à recepção de íons intercalantes/pilarizantes em sua estrutura. O processo de pilarização conferiu à esmectita original melhoria substancial em suas propriedades físico-químicas, produzindo material poroso com características favoráveis para a utilização em processos de adsorção com diferentes íons em meio aquoso, caracterizando-se como material potencialmente aplicável no tratamento de efluentes. A afinidade prevaleceu na seguinte ordem para os metais estudados Cu > Co > Ni.

A teoria de Langmuir fundamenta-se no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes, considera a ocorrência da adsorção em uma superfície homogênea contendo um número finito de sítios adsorventes com limitação adsorviva, em uma monocamada. A afinidade iônica, independente da quantidade de material adsorvido, também considera que não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos (Langmuir, 1918).

O modelo de Freundlich considera a não uniformidade das superfícies reais, corresponde a uma distribuição exponencial dos efeitos térmicos da reação de adsorção, quando aplicados a materiais porosos adsorvendo em meio líquido, descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração, mas em processos de adsorção em concentrações de valores maiores, esta equação apresenta limitações. Admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios

ativos, que na verdade, constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (Freundlich, 1906).

A teoria de Temkin parte do princípio que não existe diferenciação na estabilidade dos centros de adsorção que, no caso das matrizes pilarizadas, se considera na região externa dos pilares e nas superfícies internas que foram expostas com a pilarização (Guerra et al., 2009).

E segundo Guerra et al. (2009) relata que o desvio médio relativo é fator determinante para a escolha do modelo de isoterma que melhor ajustará os dados experimentais, ou seja, o modelo é mais eficiente e adequado ao sistema quando apresentar um menor desvio médio relativo, demonstrando a espontaneidade do processo de adsorção.

Com isso o aumento da capacidade de adsorção das matrizes intercaladas no equilíbrio é atribuído à exposição das camadas internas, provocada pela presença do íon intercalante na estrutura do argilomineral, que também ocorre pela presença de acessórios com H^+ , H_3O^+ entre as lamelas, provenientes da hidratação do meio intercalante (Caldarone, 1994). É observado que a partir de determinado tempo a matriz atinge o equilíbrio do processo de adsorção, sugerindo que os sítios ácidos presentes em toda a sua estrutura, já estejam preenchidos com o ancoramento do adsorbato, tornando-os inertes ou pouco reativos (Coelho et al., 2007; Guerra et al., 2009).

CONCLUSÃO

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica como em outras áreas tecnológicas. Pode-se dizer que em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas.

Os minerais de argila são entre todos os enchimentos sólidos que podem ser utilizados para a obtenção nanocompósitos para o desenvolvimento de importantes materiais com propriedades específicas e uma maior aplicabilidade.

O processo de intercalação de argilas propicia um aumento da área específica e do volume de poros em relação ao material de partida. Diversos estudos comprovam a eficiência das argilas em processos adsorptivos e catalíticos, sendo que as mais comuns empregadas em estudos de adsorção são as do grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita.

AGRADECIMENTO

As instituições financiadoras CNPq e Capes e colaboradores para a elaboração do levantamento bibliográfico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PÉRA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p.261-268, 1985.

BATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. **Colloids and Surfaces**, v.277, p.191-200, 2006.

BIONDIV, J. C.; MOSER, D.; M. R. FAGUNDES, M. R.; NIEDZIELSKI, O.; LOPES, A.P.; BAHNIUK, J.; e SILVEIRA, L. S. Características físicas dos minérios de caulim das minas floresta, Cavalheiro, Turvo e Kowalski, em Campo Alegre (SC), e de Trigolândia (PR). **Cerâmica**. v.46, n.298, p.67-75. 2000.

CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture. **Concrete International**, v.16, n.11, p.37-40, 1994.

CALLISTER, J. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos. 2002. 589p.

COELHO, A.C.V.; SOUZA-SANTOS, P.; SOUZA-SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas- uma revisão. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Journal Physical Chemistry*, v.57, p.385-470, 1906.

FROST, R.L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J.T. The Modification of hydroxyl surfaces of formamide-intercalated kaolinites synthesized by controlled rate thermal analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.239, n.1, p.126-133, 2001.

GARDOLINSKI, J.E.; RAMOS, L. P.; SOUZA, G. P. and WYPYCH, F. Intercalation of benzamide into kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.221, p.284-290, 2000.

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1988.

GOSSET, T.; TRANCART, J.L.; THEVENOT, D.R. Batch metal removal by peat: Kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v.20, n.1, p.21-26, 1986.

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**. 2.edição. New York, McGraw-Hill, 596p, 1968.

GUERRA D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. **Cerâmica**, v.52, n.323, p.200-206, 2006.

GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLDI, C.; VIANA, R.R. Aplicação de Zr / Ti-PILC no processo de adsorção Cu (II), Ni (II) e Co (II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção. **Química Nova**, v.31, n.2, p.353-359, 2008.

GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C. and AIROLDI, C. Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.20, n.4, p.594-603, 2009.

JONES, T.G.J.; HUGHES, T.L. **Suspensions: fundamentals and applications in the petroleum industry**. American Chemical Society, 1996. Washington.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, p.1361-1403, 1918.

LAZARIN, A.M.; AIROLDI, C. Thermodynamics of the nickel and cobalt removal from aqueous solution by layered crystalline organofunctionalized barium phosphate. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, p.21-25, 2009.

LE BARON P.C., PINNAVAIA T.J., Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer. **Chemical Materials**, v.13, p.3760-3765, 2001.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104-109, 1999.

LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M.; RAMOS, L.T.S. **Boletim de Tecnologia Mineral**. Centro de Tecnologia Mineral-CETEM/MME, Brasília, n.42, 1988.

MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.; TRIGUEIRO, F.E. **Técnicas alternativas para a modificação do caulim**. Série rochas e minerais industriais 2003, n.8, 50p.

MOORE, D.M.R.C.; REYNOLDS, J.R. **X Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2 ed. Oxford University Press, Oxford. 396p, 1997.

PINNAVAIA T.J., BEALL G.W. **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley, 2000, 349p.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas**. Vol. 1 Fundamentos. São Paulo: Edgard Blucher, 1975, 340 p.

SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgar. Blucher, 3v. 1989-1992, 1089p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984, 464p.

STRAWN, D.G.; SPARKS, D.L. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer sphere lead adsorption complex on montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.216, p.257-269, 1999.

TEKIN, N.; KADINCI, E.; DEMIRBAS, Ö.; ALKAN, M.; KARA, A. Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.296, p.472-479, 2006.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p.397-409, 2008.

VALENZUELA-DÍAZ, F.R.; SANTOS, P.S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v.24, n.3, p.345-353, 2001.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite **Journal of Colloid and Science**, v.280, p.27-35, 2004.

