



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Mangoni, Ana Paula; Moura Dias, Patrícia; Leopoldo Constantino, Vera R.
A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação
Eclética Química, vol. 40, 2015, pp. 192-203
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42955129021>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação

Ana Paula Mangoni¹, Patrícia Moura Dias^{1,2}, Vera R. Leopoldo Constantino¹

Resumo: Neste artigo, serão apresentados, de maneira simplificada e introdutória, os sítios ativos presentes nas superfícies das argilas que as tornam tão versáteis. Esses sítios são responsáveis pelas interações entre as argilas e espécies orgânicas ou inorgânicas, e pelas transformações químicas de substratos que ocorrem na superfície, permitindo entender tanto processos naturais que ocorrem no meio ambiente quanto aqueles efetuados em escala industrial. Propõe-se que o presente texto possa auxiliar a ilustrar, em sala de aula, conceitos fundamentais (tipos de reações químicas, interações eletrostáticas e outras) a partir de processos em superfícies sólidas. O estudo da correlação entre os sítios ativos das argilas e suas propriedades é um tema rico para ser explorado nas disciplinas de Química.

Palavras-chave: argilas, argilominerais, interações químicas, interações com superfícies, superfícies sólidas

Abstract: This article presents in a simplified and introductory way, the active sites present on the surfaces of clays that make them so versatile. These sites are responsible for interactions between the clay and organic or inorganic species, and the chemical transformations of substrates that occur on the surface, allowing to understand either natural processes in the environment or those performed on an industrial scale. It is proposed that this text can illustrate, in the classroom, fundamental concepts (types of chemical reactions, electrostatic interactions and other ones) from processes on solid surfaces. The correlation between the active sites of clays and their properties is a rich topic to be explored in chemistry disciplines.

Keywords: clays, clay minerals, chemical interactions, surface interactions, solid surfaces

¹ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05508-000, São Paulo (SP), Brasil

² Fundacentro – Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho, Rua Capote Valente 710, CEP 05409-002, São Paulo (SP), Brasil

INTRODUÇÃO

As argilas fazem parte da história das civilizações e possuem papel importante nas sociedades atuais como recurso mineral de extensa aplicação tecnológica. No setor industrial, os usos das argilas abrangem a manufatura de materiais de construção (tijolos, telhas, cimento etc.), de cerâmica artística, de catalisadores e adsorventes, a carga e cobertura na fabricação de papel, a formulação de produtos farmacêuticos e cosméticos, fluido para perfuração de petróleo, carga ou enchimento de plásticos e borrachas e a remoção de poluentes da água, entre tantos outros [^{i, ii, iii}]. As argilas também participam de importantes processos no meio ambiente, com destaque para aqueles que ocorrem nos solos permitindo, por exemplo, a retenção de nutrientes para as plantas. Assim, o conhecimento de aspectos básicos relacionados às argilas é do interesse de várias áreas como Física, Química, Biologia, Engenharia, Agronomia, Fármacia e Medicina. Além da abundância natural desses minerais, que possuem análogos sintéticos preparados em laboratório, outros fatores que contribuem para sua diversificada aplicação envolvem as propriedades físico-químicas ímpares de suas superfícies.

O presente artigo se propõe a apresentar de maneira simplificada e introdutória os sítios ativos presentes nas superfícies das argilas que as tornam tão versáteis. A literatura tem feito uso do termo “sítios

ativos” em analogia às enzimas, que promovem variadas reações e processos no meio biológico [^{iv}]. Propõe-se que o presente texto possa auxiliar a ilustrar, em sala de aula, reações ácido-base, de complexação, de funcionalização e interações eletrostáticas e outras de natureza mais fraca, como íon-dipolo, em superfícies. Como será observado adiante, o estudo da correlação entre os sítios ativos das argilas e suas propriedades é um tema rico para ser explorado nas disciplinas de Química.

Argila e argilominerais

Argila é definida como um material natural, constituído de minerais com granulação fina, e que apresenta plasticidade ao ser umedecida com quantidades apropriadas de água e que endurece quando é seca ou calcinada [^v]. Os argilominerais são os principais constituintes das argilas, que possuem em sua composição outros minerais como quartzo e matéria orgânica.

O termo argilomineral é usado para designar os silicatos hidratados de alumínio ou magnésio que, por apresentarem estrutura lamelar, perfazem a classe dos filossilicatos (do grego *phyllos*: folhas) [ⁱ]. Os argilominerais apresentam lamelas formadas por folhas de tetraedros e octaedros de silício e alumínio (ou magnésio), respectivamente, como mostra a Figura 1. Os vértices dos tetraedros e octaedros estão ocupados por átomos de oxigênio e/ou hidroxilos.

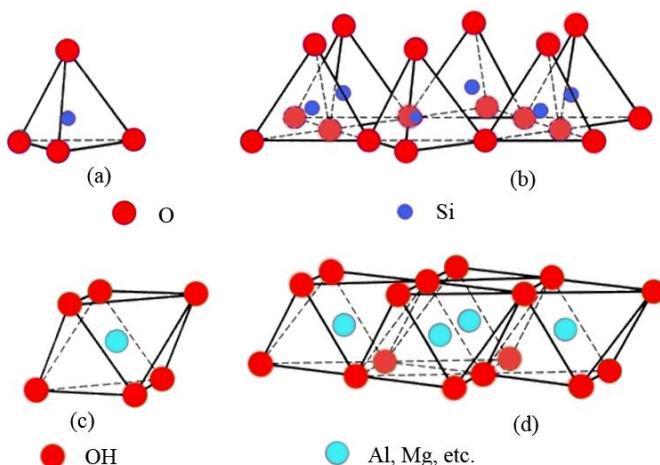


Figura 1. Representação de um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ (a) que, ao compartilhar vértices com outros tetraedros, forma uma folha tetraédrica (b), e de um octaedro $[\text{M}(\text{OH})_6]$ (c) que, ao compartilhar arestas com outros octaedros, forma uma folha octaédrica (d).

Nas folhas formadas por unidades tetraédricas, as unidades $[SiO_4]$ formam anéis hexagonais, pelo compartilhamento, com os tetraedros vizinhos, de três dos quatro átomos de oxigênio. Essa estrutura bidimensionalmente organizada é denominada de *folha siloxano* ou *folha tetraédrica* (*T*), que se liga a uma (ou duas) folha formada por octaedros, denominada *folha octaédrica* (*O*), através do compartilhamento dos átomos de oxigênio ^{vi vii}. Se a lamela é formada por uma folha octaédrica e somente uma folha tetraédrica, o argilomineral é classificado como do tipo 1:1 ou T:*O* (como a caulinita, por exemplo). Já aquele que apresenta uma folha octaédrica sanduíchada entre duas folhas tetraédricas é classificado como argilomineral do tipo 2:1 ou T:*O*:T (como o talco, por exemplo).

As lamelas podem ser eletricamente neutras ou apresentarem uma carga negativa, que tem sua origem

na substituição parcial dos elementos nos centros tetraédricos e/ou octaédricos por outros de raio semelhante e menor estado de oxidação. Assim, o silício geralmente é substituído por alumínio na folha tetraédrica enquanto o alumínio é substituído por magnésio na folha octaédrica. A substituição é chamada de isomórfica porque os elementos possuem valores de raios próximos, não causando grandes distorções na estrutura do material. A carga negativa das lamelas é neutralizada pela intercalação de íons positivos no espaço interlamelar, como representado na Figura 2 (esquerda). As lamelas se sobrepõem em um arranjo face a face, formando agregados denominados tactoides, como mostra a Figura 2 (direita), e definindo uma superfície externa, que compreende o plano basal e as bordas ou arestas, e uma superfície interna, que é a junção da lamela e do espaço interlamelar [v].

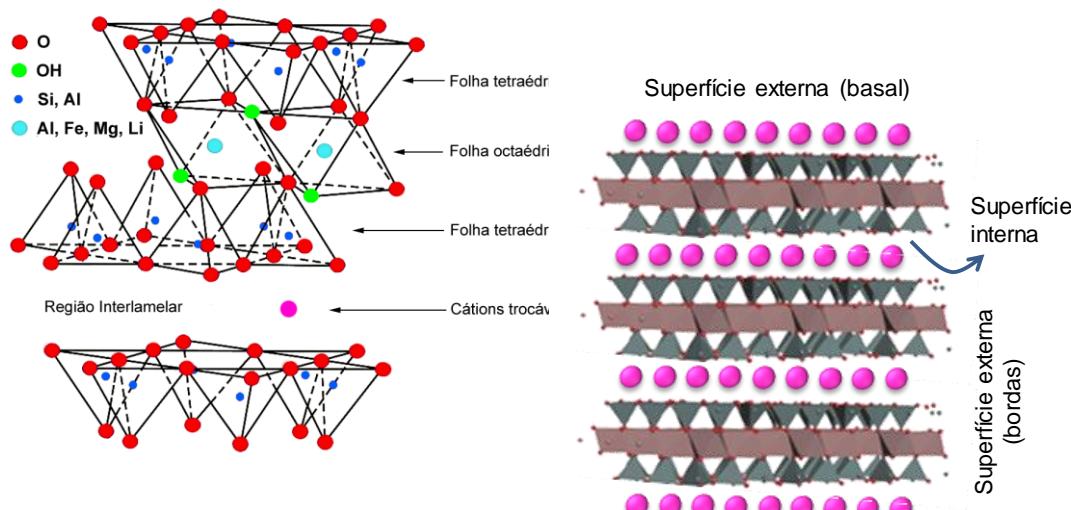


Figura 2. Esquerda: Argilominerais com lamelas do tipo 2:1 ou T:*O*:T e que apresentam carga elétrica. Direita: arranjo de lamelas sobrepostas e intercaladas com cátions.

Do ponto de vista mineralógico, os argilominerais do tipo 2:1 que apresentam carga elétrica entre aproximadamente -0,2 e -0,6 por fórmula unitária são denominados *esmectitas* [v]. Essa classe de minerais, muito comum em solos e sedimentos, apresenta grande importância tecnológica em razão de suas propriedades: alta área superficial específica, alto grau de intumescimento em água (argilomineral expansível) e capacidade de sofrer reações de troca catiônica. Portanto, as superfícies

internas das esmectitas são mais acessíveis ao ambiente fora da partícula ou tactóide, ampliando o número de sítios de interação em relação às demais classes de argilominerais. Para maior simplificação, no decorrer do texto, os argilominerais serão denominados “argilas”, mas vale lembrar mais uma vez que não são sinônimos.

As propriedades da superfície das argilas são dependentes de vários fatores, como composição química, natureza dos átomos da superfície, tipo dos

sítios de interações, natureza dos cátions trocáveis, entre outros [vii], que influenciam significativamente na interação que o mineral estabelece com íons inorgânicos ou moléculas orgânicas, levando à formação de compostos e/ou materiais com diferentes propriedades. O estudo dos sítios de interação das argilas é de grande importância para se entender a reatividade de moléculas orgânicas com esses minerais, por exemplo, no meio ambiente e em processos catalíticos industriais [iv].

De acordo com a literatura [iv,vii], os sítios ativos predominantes nas argilas podem ser classificados como: a) superfície neutra de siloxano; b) superfície carregada de siloxano; c) cátions metálicos trocáveis e cátions estruturais; d) moléculas de água ao redor do cátion trocável; e) sítios hidrofóbicos; f) sítios nas bordas ou arestas das lamelas com exposição dos grupos silanol e aluminol. A natureza de cada sítio será abordada a seguir.

Sítios de interação

A) Superfície neutra de siloxano

A superfície de siloxano, anteriormente já descrita como a folha formada pelos tetraedros $[\text{SiO}_4]$

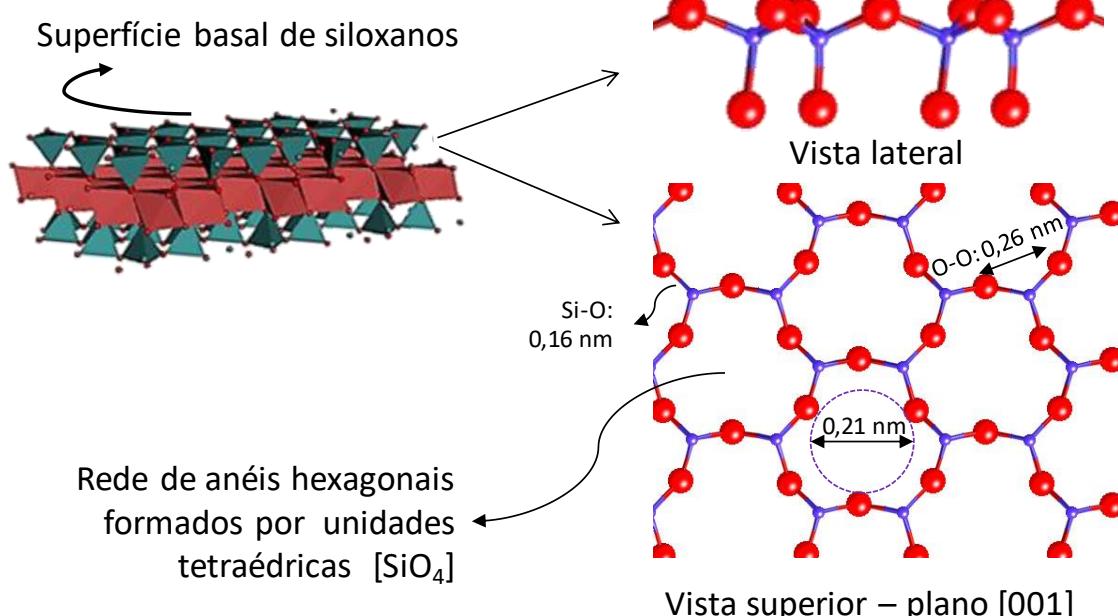


Figura 3. Sítios ativos dos argilominerais 2:1: superfície neutra de siloxano.

B) Superfície carregada de siloxano

Conforme mencionado anteriormente, tanto nas folhas tetraédricas como nas folhas octaédricas das

argilas, os elementos podem ser substituídos por outro de tamanho semelhante e menor estado de oxidação (substituição isomórfica), não alterando a estrutura

das folhas, mas conferindo carga elétrica negativa permanente à superfície. Essas substituições ocorrem devido à presença de íons favoráveis à troca no ambiente geoquímico durante a formação das argilas. Os fatores que determinam se a substituição será nos tetraedros ou octaedros são o tamanho do íon, a carga elétrica e a identidade química [vi]. A substituição isomórfica gera cargas negativas nas lamelas, que são compensadas por cátions na região interlamelar.

As forças eletrostáticas, que obedecem à lei de Coulomb, são aquelas que agem sobre as espécies catiônicas próximas às lamelas aniônicas. Essa força surge das interações entre partículas carregadas e é diretamente proporcional às cargas positivas e negativas ($Z^+Z^-e^2$) e inversamente proporcional à distância (d) entre elas [x]. As espécies próximas às lamelas eletricamente carregadas também podem interagir através de forças atrativas do tipo íon-dipolo e íon-dipolo induzido. Essas forças são ambas mais fracas que as forças eletrostáticas pois a energia potencial de uma interação íon-dipolo é proporcional à carga elétrica do íon e ao momento de dipolo (μ) da espécie na superfície, e inversamente proporcional à distância ao quadrado. Já a energia potencial de uma interação íon-dipolo induzido é proporcional à carga elétrica do íon e à polarizabilidade (α) da espécie na superfície da argila, e inversamente proporcional à distância elevada à quarta potência.

A substituição do silício por alumínio aumenta a reatividade da superfície. Quanto maior for o grau de substituição, maior o caráter básico de Lewis da camada de siloxano e maior a probabilidade de moléculas orgânicas polares estabelecerem ligações de hidrogênio diretamente com a superfície da argila [ix]. Quando o silício é substituído pelo alumínio na folha tetraédrica das argilas, ocorrem pequenas distorções locais devido à diferença no comprimento das ligações entre o Si-O (0,162 nm) e o Al-O (0,177 nm) [iv,vii]. Considerando a eletronegatividade de Pauling dos átomos que compõem os tetraedros que formam a folha tetraédrica (uma vez que o caráter iônico de uma ligação é proporcional à diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação), a carga sobre o oxigênio é maior quando ele está ligado ao alumínio do que quando está ligado ao átomo de silício pois a diferença de eletronegatividade é maior entre os átomos em uma ligação Al-O do que em uma ligação Si-O.

Quando a substituição isomórfica ocorre na folha octaédrica, o caráter de base de Lewis da superfície é reforçado pois a carga está deslocalizada sobre dez átomos de oxigênio basais; ou seja, a carga negativa fica, dessa forma, mais deslocalizada. Já a substituição isomórfica que ocorre nos tetraedros provoca uma distribuição de carga mais localizada pois ocorre sobre três oxigênios basais, conforme ilustra a Figura 4.

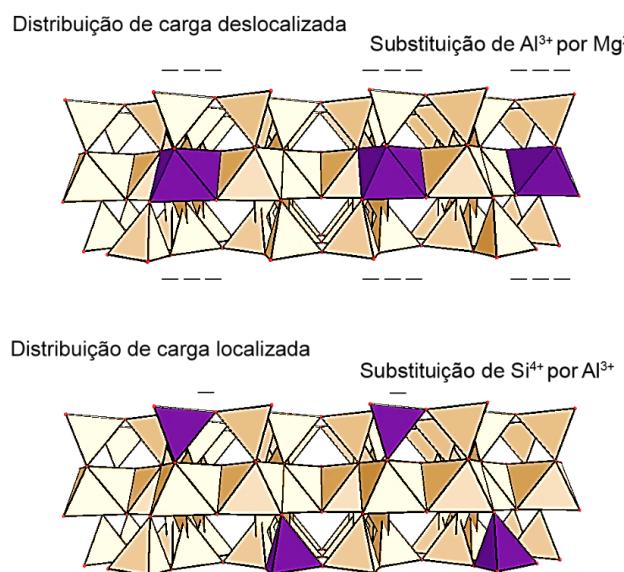


Figura 4. Cargas deslocalizadas e localizadas na superfície de argilominerais 2:1. (Adaptada de [iv]).

C) Cátions metálicos trocáveis e cátions estruturais

Os cátions metálicos alojados no espaço interlamelar podem atuar como ácidos de Lewis e se ligarem a espécies básicas como a amônia e a piridina (Figura 5). Os sítios metálicos estruturais são os cátions do interior dos tetraedros e octaedros. A interação de moléculas com caráter de base de Lewis com esses sítios, que se comportam como ácidos de

Lewis, pode ocorrer para completar a esfera de coordenação dos metais que se encontram nas bordas ou arestas dos tactóides, conforme pode ser observado na Figura 5. A natureza do cátion e o teor de água influenciam significativamente na acidez de Lewis da superfície das argilas, tanto para os cátions metálicos trocáveis como para os cátions estruturais [iv].

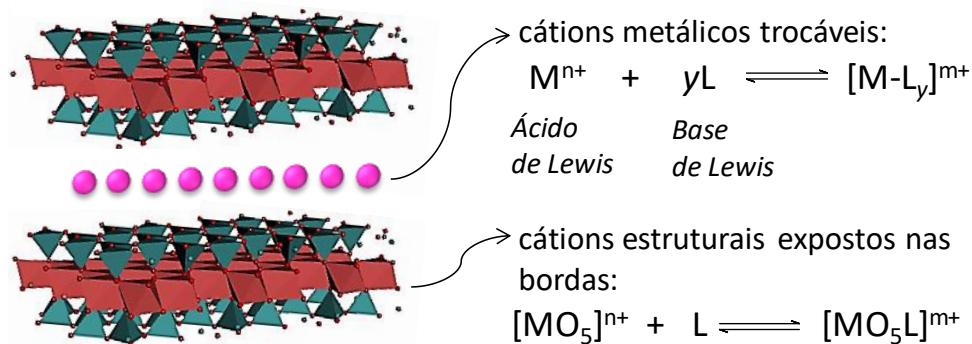


Figura 5. Sítios ativos dos argilominerais: cátions metálicos trocáveis e cátions estruturais expostos contendo esfera de coordenação insaturada.

D) Moléculas de água ao redor do cátion trocável

Nas argilas, há dois ambientes distintos de sorção de água: (i) moléculas de água coordenadas diretamente ao cátion metálico trocável e (ii) moléculas de água presentes nos poros interpartículas, nos espaços interlamelares entre os cátions metálicos trocáveis ou nos sítios polares na superfície externa [iv]. O sítio ativo a ser apresentado está relacionado à polarização das moléculas de água ao redor do cátion trocável ou de cátion na borda da lamela que apresenta moléculas de água coordenadas. Como demonstrado na Figura 6, nesses dois ambientes químicos as moléculas de água são fontes

de acidez de Brönsted, pois elas podem doar íons H^+ . Para uma mesma argila, a acidez de Brönsted decorrente da superfície depende da natureza do cátion metálico trocável (quanto maior a razão carga/raio desse íon metálico, maior o caráter ácido de Brönsted da argila), e da quantidade de água presente (quanto menor o grau de hidratação da argila, maior a sua acidez). Essa acidez pode ser bastante elevada, proporcionando às argilas um papel muito importante em reações orgânicas catalisadas por ácidos. A acidez decorrente das bordas também é altamente dependente da natureza química do átomo exposto.

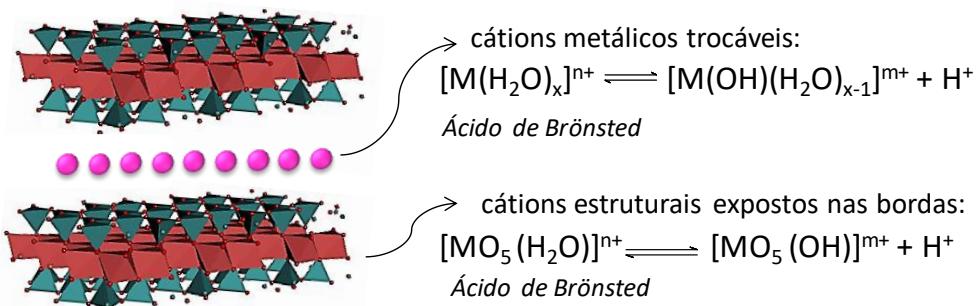


Figura 6. Sítios ativos dos argilominerais: moléculas de água polarizadas ao redor de cátions trocáveis e cátions nas arestas.

Os cátions presentes na região interlamelar também influenciam no grau de intumescimento das argilas, promovendo, em maior ou menor grau, o processo de inchamento osmótico. Como as argilas não possuem restrições espaciais na direção do empilhamento das lamelas, a entrada de moléculas de água na região interlamelar provoca o aumento do volume do material. Em suspensões diluídas de argila em água, o processo de hidratação de cátions (como Na^+ e Li^+) e das superfícies aniônicas internas das argilas pode provocar a separação das lamelas (processo denominado *esfoliação*) [v] e a formação de uma dispersão de partículas coloidais anisotrópicas. Quando esfoliada, a área superficial das esmectitas pode apresentar valores entre 740-790 m^2/g [xi]. Como a espessura das lamelas é da ordem de 1 nm, tais dispersões possuem interesse na área da nanociência e nanotecnologia.

E) Sítios hidrofóbicos

Os sítios hidrofóbicos surgem quando os cátions inorgânicos das argilas são trocados por cátions orgânicos, como ilustrado na Figura 7, gerando as chamadas *argilas organofílicas*, que são hidrofóbicas [iii]. Um dos cátions mais empregados para a produção dessas argilas é o íon quaternário de amônio de cadeia longa. Esses sítios são responsáveis pela sorção de moléculas orgânicas. As propriedades coloidais e de adsorção de moléculas orgânicas são dependentes da composição química e das dimensões dos cátions orgânicos. As argilas organofílicas podem

ser consideradas “solventes” eficientes de compostos orgânicos. Elas podem também agir como pilares moleculares, permitindo a adsorção seletiva de solutos orgânicos, devido à não saturação da lamela com o cátion orgânico e, consequentemente, à criação de poros. A reação de troca catiônica empregando cátions orgânicos é a mais utilizada para modificar a superfície das argilas, tornando-as hidrofóbicas. Os materiais gerados encontram aplicação na produção de compósitos com polímeros orgânicos de baixa polaridade.

Outra estratégia para tornar as argilas hidrofóbicas consiste em realizar a organofuncionalização das bordas ou arestas através da *reação de sililação* [xii]. Nesse processo, ocorre a reação dos grupos silanóis (ou aluminóis) expostos nas superfícies com alcoxissilanos de cadeias longas como octadeciltrimetoxsilano, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, ou alcoxissilanos contendo grupos funcionais especiais (como $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) capazes de reagir subsequentemente com espécies orgânicas poliméricas (Figura 7). A reação de funcionalização das bordas das argilas leva à formação de ligação covalente entre a argila e a espécie orgânica. É possível ainda preparar argilas organofílicas pelo processo sol-gel, empregando uma fonte ou reagente de silício de composição $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ (R' é um grupo alquil substituído ou não) de modo a permitir que uma das ligações dos tetraedros da folha de siloxano seja entre o silício e o carbono (unidades $[\text{SiO}_3\text{R}']$), como mostra a figura 7 [xiii].

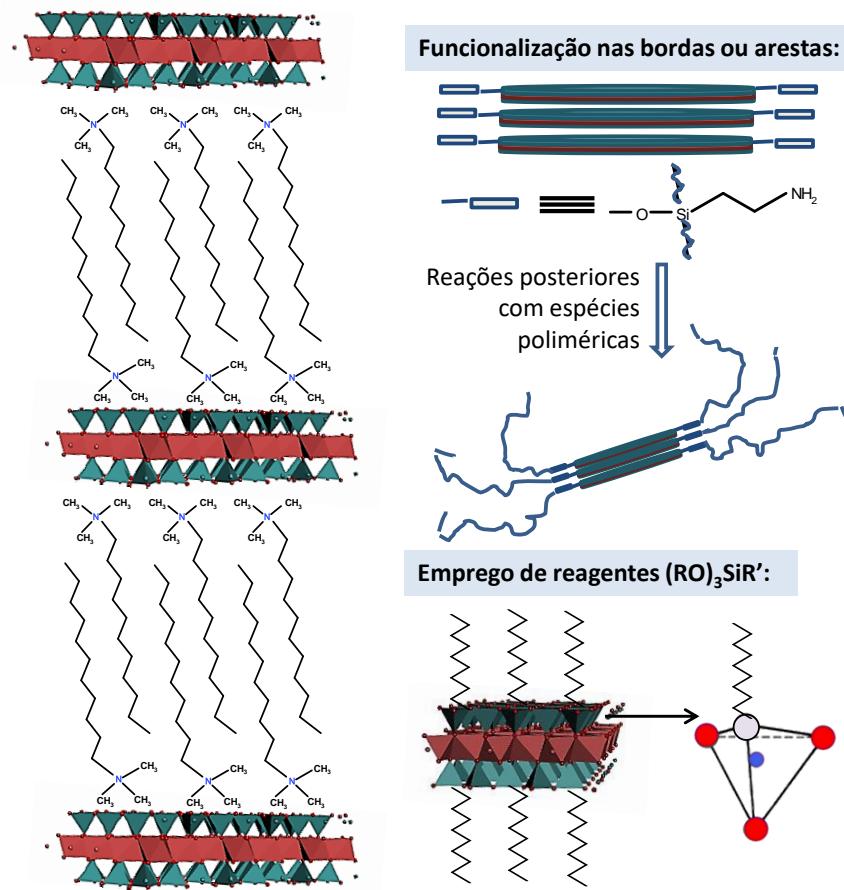


Figura 7. Sítios ativos dos argilominerais: sítios hidrofóbicos. Esquerda: intercalação por troca iônica de cátions orgânicos de cadeias longas como cetiltrimetilamônio. Direita: funcionalização com agente sililante.

F) Sítios nas bordas ou arestas das lamelas com exposição dos grupos silanol e aluminol

O sexto sítio ativo considerado nesse texto é um dos mais abundantes e reativos em partículas que compõem o solo. Os elementos das bordas com a esfera de coordenação insaturada em razão da descontinuação do cristal (quebra de ligações Si-O-Si e Al-O-Al) irão reagir com a água completando a sua esfera de coordenação e formando os grupos -OH. Os sítios silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) estão

localizados nas bordas das lamelas como ilustrado na Figura 8 [iv,vii,ix]. Esses sítios podem adsorver moléculas acumuladas nas interfaces através de ligações de hidrogênio. Pode haver a dissociação ou associação do íon H^+ nesses grupos hidroxilados, gerando carga negativa e positiva, respectivamente, nas arestas; a geração de carga é dependente do valor do pH do meio.

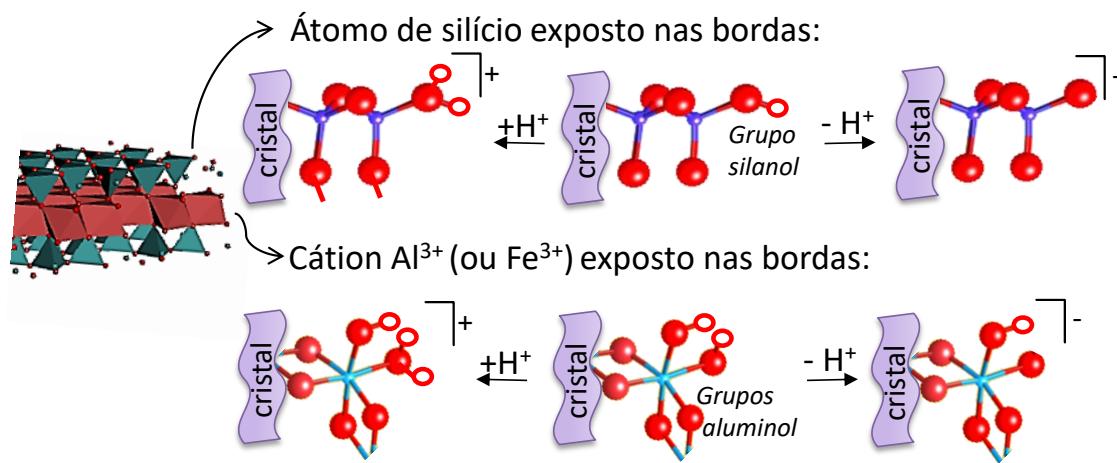


Figura 8. Sítios ativos dos argilominerais: sítios nas arestas ou bordas.

Estudo recente trata do emprego de dinâmica molecular de primeiros princípios (*first principles molecular dynamics* – FPMD) para calcular as constantes ácidas dos grupos presentes nas arestas do plano (010) de uma esmectita (montmorilonita) de composição $\text{Li}_{0,5}[\text{Al}_{3,5}\text{Mg}_{0,5}][\text{Si}_8]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ [xiv]. Os resultados de modelagem foram comparados com os valores de pKa obtidos experimentalmente através de técnicas como a titulação potenciométrica. Contudo, os ensaios experimentais não permitem avaliar os valores dos pKs dos grupos individuais presentes nas

arestas dos cristais das argilas (e os valores reportados variam de um trabalho para outro utilizando a mesma argila). De um modo geral, observa-se que as argilas montmorilonita SWy-1 e SWy-2 (procedentes da coleção da Clay Minerals Society) sofrem processos de desprotonação no intervalo de pH entre 5,5 e 8,3, segundo as reações mostradas na Figura 9. Os resultados de valores de pKa obtidos através de cálculos teóricos estão em boa concordância com os resultados experimentais.

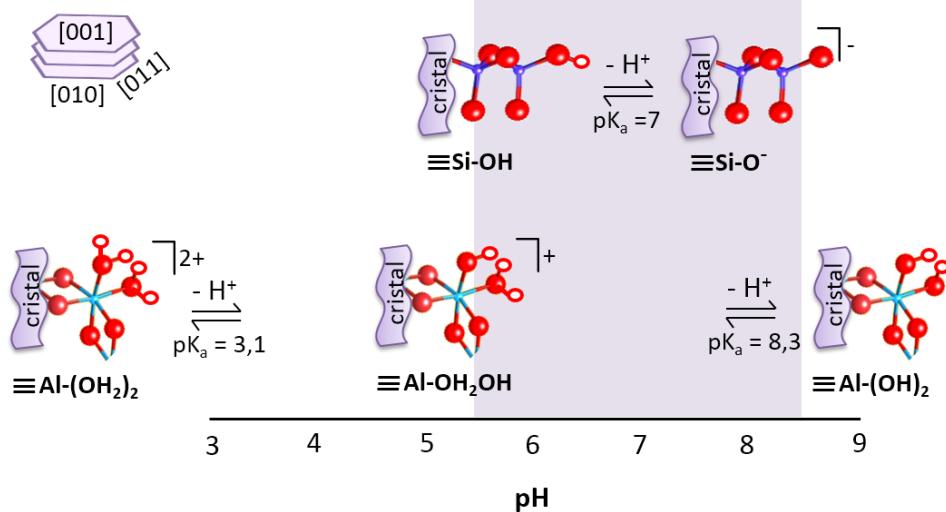


Figura 9. Acidez dos sítios das arestas ou bordas de esmectitas (\equiv representa a aresta do cristal).

Na faixa usual de pH empregada nos trabalhos com argila em laboratório (isto é, entre 3 e 9), os grupos nas arestas se encontram preponderantemente nas formas $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ e $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2\text{OH}$ (\equiv representa a aresta do cristal). A forma silanol

protonado (isto é, $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$) só ocorre em meio altamente ácido (valores de pKa experimentais entre -8 e -4) [xiv]. Os cálculos teóricos revelaram que as propriedades ácido-base do grupo silanol mudam quando ligado a um octaedro de magnésio. Nesse

caso, a presença do íon Mg^{2+} diminui a acidez do grupo silanol, de modo que o valor do pK_a aumenta para 10,8.

Cabe ressaltar que medidas exatas de constantes ácidas de argilas são difíceis de serem determinadas porque outras reações podem ocorrer além da protonação/desprotonação dos grupos silanol e aluminol. Por exemplo, em valores de pH inferiores a 4 e superiores a 11, observa-se a solubilização do alumínio enquanto em pH superior a 9-10, os tetraedros de silício começam a solubilizar gerando íons silicato em solução [xv]. À medida que o valor do pH diminui, o próton começa a competir com o cátion na região interlamelar, promovendo reação de troca iônica.

A carga elétrica superficial das argilas é de fundamental importância nos processos de troca iônica, adsorção e estabilização coloidal, entre outros [xv]. A carga elétrica nas argilas esmectitas tem duas origens: (i) na substituição isomórfica nas folhas que compõem as lamelas (cargas estruturais, que independem do meio no qual a argila se encontra) e (ii) nos grupos (ligantes oxo e/ou hidróxido ligados a Si, Al, Mg etc.) expostos nas arestas das lamelas (cargas que dependem do meio no qual a argila se encontra). A adsorção de ácidos orgânicos e oxoâions como fosfato nas arestas das argilas é devida à carga positiva das arestas desenvolvidas em meios de baixo valor de pH. À medida que o pH aumenta, as bordas se tornam neutras e, posteriormente, negativas.

Em virtude da morfologia bidimensional das partículas das argilas, 90-95% da carga total é devida às cargas estruturais e somente 5-10%, às cargas das arestas. À medida em que o tamanho da partícula de argila diminui, os sítios das bordas passam a ter maior

contribuição na reatividade desses materiais. Os métodos eletrocinéticos permitem obter informações sobre a carga elétrica superficial das argilas esmectitas no intervalo de pH igual a 2-12 revelam valores de potencial negativo (-30 a -50 mV) e a ausência de um ponto isoelétrico (valor do pH no qual o potencial Zeta é zero). Logo, a carga elétrica das partículas de argila é dominada pela carga elétrica estrutural.

CONCLUSÕES

A versatilidade em termos de aplicações das argilas está relacionada com sua rica e complexa química superficial, que envolve reações nos sítios ativos (como complexação e ácido-base de Brönsnted) e o estabelecimento de interações fortes (iônicas e covalentes) ou fracas como as ligações de hidrogênio. Vários exemplos podem ser explorados para ilustrar os processos abordados: adsorção de pesticidas ou liberação de nutrientes inorgânicos no solo, intercalação de fármacos visando a estabilização química e/ou a liberação modificada de substâncias bioativas, absorção de impurezas por máscaras cosméticas faciais, compatibilização de cargas inorgânicas com plásticos e borrachas através do uso das argilas organofílicas, modelagem de peças cerâmicas, remediação ambiental por imobilização de metais pesados ou radioisótopos no meio ambiente, entre tantos outros.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Dr. Ricardo A. A. de Couto (IQ-USP) pelo auxílio na elaboração das estruturas dos argilominerais.

REFERÊNCIAS

- [1] P. de S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2a. edição , Volume 1, 1989, capítulo 1.
- [2] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, Quim. Nova 30(1) (2007) 146.
- [3] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, Quim. Nova 30(5) (2007) 1282.

- [4] C. T. Johnston. Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach. In: Organic Pollutants in the environment, B. L Sawhney (ed.), The Clay Minerals Society, Boulder. CMS Workshop Lectures, vol. 8, 1996, 2–44.
- [5] http://www.clays.org/Clay_Glossary.htm, acessada em Setembro de 2016.
- [6] C. J. B. Mott, Catal. Today 2 (1988)199.
- [7] R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: Handbook of Clay Science, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (eds), Elsevier Ltd., Amsterdam, 2006, 87–113.
- [8] J. D. Lee, Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 5 ed., 2003.
- [9] S. Yariv, K. H. Michaelian, Structure and Surface Acidity of Clay Minerals. In: Organo-Clay Complexes and Interactions, S. Yariv, H. Cross (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, chap. 1.
- [10] J. E Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins College Publishers, New York, 4 ed., 1993, chap. 8.
- [11] N. Güven, Molecular aspects of Clay-Water interactions. In: Clay-water interface and its rheological implications, N. Güven, R.M. Pollastro (eds.), The Clay Minerals Society, Boulder. CMS Workshop Lectures, vol. 4, 1992, 1-79.
- [12] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S. Yang, Appl. Clay Sci. 71 (2013) 15.
- [13] M. Jaber, J. Miehé-Brendle, Microporous Mesoporous Mater. 107 (2008) 121.
- [14] X. Liu, X. Lu, M. Sprik, J. Cheng, E. J. Meijer, R. Wang, Geochim. Cosmochim. Acta 117 (2013) 180.
- [15] M. Duc, F. Gaboriaud, F. Thomas, J. Coll. Interface Sci. 289 (2005) 139.

[ⁱ] P. de S. Santos, Ciência e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2a. edição , Volume 1, 1989, capítulo 1.

[ⁱⁱ] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, Quim. Nova 30(1) (2007) 146.

[ⁱⁱⁱ] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, Quim. Nova 30(5) (2007) 1282.

[^{iv}] C. T. Johnston. Sorption of organic compounds on clay minerals: A surface functional group approach. In: Organic Pollutants in the environment, B. L Sawhney (ed.), The Clay Minerals Society, Boulder. CMS Workshop Lectures, vol. 8, 1996, 2–44.

[^v] http://www.clays.org/Clay_Glossary.htm, acessada em Setembro de 2016.

[^{vi}] C. J. B. Mott, Catal. Today 2 (1988)199.

[^{vii}] R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: Handbook of Clay Science, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (eds), Elsevier Ltd., Amsterdam, 2006, 87–113.

-
- [^{viii}] J. D. Lee, Química inorgânica não tão concisa, Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 5 ed., 2003.
- [^{ix}] S. Yariv, K. H. Michaelian, Structure and Surface Acidity of Clay Minerals. In: Organo-Clay Complexes and Interactions, S. Yariv, H. Cross (eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, chap. 1.
- [^x] J. E Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins College Publishers, New York, 4 ed., 1993, chap. 8.
- [^{xi}] N. Güven, Molecular aspects of Clay-Water interactions. In: Clay-water interface and its rheological implications, N. Güven, R.M. Pollastro (eds.), The Clay Minerals Society, Boulder. CMS Workshop Lectures, vol. 4, 1992, 1-79.
- [^{xii}] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S. Yang, Appl. Clay Sci. 71 (2013) 15.
- [^{xiii}] M. Jaber, J. Miehé-Brendle, Microporous Mesoporous Mater. 107 (2008) 121.
- [^{xiv}] X. Liu, X. Lu, M. Sprik, J. Cheng, E. J. Meijer, R. Wang, Geochim. Cosmochim. Acta 117 (2013) 180.
- [^{xv}] M. Duc, F. Gaboriaud, F. Thomas, J. Coll. Interface Sci. 289 (2005) 139.