

CAULINITA: ESTRUTURA CRISTALINA, TÉCNICAS FÍSICAS DE ESTUDO E ADSORÇÃO¹

Marcondes Silva e Silva² e Genilson Pereira Santana³

Resumo

A caulinita, cuja estrutura foi proposta por Linus Pauling (1930), é um argilomineral do tipo 1:1 dioctaedral, abundantemente encontrado nos sedimentos de fundo e solos da Terra. Produto da transformação de minerais primários e secundários, por exemplo, feldspatos e argilominerais do tipo 2:1, esse argilomineral possui baixa capacidade de troca iônica. Essa característica é motivo de diversas publicações, em que a estrutura cristalina tem sido discutida amplamente na literatura. Destacam-se nesses trabalhos as técnicas analíticas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), medidas térmicas entre outras. A sua capacidade de adsorção é também bastante discutida como forma de compreender o papel da caulinita nos ambientes aquáticos e terrestres. Nesta revisão foram abordados os seguintes temas: estrutura cristalina da caulinita, técnicas físicas: DRX e seus índices de cristalinidade (Hinckley, Stoch, Lietard, Amigó, etc.), análises térmicas (TG, DTG e DTA), FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer e a capacidade de adsorção (Lagergren e Freundlich).

Palavras-Chave: Argilomineral, DRX, FTIR, Espectroscopia Mössbauer, medidas térmicas.

Abstract

The kaolinite whose structure was proposed by Linus Pauling (1930) is a 1:1 clay mineral type dioctaedral, abundantly found in bottom sediments and soils of the earth. Product of the transformation of primary and secondary minerals, such as feldspars and the 2:1 clay, this clay mineral has low ion exchange capacity. Reason various publications, the crystal structure has been discussed in several studies reported in the literature. Stand out in this work analytical the following technique: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), thermal and other measures. The adsorption capacity is also extensively studied as a way to understand the role of kaolinite in aquatic and terrestrial environments. In this review the following topics were discussed crystal structure of kaolinite, physical techniques: XRD and their crystallinity index (Hinckley, Stoch, Liétard, friend, etc.), Thermal analysis (TG, DTG and DTA), FT-IR, scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy, and adsorption capacity (Lagergren and Freundlich).

Key-words: Clay mineral, XRD, FTIR, Mössbauer Spectroscopy, Thermal measurement

¹ Parte do trabalho de tese do primeiro autor realizado no programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas

² Doutor em Química área de concentração Química Analítica pelo programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas

³ Professor Associado do Departamento de Química ICE da Universidade Federal do Amazonas – Departamento de Química - ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas. gsantana@ufam.edu.br

1. Introdução

As “argilas” são, em sua maioria, misturas de minerais aluminossilicatados hidratados que formam a fração argila (<2 µm) e encontrados em solos e sedimentos de fundo de igarapés, rios, lagos, mares e oceanos. Quimicamente, os aluminossilicatos hidratados são mais conhecidos como argilominerais, podendo conter também impurezas em sua estrutura cristalina como calcita, dolomita, quartzo, pirita, matéria orgânica, entre outras (SPARKS, 2003).

Os argilominerais contêm em sua superfície íons trocáveis que desempenham papel importante no ambiente, agindo como “verdadeiro limpador natural” de poluentes, retirando cátions e/ou ânions. Os íons trocáveis encontrados geralmente na superfície dos argilominerais são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Esses íons podem ser trocados com outros íons facilmente sem afetar a estrutura dos argilominerais (BERGAYA et al., 2012).

Os argilominerais possui área superficial específica elevada, estabilidade química e mecânica, estrutura em camadas, alta capacidade de troca iônica, acidez de Brønsted-Lowry e Lewis, conferindo-os grande potencial de adsorção (ZHOU e KEELING, 2013).

Nem todos os argilominerais encontrados na natureza conseguem adsorver grandes quantidades de íons, como é o caso da caulinita. Esse argilomineral é amplamente encontrado na crosta terrestre, fazendo parte da constituição das mais variadas classes de solos, bem como sedimentos. Por causa de sua baixa capacidade de adsorção iônica, a estrutura da caulinita é frequentemente modificada para diversas aplicações industriais (e.g. BABEL e KURNIAWAN, 2003, KURNIAWAN et al., 2006; DE SALES et al., 2013, OBAJE et al., 2013).

A caulinita é aplicada em muitas áreas, por exemplo, arte, medicina, agricultura, construção, engenharia ambiental, processamento mineral e engenharia biológica. Esse argilomineral vem sendo utilizado na fabricação de papel, cerâmicas, tintas e plásticos, como suporte de catalisador na indústria química, adsorvente de metais pesados e compostos orgânicos e biológicos (e.g. MAKÓ et al., 2009, PANDA et al., 2010, GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011, TANG et al., 2012, LIEW et al., 2012, LEE et al., 2013). Em muitas aplicações, a capacidade estabilizante da caulinita

é determinante nas dispersões aquosas (RAO et al., 2011).

Esta revisão tem como objetivo mostrar a caulinita e os diversos métodos usados para estudar a sua estrutura cristalina, bem como sua capacidade de adsorção.

2. Metodologia

Este artigo foi elaborado com uma pesquisa bibliográfica feita nos portais de busca Periódicos CAPES, Science Direct e Google Acadêmico. Foram encontradas cerca de 500 publicações, do período de 2002 a 2013, sendo utilizadas 122 para compor este artigo de revisão.

3. Caulinita

A caulinita é um argilomineral dioctaedral amplamente encontrado em solos e sedimentos do mundo (e.g. KHAWMEE et al., 2013, IBÁÑEZ et al., 2013, KUROCHKINA et al., 2013, IACOVIELLO e MARTINI, 2013). A sua cela unitária $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ com composição percentual expressa em termos de óxidos de SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 – 39,50%; H_2O – 13,96%, distribuída por folhas octaedrais (Al-O/AlOH) e tetraedrais (Si-O) (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). As folhas adjacentes são acopladas por ligações de hidrogênio envolvendo grupos silanol $\equiv\text{SiOH}$ e aluminol $\equiv\text{AlOH}$, grupos O-H na borda do mineral e os sítios de carga permanente, $\equiv\text{X}$ na superfície basal, conforme Figura 1 (ŠOLC et al., 2011).

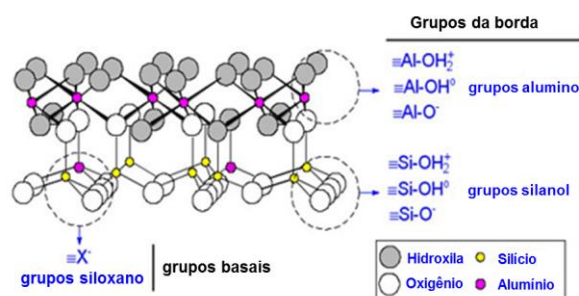


Figura 1: Sítios carregados da caulinita. FONTE: GU e EVANS (2008).

A caulinita apresenta uma estrutura do tipo 1:1, sendo formada por uma folha tetraedral, constituída de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaedral, constituída por alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos OH (CAGLAR, 2012; CAGLAR et

al., 2013). Desta forma, um lado da folha contém alumínio recoberto com grupamentos OH e o outro por átomos de oxigênio, conforme Figura 2 (MAGRIOTIS et al., 2010).

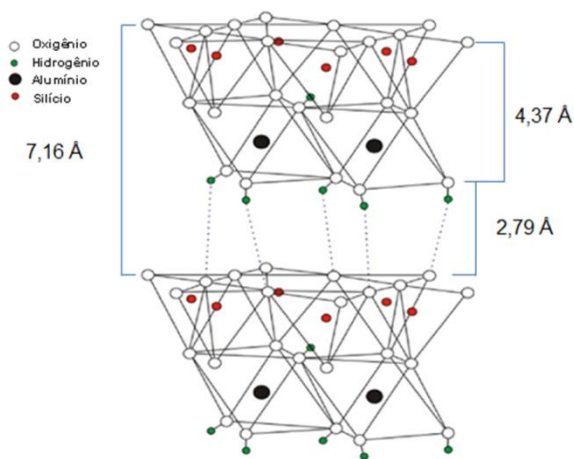


Figura 2: Estrutura da caulinita através das ligações de hidrogênio. FONTE: CHENG et al. (2012).

A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å. O espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de 2,90 Å de diâmetro. O comprimento da ligação Si-O para os oxigênios apicais tetraédricos são menores em relação aos comprimentos da ligação Al-O (KHAN et al., 2012b).

A caulinita é única entre os argilominerais lamelares que possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, tendo ânions OH⁻ de um lado e O²⁻ do outro lado das folhas 1:1. Por causa dessa característica sua estrutura cristalina apresenta um caráter hidrofílico ou lipofóbico (COELHO, et al., 2007).

A caulinita apresenta dois tipos de sequências de empilhamento das folhas octaédricas e tetraédricas. No primeiro empilhamento, a caulinita é considerada bem cristalizada, pois suas folhas se empilham simetricamente umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c*. Naturalmente, um leve deslocamento em relação ao eixo *a* é observado na caulinita (HANNA et al., 2005).

No segundo empilhamento, suas folhas são empilhadas ao acaso, sendo considerada mal cristalizada e apresentando poucas substituições isomórficas. Quando mencionada, as substituições

ocorrem do alumínio por ferro e/ou titânio. Esse tipo de caulinita apresenta maior plasticidade que a bem cristalizada. Isso é explicado devido ao fato de a caulinita apresentar cristais de dimensão e espessura média menor (RIBEIRO et al., 2003).

A caulinita praticamente não apresenta substituição isomórfica em sua estrutura, devido à existência da ligação de hidrogênio e ao baixo grau de carga permanente (<0,01 íon por célula unitária/-0,064 a -0,5 C/m²) e, assim, a capacidade de troca catiônica da caulinita também sendo relativamente baixa, variando de 3 a 15 Cmolc kg⁻¹, enquanto sua área superficial específica varia de 10 a 50 m² g⁻¹ (KHAWMEE et al., 2013).

3.1. Técnicas físicas e mineralógicas de caracterização de caulinitas

O empilhamento da caulinita, ou seja, grau de cristalinidade pode ser verificado pelos planos basais *d*₀₂₁, *d*₀₆₀ observados no DRX (MANTOVANI et al., 2009). A Figura 3 mostra as alterações da estrutura cristalina da caulinita, que podem ser avaliadas pelo índice de Hinckley (IH) obtido pelo DRX. O IH é amplamente utilizado para descrever a cristalinidade e o grau de ordem/desordem da caulinita, utilizando as reflexões *d*₁₁₀ e *d*₁₁₁ localizadas no intervalo de 20- 23° 2θ.

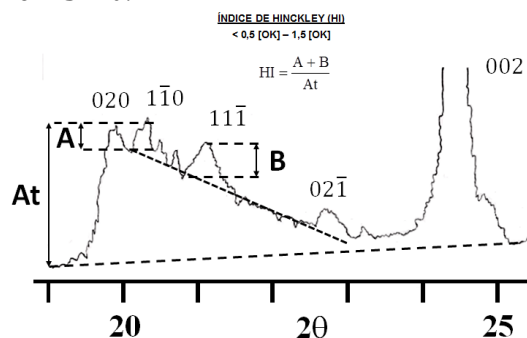


Figura 3: Cálculo do índice de Hinckley no DRX da caulinita FONTE: KOGURE et al. (2010); PTÁČEK et al. (2013).

Essas reflexões são intensas e bem definidas quando a caulinita tem elevado grau de ordenamento. Quando a desordem aumenta, o número de reflexões diminui e as reflexões remanescentes, alargam-se e decrescem de intensidade, indicando menor grau de ordenamento ou não ordenamento. Valores do IH > 1,0 indicam alta cristalinidade ou ordenamento; entre 0,5 e 0,25 considerado baixo e < 0,5, muito baixo (ZBIK e FROST, 2009). Outros índices também são utilizados para determinar o grau de

cristalinidade e ordenamento: (i) Range e Weiss, (ii) Stoch, (iii) Lietárd, (iv) Hughes e Brown, (v) Amigó, (vi) Plançon e Zacharie.

O índice de Range e Weiss têm por objetivo comparar a área da banda de difração entre os picos e d_{111} e d_{021} da área total de um retângulo formado com a altura do espaçamento basal d_{111} e da distância que separa os espaçamentos basais d_{111} e d_{021} na base (Figura 4). Valores dos índices no intervalo $> 0,6$ sugerem uma caulinita desordenada e $\leq 0,26$, ordenada.

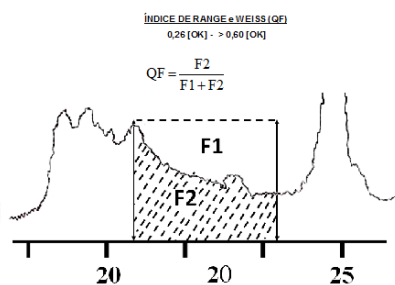


Figura 4: Cálculo dos índices de Range e Weiss no DRX da caulinita. FONTE: BRIGATTI et al. (2006).

O índice de Stoch (KI) relaciona-se diretamente à cristalinidade da caulinita, sendo medido na mesma região usada para determinar o IH (GALOS, 2011). O KI é calculado pela razão da altura acima dos espaçamentos basais d_{020} e d_{110} (Figura 5). Valores KI $> 1,0$ sugerem a existência de caulinita desordenada e KI $< 0,7$, ordenada.

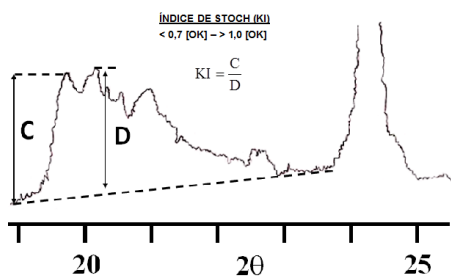


Figura 5: Cálculo do índice de Stoch no DRX da caulinita. FONTE: APARÍCIO et al. (2006).

O índice de Lietárd (R2) é sensível à presença de defeitos aleatórios, sendo calculado com os espaçamentos basais d_{131} e d_{131} e as contagens no vale entre eles (Figura 6). Valores para índices de Lietárd $< 0,7$ indicam a presença de caulinita desordenada e 1,2, ordenada.

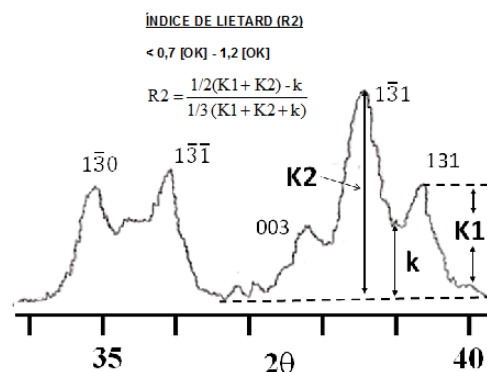


Figura 6: Cálculo do índice de Lietárd do DRX da caulinita. FONTE: APARÍCIO et al. (2006).

O índice de Hughes e Brown (H&B) utiliza a razão entre dos espaçamentos basais d_{020} e altura de d_{131} e d_{003} (Figura 7).

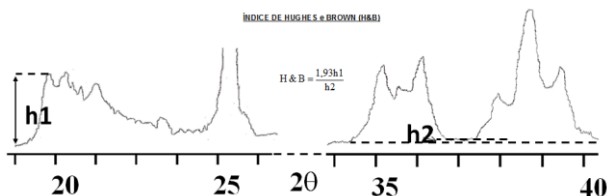


Figura 7: Cálculo do índice de Hughes e Brown no DRX da caulinita. FONTE: GIAROLA et al., (2009); WISAWAPIPAT et al., (2010).

O índice de Amigó, FWHM (001) e FWHM (002), são os únicos derivados agregados orientados. Eles são determinados a partir da largura dos espaçamentos basais d_{001} e d_{002} (Figura 8). Valores encontrados $> 0,4$ indicam caulinita desordenada e $< 0,3$, ordenada.

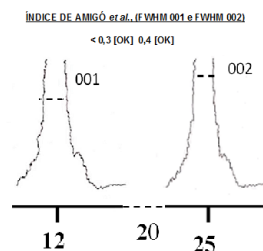


Figura 8: Cálculo do índice de Amigó no DRX da caulinita. FONTE: APARÍCIO et al. (2006).

O índice de Plançon e Zacharie é proposto pelas medidas das sequências d_{020} e d_{111} : m1, altura de d_{110} ; m2 e m3 intensidades de d_{110} e d_{111} , respectivamente; m4, distância entre d_{020} e d_{002} ; m5, distância entre d_{110} e d_{021} ; m6, a altura

entre d_{110} e d_{111} ; e m7 FWHM para d_{002} . Para a sequência $d_{13\ell}$ e $d_{02\ell}$: m8, distância entre d_{131} e d_{131} ; m9, altura d_{131} ; m10, altura entre d_{131} e d_{131} ; e m11, intensidade d_{131} ; m10, altura entre d_{131} e d_{131} ; e m11, intensidade d_{131} (Figura 9).

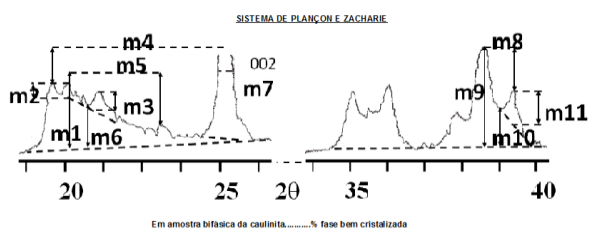
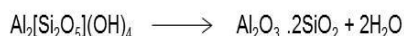


Figura 9: Cálculo do índice de Plançon e Zacharie no DRX da caulinita. FONTE: APARÍCIO et al. (2006).

A análise térmica (TG/DTG/DTA) também corrobora com o DRX da caulinita, principalmente com perdas de massa nas temperaturas ≤ 400 °C; entre 400 e 650 °C e >700 °C (PTÁČEK et al., 2011a). A perda de massa que ocorre ≤ 400 °C é atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvida sobre a superfície externa das partículas da caulinita. A possibilidade da existência de outro tipo de água é naturalmente descartada, pois a caulinita não apresenta cátions entre as camadas ou água intercalada naturalmente (CHENG et al., 2012).

A perda de massa (teoricamente de 13,96%) entre 450 e 650 °C é atribuída à formação de metacaulinita, cuja formação pode ser expressada como se segue:



A reação que nesse intervalo ocorre eliminação de duas moléculas de água por desidroxilação dos grupos OH ligados às folhas octaédricas do Al. No DTA (análise térmica diferencial) a desidroxilação para caulinita é caracterizada por um pico intenso endotérmico entre 400 e 650 °C (SEI et al., 2006; CHENG et al., 2010; LIEW et al., 2012; CAGLAR et al., 2013).

O comportamento térmico da região de alta temperatura observada >700 °C é representado por um pico endotérmico (DTA). Em torno de 950 a 1000 °C, a metacaulinita é transformada em uma estrutura de espinélio γ - Al_2O_3 ou em sílica amorfa (PTÁČEK et al., 2010b).

A transformação da metacaulinita se inicia com a combinação dos grupos SiO_4 com os

grupos AlO_6 , o que origina preliminarmente uma fase espinélio Al-Si. Essa fase permanece estável até ~ 1000 °C. Nesse ponto, a fase espinélio Al-Si é destruída formando o espinélio γ - Al_2O_3 (ALKAN et al., 2008; PTÁČEK et al., 2011b).

Em $T > 1000$ °C, observa-se a primeira fase da formação da mulita, cuja estabilidade é alcançada 1100 °C. Em $T > 1100$ °C ocorre a cristalização da cristobalita, um mineral proveniente da sílica amorfa (PTÁČEK et al., 2010a). A Figura 10 apresenta o comportamento da caulinita em diversas temperaturas.

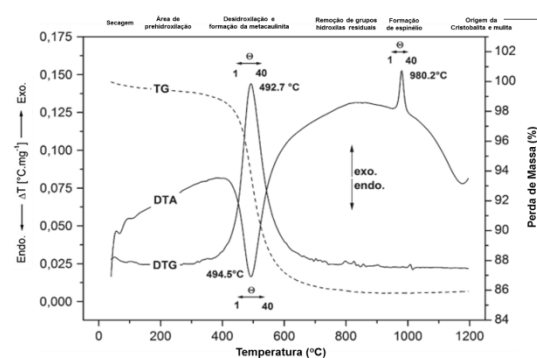
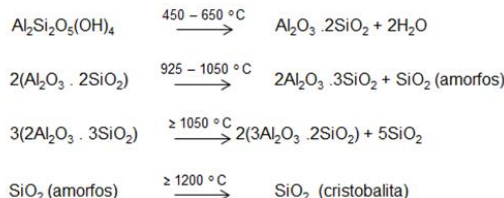


Figura 10: Curvas de TG/DTG/DTA da caulinita. FONTE: PTÁČEK et al. (2010b).

A transformação da caulinita nas diversas temperaturas pode se descrever pelas seguintes reações:



O FT-IR é utilizado frequentemente como uma técnica para estudar os modos de vibrações (deformações e estiramentos) das ligações químicas da caulinita auxiliando ou comprovando informações obtidas no DRX (MAKÓ et al., 2009; MANOHARAN et al., 2012). Na região de mais alta energia observa-se de 3695 a 3620 cm^{-1} vibrações características de deformações axiais dos grupamentos O-H (grupos hidroxilas).

Para uma caulinita bem cristalizada, o FT-IR apresenta quatro bandas de vibrações O-H em 3695, 3669, 3652 e 3620 cm^{-1} (Figura 11). A desordem na cristalinidade da caulinita pode ser detectada nessa região, se o duplete de linhas em 3669 e 3652 cm^{-1} for substituído por uma linha larga simples em 3653 cm^{-1} (DE RESENDE et al., 2012). As bandas em 3695, 3669 e 3652 cm^{-1} são atribuídas às deformações axiais dos

grupamentos O-H localizados na superfície da folha octaedral. Geralmente, esses três modos vibracionais são conhecidos como hidróxidos externos (KAUFHOLD et al., 2012; MORETTI et al., 2012). A vibração em 3620 cm^{-1} é atribuída ao grupamento O-H interno, localizado no plano comum dos oxigênios apicais da folha tetraedral.

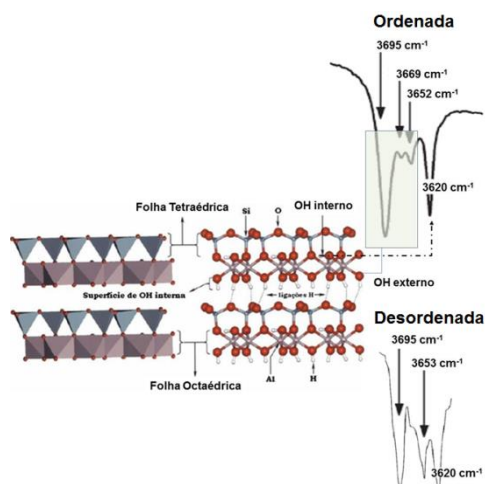


Figura 11: Camadas sucessivas de um cristal de caulinita. Adaptado DE: DENG et al. (2002).

No intervalo de $1000\text{ a }1120\text{ cm}^{-1}$, FT-IR apresenta bandas de deformações axiais Si-O-Si e Si-O apical da caulinita (HIDALGO et al., 2010). Neste intervalo de frequência, a caulinita apresenta três bandas de deformações axiais, aproximadamente em 1115 cm^{-1} atribuída à vibração Si-O apical do plano comum entre as folhas tetraedral e octaedral (LIEW et al., 2012; VASILIOU et al., 2011). As outras duas em $1033\text{ e }1008\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas às vibrações de estiramento Si-O-Si do plano interno da folha tetraedral (CHENG et al., 2010; KUTLÁKOVÁ et al., 2011; MANOHARAN et al., 2012).

No intervalo de $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ é possível observar no FT-IR quatro bandas de deformações angulares Al-O-H e de translação O-H (CASTELLANO et al., 2010). Em $938\text{ e }914\text{ cm}^{-1}$ o espectro FT-IR mostra duas bandas de deformações angulares (Al-O-H). A vibração da ligação angular observada em 938 cm^{-1} corresponde às vibrações de grupos O-H da superfície interna da folha octaedral de uma caulinita e a banda de deformação angular 914 cm^{-1} a vibração de O-H interno (DA PAZ et al., 2010; LUNGU et al., 2012). Em $795\text{ e }755\text{ cm}^{-1}$ estão localizados as outras duas bandas, que são referentes às deformações translacionais dos

grupamentos O-H (ELIMBI et al., 2011; KHAN et al., 2012b).

No intervalo de $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ existem bandas de deformações angulares Si-O e Si-O-Al da caulinita (JIANG et al., 2009; RÍOS et al., 2009). Nessa região, observam-se três bandas de vibrações angulares em $696, 468\text{ e }431\text{ cm}^{-1}$ e uma banda de deformação Si-O-Al em 539 cm^{-1} (VOLZONE e ORTIGA, 2011). Em geral, a presença de bandas de vibração, tanto Si-O quanto Si-O-Si caracterizam que os tetraedros de silício da caulinita estão intactos e sem deformações. E as bandas de vibração Si-O-Al indicam a existência do plano comum entre as folhas de silício e alumínio (CAGLAR, 2012).

Além disso, nessa região do FTIR, existe ainda a possibilidade de ser observada a presença de bandas adicionais do tipo Si-O-X, referentes à substituição isomórfica ou mesmo de cátions metálicos ligados à superfície externa da caulinita (HAJJAJI et al., 2002). A Figura 12 apresenta as principais bandas de vibração da caulinita. A Tabela 1 mostra as principais bandas de vibrações da caulinita no FT-IR observada por outros autores.

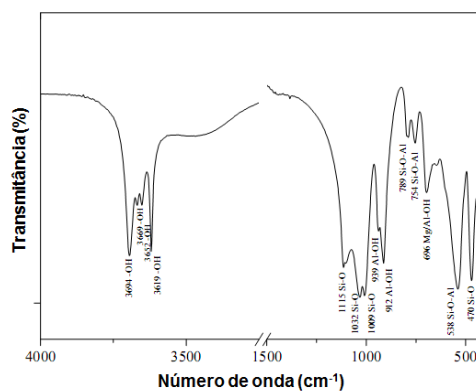


Figura 12: Espectro FTIR da caulinita. FONTE: TIRONI et al. (2012).

Tabela 1: Principais bandas de vibrações da caulinita

Vibração (cm^{-1})	Bandas de vibração
3697, 3685, 3669, 3652	Al-OH superfície interna
3620	Al-OH interna
1115	Si-O apical
1033, 1008	Si-O-Si vibrações de estiramento
938, 914	Al-O-H angular
795, 755	O-H translacionais
696	O-H translacionais
539	Si-O-Al plano comum
468	Si-O angular
431	Si-O angular

FONTE: Frost et al. (2002a); Frost et al. (2002b); Frost et al. (2004); Kaufhold et al. (2012); Manoharan et al. (2012); Spence e Kelleher (2012).

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribui para o estudo da caulinita para a visualização das formas, dimensões, texturas e, principalmente, de suas relações com outras partículas do solo e/ou sedimento (DA CUNHA *et al.*, 2007).

Nesse tipo de análise a caulinita pura apresenta cristais pseudo-hexagonais na forma de pilastras e cristais planos na forma de lamelas com bordas irregulares. A maioria dos cristais apresenta cantos definidos e ângulos próximos a 90 e 120°, característicos da estrutura da caulinita conforme Figura 13 (MONTEIRO *et al.*, 2007; GUERRA *et al.*, 2008).

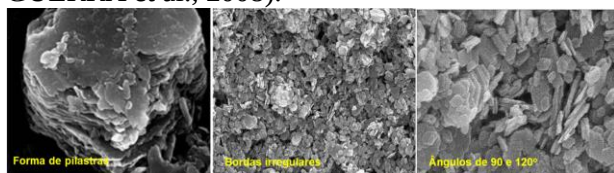


Figura 13: Micrografias obtidas através do MEV da caulinita pura. **FONTE:** MONTEIRO *et al.* (2007) e GUERRA *et al.* (2008).

A literatura também relata placas grossas arredondadas ou texturas vermiformes bem desenvolvidas na caulinita (Figura 14) (APARÍCIO *et al.*, 2009; EKOSSE, 2010).



Figura 14: Micrografias obtidas através do MEV da caulinita pura. **FONTE:** APARÍCIO *et al.* (2009) e EKOSSE (2010).

A caulinita é um argilomineral diamagnético, mas qualquer defeito em sua estrutura cristalina, como substituição isomórfica por ferro, causa desordem e alteração da interação *spin-spin* tornando-a paramagnética. Por causa desse fenômeno, a substituição isomórfica por ferro pode ser estudada espectroscopia de Mössbauer do ^{57}Fe . A incorporação de Fe na estrutura da caulinita representa acentuada correlação inversa com a cristalinidade deste argilomineral (BENTABOL *et al.*, 2009; GEATCHES *et al.*, 2012; PENTRÁK *et al.*, 2012; PIRES *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2013). O ferro (Fe) pode estar presente nos sítios octaédricos da caulinita na forma de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} *cis* e *trans*, podendo ser observado nos espectros de Mössbauer, conforme Figura 15 (CASTELEIN *et al.*, 2002).

De modo geral, medidas dos valores de deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar elétrico (ϵ , Δ) e o campo magnético hiperfino (h_B) são usadas para distinguir os estados de oxidação do Fe em vários sítios estruturais. A redução do tamanho de partícula causada pela substituição isomórfica provocando o aparecimento de efeitos superparamagnéticos nos espectros Mössbauer (VANDENBERGHE e DE GRAVE, 2013).

A substituição isomórfica dos átomos de Al^{3+} pelo Fe^{3+} ou Fe^{2+} , nos sítios octaédricos e Si^{4+} pelo Fe^{3+} ou Fe^{2+} nos sítios tetraédricos da caulinita pode ser observada na Espectroscopia de Mössbauer para valores de δ e ϵ (ou Δ) (PÉREZ *et al.*, 2004).

Nos sítios octaédricos a substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} podem encontrados nos espectros à 298K pelos valores de $\delta = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,57 \text{ mm s}^{-1}$ (PADUANI *et al.*, 2009) e $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,58 \text{ mm s}^{-1}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2012). Outros autores encontraram valores próximos de Δ que variam entre 0,54 e 0,59 mm s^{-1} , e δ entre 0,36 e 0,38 mm s^{-1} (PÉREZ *et al.*, 2004; MURAD, 2006; BENTABOL *et al.*, 2009). A substituição do Al^{3+} pelo Fe^{2+} é caracterizada pelos valores de $\delta = 1,17 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,20 \text{ mm s}^{-1}$ (TRAORÉ *et al.*, 2003) e $\delta = 1,13 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,53 \text{ mm s}^{-1}$ (STUCKI, 2006), e $\delta = 1,31 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,10 \text{ mm s}^{-1}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2012) à 298K. A Figura 17 apresenta as substituições do Al^{3+} pelo Fe^{3+} e Fe^{2+} nos sítios octaédricos da caulinita à 298K (SILVA *et al.*, 2009). Em 4,2 K a substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} na caulinita apresenta $\delta = 0,48 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 0,52 \text{ mm s}^{-1}$ (VANDENBERGHE e DE GRAVE, 2013). Os efeitos de relaxamento paramagnético lentamente nestas temperaturas são evidentemente diferentes.

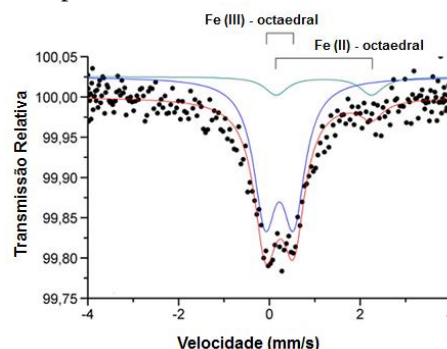


Figura 15: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita à temperatura ambiente. **FONTE:** SILVA *et al.* (2009).

A Figura 16 apresenta os componentes não relaxantes resultantes de Fe^{3+} em sítios octaédricos, indicado pelo subspectro quebrado, têm parâmetros idênticos ($\delta = 0,35$ e $\Delta = 0,51 \text{ mm s}^{-1}$) (MURAD et al., 2006).

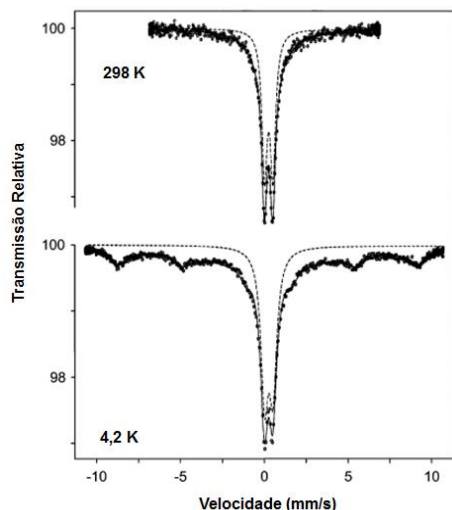


Figura 16: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe da caulinita a 298 K e 4,2 K. **FONTE:** MURAD et al. (2006).

Por outro lado, a substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} pelo Fe^{3+} nos sítios tetraédricos da caulinita, pode ser caracterizada pelos valores de $\delta = 0,20 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 1,00 \text{ mm s}^{-1}$ a 298 K (CASTELEIN et al., 2002; PADUANI et al., 2009).

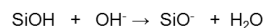
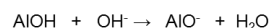
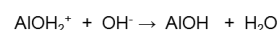
3.3. Capacidade de adsorção da caulinita

Ao ser dissociada, a caulinita forma os complexos silanol ($\equiv \text{SiOH}$) e aluminol ($\equiv \text{AlOH}$), responsáveis por algumas de suas propriedades físico-químicas. As propriedades ácidas e básicas da caulinita, por exemplo, são atribuídas a protonação e desprotonação do grupo funcional aluminol ($\equiv \text{Al-OH}$) na borda do argilomineral (GU e EVANS, 2008; HIZAL, J. e APAK, 2006).

A desprotonação do grupo silanol ($\equiv \text{Si-OH}$) ocorre na borda, e protonação e desprotonação no plano basal duplamente coordenado pelos grupos O-H (ISHIDA et al., 2012).

As desprotonações dos grupos silanóis contribuem apenas para formar complexos aniônicos (negativos). Por outro lado, o grupamento aluminol é anfótero, isto é, dependendo do valor de pH protonam ou desprotonam. Em baixos valores de pH, formam complexos catiônicos; em valor altos complexos aniônicos (DA CUNHA et al., 2007). As reações

abaixo mostram como protonação/desprotonação da caulinita ocorrem:



A Figura 17 apresenta dois sítios de adsorção da caulinita: (i) o primeiro ocorre na folha octaédrica e nas faces laterais do cristal, que pode ser positiva AlOH_2^+ ou negativa AlO^- conforme o pH do meio e, por isso, é classificado como sítio de carga variável; (ii) O segundo sítio ocorre na superfície da folha de silício e não depende do valor de pH, sendo classificado como sítio de carga permanente (MA e BRUCKARD, 2010; ZHANG et al., 2012).

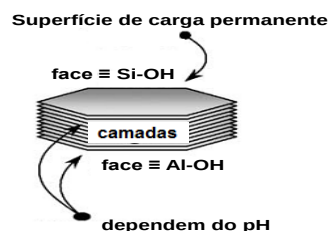
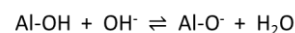
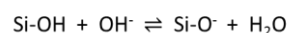
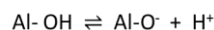
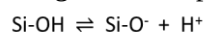


Figura 17: Sítios de adsorção na superfície da caulinita. **FONTE:** TOMBÁ CZ e SZEKERES (2006).

Geralmente, a superfície da caulinita é carregada positivamente para valores de $\text{pH} < 3,2$ e carregada negativamente para $\text{pH} > 3,2$. Entretanto, quando as suas partículas trituradas muitas das ligações O-H são rompidas, resultando na presença de oxigênio na superfície de carga permanente negativa (LIU et al., 2009). Uma vez expostos às condições ambientais, os grupos O-H apresentam os seguintes comportamentos:



Verifica-se que as ionizações são diretamente influenciadas pelo valor de pH, sendo sua capacidade de adsorção iônica diretamente relacionada com o ponto de carga zero (PCZ). Por exemplo, no caso de caulinita o PCZ é da ordem $\text{pH } 4,0$ (AL-HAMDAN e REDDY, 2005; KHAWMEE et al., 2013). Abaixo desse valor a caulinita adsorve ânions e acima cátions. Kim et al. (2012), relatam que a adsorção ou dissociação de H^+ e OH^- é o fator dominante no mecanismo de carga na superfície caulinita. Independente do valor de pH, a interação entre caulinita (sólida) e

os cátions/ânions (adsorbato) é tão forte que sua adsorção apresenta características de uma reação química; ou seja, quimissorção (UNUABONAH et al., 2007; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010).

Especificamente no caso da adsorção de ortofosfato pela caulinita, a literatura sugere que a superfície dos grupos hidroxilas, principalmente, pelos grupos aluminol, são os responsáveis pela adsorção (BROGGI et al., 2010). Normalmente, o ortofosfato é adsorvido por quimissorção, sendo que a forma estrutural potencializa o efeito desta adsorção (BROGGI et al., 2011). A afinidade do ortofosfato é suficiente para remover OH^- da superfície da caulinita e/ou liberar H^+ de H_3PO_4 , H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} (POZZA et al., 2007).

A adsorção de ortofosfato pela caulinita pode ser descrita pelos seguintes modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (Lagergren) (VENDITTI et al., 2011; ERRAIS et al., 2011; AKAR et al., 2013). A equação cinética da pseudo-primeira ordem é largamente utilizada para prever a cinética de adsorção de íons fosfatos.

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira ordem dada pela equação de Lagergren para a adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido (BUENO e CARVALHO, 2007). A equação de Lagergren, que é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa, assume que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos de sólido (DEBRASSI et al., 2011). A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

q_e são as quantidades de íons fosfato adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_t a quantidade adsorvida em qualquer tempo t (min), k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

A equação cinética da pseudosegunda ordem, por sua vez, é baseada na velocidade da reação que é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (DE CARVALHO et al., 2010). O modelo de pseudo-segunda ordem é representado por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). O produto $k_2 q_e^2$ corresponde à velocidade inicial de adsorção, representada por h_0 . A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de aplicações das equações de Lagergren.

A adsorção pode ser avaliada também quantitativamente por isotermas cujo procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007; GIMBERT et al., 2008; JEPPU e CLEMENT, 2012). Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (W em mg g^{-1}). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

A adsorção pode ser avaliada também quantitativamente por isotermas cujo procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007; GIMBERT et al., 2008; JEPPU e CLEMENT, 2012). Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (W em mg g^{-1}).

Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A Figura 18 apresenta as formas mais comuns de isotermas de adsorção.

Dotto et al., 2011, afirmam que a isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato e é apresentada na forma linear pela equação:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Tabela 2: Parâmetros de Lagergren em estudos cinéticos pela caulinita

Origem	Caulinita	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			Referência
		qe _{exp} (mg g ⁻¹)	qe _{calc} (mg g ⁻¹)	K1 (min ⁻¹)	R ²	qe _{calc} (mg g ⁻¹)	K2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	
EUA	N	5,25				6,43	3,50×10 ²	0,99	1
	A	6,25				7,33	4,10×10 ²	0,99	
Turquia	M		1,21	4,49 x10 ⁻²	0,82	2,50	5,52 x10 ⁻²	0,99	2
Austrália	M	6,35	3,78	0,80 x10 ⁻²	0,95	7,00	3,00 x10 ⁻²	0,99	3
EUA	N	3,90	4,50	3,10x10 ²	-0,98	4,30	9,50x10 ²	0,99	4
	A	4,80	3,50	2,80x10 ²	-0,96	5,10	12,00x10 ²	0,99	
Irã/China	N	6,41	2,41	0,11 x10 ⁻²	0,97	6,47	0,02 x10 ⁻²	0,99	5
		3,41	1,51	0,13 x10 ⁻²	0,99	3,46	0,03 x10 ⁻²	0,99	
		3,00	1,30	0,13 x10 ⁻²	0,96	3,04	0,04 x10 ⁻²	0,99	
Índia	M	6,40	11,49	6,54 x10 ⁻²	0,90	8,46	0,05 x10 ⁻²	0,97	6
		0,36	0,315	1,61 x10 ⁻²	0,86	0,45	0,03 x10 ⁻²	0,97	
Manaus/AM	M	0,36	0,245	1,38 x10 ⁻²	0,74	0,40	0,06 x10 ⁻²	0,99	7
		0,36	0,332	2,30 x10 ⁻²	0,90	0,40	0,06 x10 ⁻²	0,99	

LEGENDA: Natural (N); Modificada (M).

Referências: (1) Bhattacharyya e Gupta, 2006a; (2) Sari et al., 2007; (3) Vimonses et al., 2009; (4) Bhattacharyya e Gupta, 2011; (5) Kalalagh et al., 2011; (6) Khan et al., 2012a; (7) Monteiro e Santana, 2012

A forma não linear da isoterma de Freundlich pode ser representada da seguinte forma

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

onde, K_F é a constante de Freundlich ((mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}) e 1/n é o fator de heterogeneidade. Sendo q_e a quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹), K_F a constante relacionada com a capacidade de adsorção e 1/n a constante de Freundlich. Se o valor de 1/n é menor que 1 a adsorção é favorável.

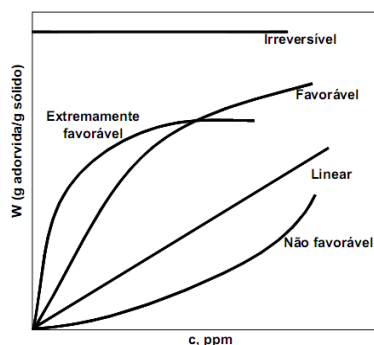


Figura 18: Isotermas de adsorção.

A Tabela 3 apresenta parâmetros de Freundlich encontrados por outros autores no estudo de adsorção da caulinita.

Tabela 3: Parâmetros de Freundlich em estudo de adsorção pela caulinita

Origem	Caulinita	Freundlich			Referência
		K_F mg(1-1/n) L ^{1/n} g ⁻¹	n (g L ⁻¹)	R ²	
EUA	N	0,37	0,73	0,99	1
	A	0,55	0,58	0,99	
Índia	A	1,28	0,52	0,99	2
China	N	0,81	3,42	0,86	3
	M	6,94	3,56	0,88	
China	N	0,53	2,05	0,99	
		0,15	1,43	0,99	4
		0,09	1,52	0,98	
EUA	N	1,10	0,40	0,98	5
	A	1,30	0,40	0,98	
China	M	0,47	4,09	0,93	6

LEGENDA: Natural (N); Ativação ácida (A); Modificada (M).Referências: (1) Bhattacharyya e Gupta, 2006a; (2) Gogoi e Baruah, 2008; (3) Jiang et al., 2009; (4) Jiang et al., 2010; (5) Bhattacharyya e Gupta, 2011; (6) Wei e Xiang, 2012.

4. Considerações Finais

Apesar de apresentar uma estrutura com pouca substituição isomórfica, a caulinita é um argilomineral objeto de vários estudos. Neste artigo foram mostradas as principais técnicas de estudo da sua estrutura cristalina. Notadamente o deslocamento e intercalação de suas camadas, cristalização e a adsorção iônica são os principais temas abordados sobre a caulinita. Em termos de adsorção foi possível mostrar que a caulinita apresenta em seus octaedros a capacidade de reter íons. Evidentemente que a adsorção de cátions e ânions vai depender do valor de pH.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

- AKAR, T.; CELIK, S.; ARI, A. G.; AKAR, S. T. Removal of Pb^{2+} ions from contaminated solutions by microbial composite: Combined action of a soilborne fungus *Mucor plumbeus* and alunite matrix. **Chemical Engineering Journal**, p. 215-216, 2013. Doi: [10.1016/j.cej.2012.11.001](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.001)
- AL-HAMDAN, A.; REDDY, K. R. Surface speciation modeling of heavy metals in kaolin: implications for electrokinetic soil remediation process. **Adsorption**, v. 11, p. 529- 546, 2005.
- ALKAN, M.; KALAY, B.; DOGAN, M.; ÖZKAN, D. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 867-876, 2008. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.09.047](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.047)
- APARÍCIO, P.; GALÁN, E.; FERRELL, R. E. A new kaolinite order index based XRD profile fitting. **Clay Minerals**, v. 41, p. 811-817, 2006. Doi: [10.1180/0009855064140220](https://doi.org/10.1180/0009855064140220)
- APARÍCIO, P.; GALÁN, E.; VALDRÈ, G.; MORO, D. Effect of pressure on kaolinite nanomorphology under wet and dry conditions Correlation with other kaolinite properties. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 202-208, 2009. Doi: [10.1016/j.clay.2009.08.004](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.004)
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 219-243, 2003.
- BENTABOL, M.; CRUZ, M. D. R.; HUERTAS, F. J. Isomorphous substitution vs. defect density in hydrothermally synthesized (200°C) Fe^{3+} , Ga^{3+} and Cr^{3+} - substituted kaolinites. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 36-43, 2009. Doi: [10.1016/j.clay.2009.04.004](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.004)
- BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. F. Clays and Clay Minerals as Layered Nanofillers for (Bio) Polymers. In: **Environmental Silicate Nano-Biocomposites Green Energy and Technology**, p. 41-75, 2012. Chapter 3
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p. 277-296, 2010. Doi: [10.1016/j.cej.2010.01.007](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007)
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, p. 114-131, 2008a.
- BHATTACHARYYA, 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 A**, v. 277, p. 191-200, 2006a. Doi: [10.1016/j.colsurfa.2005.11.060](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.060)
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. **Desalination**, v. 272, p. 66-75, 2011. Doi: [10.1016/j.desal.2011.01.001](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.001)
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. **Transactions of the Faraday Society**, v. 1, p. 19-86, 2006. Doi: [10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- BROGGI, F.; DE OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 35, p. 77-83, 2011.
- BROGGI, F.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; DO NASCIMENTO, C. W. A. DE OLIVEIRA, A. C. Avaliação da disponibilidade, adsorção e níveis

críticos de fósforo em diferentes solos. **Ceres**, v. 57, p. 247-252, 2010.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. M. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, p. 1911-1918, 2007.

CAGLAR, B. Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1020, p.48-55, 2012. Doi: [10.1016/j.molstruc.2012.03.061](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.061)

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, p. 12-22, 2013. Doi: [10.1016/j.molstruc.2012.08.004](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.08.004)

CASTELEIN, O.; ALDON, L.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J. C.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. ⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and heating rate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1767- 1773, 2002.

CASTELLANO, M.; TURTURRO, A.; RIANI, P.; MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; BUSCA.; Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v. 48, p.446-454, 2010. Doi: [10.1016/j.clay.2010.02.002](https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.002)

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite. **Thermochimica Acta**, v. 507-508, p. 84-90, 2010. Doi: [10.1016/j.tca.2010.05.004](https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.05.004)

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012. Doi: [10.1016/j.tca.2012.04.005](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005)

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

DA CUNHA, F. O.; TOREM, M. L.; D'ABREU, J. C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. **Escola Minas, Ouro Preto**, v. 60, p. 505-511, 2007.

DA PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, p. 579-583, 2010.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010.

DE RESENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MANGONI, A. P.; SCARPELLINI, M.; CASELLATO, A.; FERNÁNDEZ, T. L. Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita. **Química Nova**, v. 35, p. 257-261, 2012.

DE SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. DE L.S.; TARTUCI, L. G.; PAPINI, R. M.; VIANA, R. M. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p.480-488, 2013. Doi: [10.1016/j.jenvman.2013.05.035](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.035)

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, p. 764-770, 2011.

DOS SANTOS, E.; SCORZELLI, R. B.; BERTOLINO, L. C.; ALVES, O.C.; MUNAYCO. Characterization of kaolin from the Capim River region - Brasil. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 164-167, 2012. Doi: [10.1016/j.clay.2011.11.009](https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.009)

DOTTO, L. G.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

EKOSSE, G.; E. Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy, and utilization. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 212-236, 2010. Doi: [10.1016/j.clay.2010.08.003](https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.003)

ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, H. K.; NJPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymers cements. **Construction and Building Materials**, v.25, p.2805-2812, 2011. Doi: [10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055)

ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; M'RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters.

Desalination, v. 275, p. 74-81, 2011. Doi: [10.1016/j.desal.2011.02.031](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.031)

FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p.63-67, 2013. Doi: [10.1016/j.jlumin.2012.11.022](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.11.022)

FROST, R. L.; GAAST, S. J. V. D.; ZBIK, M.; KLOPROGGE, J. T.; PAROZ, G. N. Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate – a an XRD, SEM and Raman spectroscopic study. **Applied Clay Science**, v. 20, p.177- 187, 2002b.

FROST, R. L.; KRISTOF, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. **Interface Science and Technology**, v. 1, p. 184-215, 2004. Doi: [10.1016/S0169-1317\(01\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00071-0)

FROST, R. L.; MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; KLOPROGGE, J. T. Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-IR and near-IR spectroscopic study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 58, p. 2849-2859, 2002a.

GALOS, K. Influence of mineralogical composition of applied ball clays on properties of porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 37, p. 851-861, 2011. Doi:[10.1016/j.ceramint.2010.10.014](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.014)

GEATCHES, D. L.; CLARK, S. J. GREENWELL, H. C. Iron reduction in nontrotite-type clay minerals: Modelling a complex system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 81, p. 13- 27, 2012. Doi: [10.1016/j.gca.2011.12.013](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.12.013)

GIAROLA, N. F. B.; DE LIMA, H. V.; ROMERO, R. E.; BRINATTI, A. M.; DA SILVA, A. P. Mineralogia e cristalografia da fração argila de horizontes coesos de solos nos tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 33–40, 2009.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34-46, 2008. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.12.072](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072)

GOGOI, P. K.; BARUAH, R. Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay. **Indian Journal of Chemical Technology** v. 15, p. 500–503, 2008.

GU, X.; EVANS, L. J. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 267-276, 2008. Doi: [10.1016/j.gca.2007.09.032](https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.032)

GUERRA, D. L.; SOUSA, J. A.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn(II) em meio aquoso cinética do processo de adsorção. **Cerâmica**, v. 54, p. 273-279, 2008. Doi: [10.1590/S0366-69132008000300002](https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300002)

GUPTA, S.S. BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39-58, 2011. Doi: [10.1016/j.cis.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004)

HAJJAJI, M.; KACIM, S.; BOULMANE, M. Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). **Applied Clay Science**, v. 21, p. 203-212, 2002. Doi: [10.1016/S0169-1317\(01\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00101-6)

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 401-411, 2007. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.01.023](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.023)

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

HIDALGO, C.; ETCHEVERS, J. D.; MARTÍNEZ-RICHA, A.; YEE-MADEIRA, H.; CALDERON, H. A.; VERA-GRAZIANO, R.; MATUS, F. Mineralogical characterization of the fine fraction (< 2 µm) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 348-358, 2010. Doi: [10.1016/j.clay.2009.11.007](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.007)

HIZAL, J.; APAK, R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 1-13, 2006. Doi: [10.1016/j.jcis.2005.08.005](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.005)

IACOVIELLO, F.; MARTINI, I. Clay minerals in cave sediments and terra rossa soils in the Montagnola Senese karst massif (Italy). **Geological Quarterly**, v. 57, n. 3, p. 527-536, 2013.

IBÁÑEZ, J. J.; ZINCK, J. A.; DAZZI, C. Soil geography and diversity of the European biogeographical regions. **Geoderma**, v. 192, p.142-153, 2013. Doi: [10.1016/j.geoderma.2012.07.024](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.024)

ISHIDA, K.; SAITO, T.; AOYAGI, N.; KIMURA, T.; NAGAISHI, R.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. Surface speciation of Eu^{3+} adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 374, p. 258-266, 2012. Doi: [10.1016/j.jcis.2012.01.060](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.060)

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, p.46-53, 2012. Doi: [10.1016/j.jconhyd.2011.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001)

JIANG, M. Q.; JIN, X. Y.; LU, X. Q.; CHEN, ZU. L. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v.252, p. 33-39, 2010. Doi: [10.1016/j.desal.2009.11.005](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005)

JIANG, M. Q.; WANG, Q. P.; JIN, XX. Y.; CHEN, Z. L. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 332-339, 2009. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2009.04.092](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.092)

KALALAGH, S.; BABAZADEH, H.; NAZEMI, A. H.; MANSHOURI, M. Isotherm and Kinetic studies on adsorption of Pb, Zn, and Cu by kaolinite. **Caspian Journal of Environmental Sciences**, v. 9, p. 243-255, 2011.

KAUFHOLD, S.; HEIN, M.; DOHRMANN, R.; UFER, K. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 59, p. 29-39, 2012. Doi: [10.1016/j.vibspec.2011.12.012](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.12.012)

KHAN, K. F.; DAR, S. A; KHAN, S. A. Geochemistry of phosphate bearing sedimentary rocks in parts of Sonrai block, Lalitpur District, Uttar Pradesh, India. **Chemie der Erde**, v. 72, p. 117-125, 2012a Doi: [10.1016/j.chemer.2012.01.003](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.01.003)

KHAN, T. A.; IMRAN, S. D.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium dynamics and thermodynamics studies on their adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58-66, 2012b. Doi: [10.1016/j.clay.2012.09.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.001)

KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B. Surface charge

properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, v. 192, p. 120-131, 2013. Doi: [10.1016/j.geoderma.2012.07.010](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.010)

KIM, H.; PHENRAT, T.; TILTON, R. D.; LOWRY, G. V. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 370, p. 1-10, 2012. Doi: [10.1016/j.jcis.2011.12.059](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.059)

KOGURE, T.; ELZEA-KOGEL, J.; JOHNSTON, C. T.; BISH, D. L. Stacking disorder in a sedimentary kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 58, p. 62-71, 2010. Doi: [10.1346/CCMN.2010.0580106](https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580106)

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y.S.; LO, W-H; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 409-426, 2006. Doi: [10.1016/j.scitotenv.2005.10.001](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001)

KUROCHKINA, G. N.; PINSKIY, D. L.; FEDOTOV, G. N.; HAJNOS, M.; SOKOLOWSKA, Z.; CIESLA, I. Transformation of the structural organization of clay sediments and soils under the impact of polyelectrolytes. **Soil Mineralogy and Micromorphology**, v. 46, n. 8, p. 897-907, 2013. Doi: [10.1134/S106422931308005X](https://doi.org/10.1134/S106422931308005X)

KUTLÁKOVÁ, K. M.; TOKARSKÝ, J.; KOVÁR, P.; VOJTESKOVÁ, S.; KOVAROVÁ, A.; SMETANA, B.; KIKITSCHOVÁ, J.; CAPKOVÁ, P.; MATEJKA, V. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 212-220, 2011. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2011.01.106](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.106)

LEE, S. G.; CHOI, J. L.; KOH, W.; JANG, S. S. Adsorption of β -D-glucose and cellobiose on kaolinite surfaces: Density functional theory (DFT) approach. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 73-81, 2013. Doi: [10.1016/j.clay.2012.11.002](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.002)

LIEW, Y. M.; KAMARUDIN, H.; AL BAKRI, A. M. M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C. M. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 794-802, 2012. Doi: [10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.079)

LIU, C.; HU, Y.; CAO, X. Substituent effects in kaolinite flotation using d: odecyl tertiary amines. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 849-852, 2009. Doi: [10.1016/j.mineng.2009.03.005](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.005)

LUNGU, A.; PERRIN, F. X.; BELEC, L.; SARBU, A.; TEODORESCU, M. Kaolin/poly (acrylic acid)

composites as precursors for porous kaolin ceramics. **Applied Clay Science**, v. 62-63, p. 63-69, 2012. Doi: [10.1016/j.clay.2012.04.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.008)

MA, X.; BRUCKARD, W. J. The effect of pH and ionic strength on starch-kaolinite interactions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 111-114, 2010. Doi: [10.1016/j.minpro.2010.01.004](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.01.004)

MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V. B.; SALES, P. F.; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 465-471, 2010. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2010.08.057](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.057)

MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; VÁGVÖLGYI, V. Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspensor techniques – A comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 367-373, 2009. Doi: [10.1016/j.jcis.2008.10.054](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.054)

MANOHARAN, C.; SUTHARSAN, P.; DHANAPANDIAN, S.; VENKATACHALAPATHY, R. Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, Índia. **Journal of Molecular Structure**, v. 1027, p. 99-103, 2012. Doi: [10.1016/j.molstruc.2012.05.079](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.079)

MANTOVANI, M.; ESCUDERO, A.; ALBA, M. D.; BECERRO, A. I. Stability of phyllosilicates in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution: Influence of layer nature, octahedral occupation, presence of tetrahedral Al and degree of crystallinity. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1251-1260, 2009. Doi: [10.1016/j.apgeochem.2009.03.012](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.012)

MONTEIRO, D. N. C.; HORBE, A. M. C.; DA SILVA, C. C. A caulinita de perfis intempéricos sobre a Formação Alter do Chão – Estudo de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho e termogravimétrica. **Contribuições à Geologia da Amazônia**, v. 5, p. 133-142, 2007.

MONTEIRO, E. P.; SANTANA, G. P. Remoção de íons Pb^{2+} de solução de bateria automotiva por caulinita modificada com óxido de manganês. **Química Nova**, v. 35, p. 1151-1156, 2012.

MORETTI, E.; STORARO, L.; CHESSA, G.; TALON, A.; CALLONE, E.; MUELLER, K. J.; ENRICHI, F.; LENARDA, M. Stepwise dansyl grafting on the kaolinite interlayer surface. **Journal of Colloid and Interface**, v. 375, p. 112- 117, 2012. Doi: [10.1016/j.jcis.2012.02.033](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.02.033)

MURAD, E. Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 755-764, 2006. DOI: [10.1016/S1572-4352\(05\)01027-5](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01027-5)

OBAJE, S. O., OMADA, J. I., DAMBATT, U. A. Clays and their industrial applications: Synoptic Review. **International Journal of Science and Technology**, v. 3, n. 5., p. 264-270, 2013.

PADUANI, C.; PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; ARDISSON, J. D. Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the southern region of Brazil. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 559-562, 2009. Doi: [10.1016/j.clay.2008.03.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.008)

PANDA, A. K., MISHRA, B.G., MISHRA, D. K., SINGH, R. K. Effect of sulfuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, p. 98-104, 2010. Doi: [10.1016/j.colsurfa.2010.04.022](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022)

PENTRÁK, M.; CZÍMEROVÁ, A.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Changes in layer of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 55, p. 100-107, 2012. Doi: [10.1016/j.clay.2011.10.012](https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.10.012)

PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; MARCOS, J. L. N.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe . **Cerâmica**, v. 50, p. 115-121, 2004. Doi: [10.1590/S0366-69132004000200007](https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000200007)

PIRES, C. T. G. V. M. T.; COSTA, J. R.; AIROLDI, C. Isomorphic silicon/aluminum substitution on layered illite – structural study and calorimetry of copper interaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 1-10, 2012. Doi: [10.1016/j.micromeso.2012.06.040](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.040)

POZZA, A. A. A.; CURI, N. *et al.* Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibsit natural de solo. Pesquisas Agropecuárias Brasileiras, Brasília, **Química Nova**, v.42, p. 1627-1633, 2007.

PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDSTETTER, J.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T. Isothermal kinetic analysis of thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v. 501, p. 24-29, 2010a. Doi: [10.1016/j.tca.2009.12.018](https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.018)

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; WASSERBAUER, J.; MÁŠILKO, J.; BARÁČEK, J.

The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Journal on the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2793-2799, 2013. Doi:

[10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.033](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.033)

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. **Powder Technology**, v. 208, p. 20-25, 2011b. Doi: [10.1016/j.powtec.2010.11.035](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.11.035)

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVÁ, M.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. **Powder Technology**, v. 204, p. 222-227, 2010b. doi:[10.1016/j.powtec.2010.08.004](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.004)

PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; NOSKOVÁ, M.; HAVLICA, J.; BRANDŠTETR, J. Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2661- 2667, 2011a. doi:[10.1016/j.jssc.2011.07.038](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.07.038)

RAO, F., RAMIREZ-ACOSTA, F. J., SANCHEZ-LEIJA, R. J., SONG, S., LOPEZ-VALDIVIESO, A. Stability of kaolinite dispersions in the presence of sodium and aluminum ions. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 38-42, 2011. Doi: [10.1016/j.clay.2010.10.023](https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.023)

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. Aspectos fundamentais sobre a extrusão de massas de cerâmicas vermelhas. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 37-42, 2003.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v.42, p. 446-454, 2009. Doi: [10.1016/j.clay.2008.05.006](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.006)

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 283-291, 2007. Doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.03.078](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.078)

SEI, J.; MORATO, F.; KRA, G. STAUTON, S.; QUIQUAMPOIX, H.; JUMAS, J. C.; OLIVIER-FOURCADE, J. Mineralogical, crystallographic and morphological characteristics of natural kaolins from the Ivory coast (West Africa). **Journal of African Earth Sciences**, v. 46, p. 245-252, 2006. Doi:[10.1016/j.jafrearsci.2006.06.002](https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2006.06.002)

SILVA, F. A. N. G.; LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B.; DUTTINE, M.; DA SILVA, F. T. Technological characterization of kaolin: Study of the case the Borborema-Seridó region (Brazil). **Applied Clay Science**, v. 44, p. 189-193, 2009. Doi:

[10.1016/j.clay.2009.01.015](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.015)

ŠOLC, W.; GERZABEK, M. H.; LISCHKA, H.; TUNEGA, D. Wettability of kaolinite (001) surfaces – Molecular dynamic study. 169, p. 47-54, 2011. Doi:

[10.1016/j.geoderma.2011.02.004](https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.02.004)

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. 2 ed. San Diego: Elsevier Science, 2003.

SPENCE, A. e KELLEHER, B. P. FT-IR spectroscopic analysis of kaolinite-microbial interactions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 61, p. 151-155, 2012. Doi:

[10.1016/j.vibspec.2012.02.019](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.02.019)

STUCKI, J. W. Properties and behavior of iron in clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 01, p. 423-475, 2006. Doi: [10.1016/S1572-4352\(05\)01013-5](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01013-5)

TANG, A., SU, L., LI, C. Effect of dry grinding on the physicochemical properties of silica materials prepared from kaolin residue. **Powder Technology**, v 218, p. 86-89, 2012. Doi: [10.1016/j.powtec.2011.11.044](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.044)

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação Química de Argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343-350, 2012. Doi: [10.1016/j.mspro.2012.06.046](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046)

TOMBÁČZ, E. E SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous in comparison with montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 105-124, 2006. Doi: [10.1016/J.CLAY.2006.05.009](https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2006.05.009)

TRAORÉ, K.; KABRÉ, T. S.; BLANCHART, P. Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix. **Ceramics International**, v. 29, p. 377-383, 2003.

UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O.; OFOMAJA, A. E. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay.



Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 292, p. 202-211, 2007. Doi: [10.1016/j.colsurfa.2006.06.024](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.024)

VANDENBERGHE, R. E. V. e DE GRAVE, E. **Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences**. Springer Berlin Heidelberg, Belgium, 2013, p 185.

VASILIADOU, I. A.; DIMITRIS, P.; CHRYSIKOPOULOS, C. V.; PANAGIOTARAS, D.; KARAKOSTA, E.; FARDIS, M.; PAPAVALASSIOU, G. Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: A combined ATR-FTIR and ¹H NMR study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 354-359, 2011. Doi: [10.1016/j.colsurfb.2011.01.026](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.01.026)

VENDITTI, F.; BUFALO, G.; LOPEZ, F. AMBROSONE, L. Pollutants adsorption from aqueous solutions: the role of the mean lifetime. **Chemical Engineering**, v. 66, p. 5922- 5929, 2011. Doi: [10.1016/j.ces.2011.08.015](https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.015)

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 465- 472, 2009. Doi: [10.1016/j.clay.2008.11.008](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.008)

VOLZONE, C.; ORTIGA, J. SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments. **Journal of**

Environmental Management, v. 92, p. 2590-2595, 2011. Doi: [10.1016/j.jenvman.2011.05.031](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.031)

WEI, S.; XIANG, W. Surface properties and adsorption characteristics for fluoride of kaolinite ferrihydrite and kaolinite-ferrihydrite association. **Journal of Food, Agriculture e Environment**, v. 10, p. 923 -929, 2012.

WISAWAPIPAT, W.; KHEORUENROMNE, I.; SUDDHIPRAKARN.; GILKES, R. J. Surface charge characteristics of variable charge soils in thailand. **Australian Journal of soil Research**, v. 48, p. 337 -354, 2010. Doi: [10.1071/SR09151](https://doi.org/10.1071/SR09151)

ZBIK, M. S. e FROST, R. L. Micro-structure differences in kaolinite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, p. 110-116, 2009. Doi: [10.1016/j.jcis.2009.07.038](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.038)

ZHANG, L.; LU, Q.; XU, Z.; LIU, Q.; ZENG, H. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, p. 222-231, 2012. Doi: [10.1016/j.jcis.2012.04.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.029)

ZHOU, C. H., KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3-9, 2013.