**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Síntese e estudo de propriedades coloidais de esmectita pilarizada com
polihidroxidação de alumínio**

Lucas Resmini Sartor

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2014**

Lucas Resmini Sartor
Engenheiro Agrônomo

**Síntese e estudo de propriedades coloidais de esmectita pilarizada com polihidroxidação
de alumínio**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de plantas

**Piracicaba
2014**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Sartor, Lucas Resmini

Síntese e estudo de propriedades coloidais de esmectita pilarizada com polihidroxidação de alumínio / Lucas Resmini Sartor. -- versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. -- Piracicaba, 2014.
65 p. : il.

Dissertação (Mestrado) -- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.
Bibliografia.

1. Argilas pilarizadas 2. Montmorillonita 3. Polímeros de alumínio 4. Reatividade de superfície I. Título

CDD 631.411
S251s

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de mestrado concedida para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Com orgulho e carinho, agradeço e dedico aos meus pais, Eloi e Rose, minha avó Lília e meu irmão Bruno, por todo apoio e incentivo.

Aos amigos, em especial Gabriel Andrade, Rodrigo Macedo, Jean Santos, Cybelle de Oliveira, Jairo Calderari, Leandro Góia, Raul Alfonso, Gustavo Rocha, Ana Paula Bettoni e Eleonora Zambrano.

Ao meu orientador Prof. Antonio C. de Azevedo (USP) e ex-orientador Prof. Antonio Uberti (UFSC), pelos ensinamentos e amizade construída, e também aos professores Marcelo Metri e Marcelo Alves.

Ao Prof. Vidal Barrón López de Torre, da Universidade de Córdoba, pelo auxílio na realização de algumas análises.

Aos docentes e técnicos da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP), pela ajuda prestada nos momentos requeridos.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 DESENVOLVIMENTO	13
2.1 Revisão bibliográfica	13
2.1.1 Bentonita e esmectita	13
2.1.2 Pilarização e argilas pilarizadas	15
2.1.3 Estudo das propriedades coloidais das argilas pilarizadas	19
2.2 Material e métodos	23
2.2.1 Fracionamento e purificação da bentonita	23
2.2.2 Pilarização	23
2.2.3 Capacidade de troca de cátions	24
2.2.4 Superfície específica e porosidade	24
2.2.5 Análise química total	25
2.2.6 Difractometria de raios X	25
2.2.7 Titulação potenciométrica	26
2.2.8 Adsorção de cobre (Cu^{2+})	27
2.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	30
2.3 Resultados e discussão	30
2.3.1 Análise química total	30
2.3.2 Difractometria de raios X	31
2.3.3 Capacidade de troca de cátions	37
2.3.4 Superfície específica e porosidade	37
2.3.5 Titulação potenciométrica	39
2.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	45
2.3.7 Adsorção de cobre (Cu^{2+})	47
2.3.7.1 Efeito do pH	47
2.3.7.2 Efeito do tempo de contato	49
2.3.7.3 Isotermas de adsorção	49
2.3.7.4 Parâmetros termodinâmicos e natureza da ligação	52
3 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	57

RESUMO

Síntese e estudo de propriedades coloidais de esmectita pilarizada com polihidroxidação de alumínio

Neste estudo, investigaram-se mudanças nas propriedades coloidais de uma esmectita pilarizada com polihidroxidação de alumínio. A solução pilarizante foi preparada mediante gotejamento de solução NaOH 0,4 mol L⁻¹ em solução de AlCl₃.6H₂O 0,2 mol L⁻¹, a qual foi adicionada à suspensão de argila de 1% m/m. Para avaliar mudanças nas propriedades das argilas, recorreu-se às técnicas de titulação potenciométrica descontínua, análise química total, DRX, FTIR, CTC e isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Além disso, foram realizados ensaios de adsorção de Cu²⁺ para avaliar a capacidade de remoção do metal de soluções aquosas pelas argilas pilarizadas e gerar informações relacionadas à interação entre adsorvente e adsorbato. Naturalmente, a argila apresentou espaçamento basal de 1,26 nm, ao passo que as pilarizadas apresentaram valores de 1,78 nm (500 °C) e 1,80 nm (350 °C). Dados da análise química total mostraram se tratar de uma montmorillonita com altos teores de Fe³⁺, e confirmou o aumento nos teores de Al³⁺ na estrutura da argila após pilarização. Os valores de área superficial específica e volume de microporos foram maiores para as argilas pilarizadas, enquanto que a CTC foi maior para a argila natural. A titulação potenciométrica mostrou modificação nas curvas de titulação com o processo de pilarização, em que nas argilas pilarizadas surgiram novos sítios de reação. Dentre as equações de adsorção aplicadas, Langmuir, Freundlich e Temkin, a primeira apresentou valores de r² das equações linearizadas maior para todas as argilas e menor desvio médio (Δg%) para argila natural, ao passo que a equação de Temkin mostrou valores de Δg(%) menores para as argilas pilarizadas. Parâmetros termodinâmicos confirmaram que a reação de adsorção de Cu²⁺ é espontânea para todas as argilas, principalmente para as argilas pilarizadas. Além disso, cálculos baseados em equações de Dubinin-Radushkevich evidenciam que a ligação é fraca entre metal e argila, caracterizando reações de fisissorção.

Palavras-chave: Argilas pilarizadas; Montmorillonita; Polímeros de alumínio; Reatividade de superfície

ABSTRACT

Synthesis and study of colloidal properties of an aluminum polyhydroxy cation pillared smectite

In this study, an Al-pillared smectite was synthesized and changes in its colloidal properties were investigated. The pillaring solution was prepared adding dropwise adequate volume of NaOH 0,4M to $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2M solution. Then, the pillaring solution was added to a 1% w/w clay slurry with constant stirring. Potentiometric titration, chemical analysis, XRD, FTIR, CEC and N_2 sorption/dessorption isotherms analysis were done to characterize the changes in clay properties. Moreover, adsorption experiments were carried out in order to evaluate the capacity of the pillared clays to remove Cu^{2+} from aqueous solution and to characterize the interaction between adsorbent and adsorbate. The natural clay has a basal spacing of 1.26 nm whereas the pillared clays reached 1.78 nm (500 °C) and 1.80 nm (350 °C) after calcination. Chemical analysis revealed that the montmorillonite used has high content of Fe^{3+} and the increase in the Al^{3+} amount in the structure of the pillared clays after pillaring process. The surface area and micropore volume were higher for the pillared clays and the CEC was higher for the natural clay. The pillaring process changed the potentiometric titration curves, wherein the pillared clays exhibited new reactive site. Experimental data were fit to Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption equations, being the the first one the best (highest r^2 value) for all the clays and lower standard deviation ($\Delta g\%$) for the natural clay. On the other hand, Temkin equation exhibited $\Delta g\%$ value lower for the pillared clays. Thermodynamics parameters demonstrate that the Cu^{2+} adsorption process is spontaneous for all the clays, but with higher values for the pillared materials. In addition, application of the Dubinin-Radushkevich equation revealed that the bond between the metal and the clay are weak, characterizing a physisorption.

Keywords: Pillared clays; Montmorillonite; Aluminum polymer; Surface reactivity

1 INTRODUÇÃO

Os filossilicatos de alumínio possuem importância acentuada do ponto de vista geoquímico e pedoquímico, tendo em vista suas propriedades coloidais marcantes, como elevadas superfície específica, capacidade de troca de cátions e capacidade adsortiva (KÄMPF; CURI, 2003). Se por um lado existem filossilicatos com superfícies praticamente neutras, por outro há aqueles com superfícies bastante reativas, apresentando propriedades físico-químicas distintas (JOHNSTON; TOMBÁ CZ, 2002).

Em condições naturais do solo, os filossilicatos 2:1 expansivos podem sofrer um processo de deposição de polímeros nas entrecamadas (geralmente hidróxi-alumínio), alterando as propriedades físico-químicas destes argilominerais, passíveis de serem exploradas. Este processo de precipitação de polímeros na entrecamada das argilas pode ser produzido e controlado em laboratório com o objetivo de criar mudanças nas propriedades físico-químicas do material intercalado, de interesse tecnológico (AUER; HOFMANN, 1993; GONZÁLEZ et al., 1999; SANABRIA et al., 2009). Para isso, argilas com propriedades expansivas são empregadas (esmetitas), permitindo a intercalação dos polímeros (polihidroxicação) na entrecamada do mineral. Esta técnica, conhecida como pilarização, gera materiais termicamente estáveis e com porosidade permanente, haja vista que o polihidroxicação utilizado na intercalação da argila impede o colapso da estrutura do mineral em altas temperaturas (SCHOONHEYDT, 1999).

No âmbito das engenharias química e de materiais, algumas técnicas para produzir argilas pilarizadas continuam sendo aperfeiçoadas e evoluíram muito nas últimas décadas (DEL REY-PERES-CABALLERO; PONCELET, 2000; KATDARE; RAMASWAMY; RAMASWAMY, 2000), principalmente para sintetizar catalisadores heterogêneos. Estas argilas formam um grupo de materiais micro e mesoporosos bastante estudado. Contudo, apenas uma fração do conhecimento acumulado por meio da aplicação industrial destes minerais é atualmente utilizada nas áreas agrícola e ambiental, havendo a possibilidade de expandir os conhecimentos já difundidos e consolidados do processo de pilarização para outras ciências.

Nesse contexto, a pilarização é uma técnica com capacidade de modificar as propriedades físico-químicas das argilas, exibindo grande versatilidade (KONSTANTINO et al., 2000; GIL et al., 2011). A técnica permite o controle das propriedades reativas do material intercalado, podendo apresentar um grande potencial para produção de argilas que possam catalisar reações de decomposição de moléculas orgânicas, de craqueamento seletivo

de moléculas, adsorverem poluentes, entrar na composição de fertilizantes de liberação lenta, imobilizar metais pesados no solo, entre outros.

Fundamentalmente, quando se deseja utilizar essas argilas pilarizadas para alguma aplicação, torna-se necessário conhecer aspectos relacionados às propriedades coloidais das mesmas, com o intuito de avaliar a reatividade. Tomam-se como exemplos a área superficial específica, a capacidade de troca de cátions, a composição química total, a acidez superficial, a expansividade e a carga na camada. Estas propriedades e características ditarão, ou possibilitará que seja inferida, a adequação desses materiais para um determinado fim.

Portanto, os objetivos deste trabalho são: i) Avaliar o uso de titulação descontínua de argila como método de investigação e de caracterização da acidez de superfície em coloides minerais; ii) avaliar modificações estruturais e nas propriedades coloidais das argilas com o processo de pilarização, utilizando alumínio como precursor do agente pilarizante; iii) avaliar a capacidade das argilas em remover Cu^{2+} de soluções aquosas e caracterizar as reações de adsorção quanto à natureza e espontaneidade.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Bentonita e esmectita

O termo bentonita foi primeiramente utilizado para designar um material de alta plasticidade encontrado próximo a Fort Benton, estado de Wyoming (EUA). Admite-se que esse material pode se formar por processos de alteração diagenética ou hidrotermal de vidros vulcânicos ou por processos de sedimentação em lagos salinos, normalmente por dissolução de material detrítico rico em esmectita (CHRISTIDIS; HUFF, 2009).

Basicamente, a bentonita é uma rocha em que há predomínio do argilomineral montmorillonita, do grupo das esmectitas, levando-a a apresentar algumas propriedades coloidais e tixotrópicas distintas de outras rochas e minerais (ODOM, 1894; EISENHOUR; BROWN, 2009). Este agrupamento de minerais está incluído na classe denominada de filossilicatos, estruturalmente constituídos por tetraedros e octaedros, nos quais um cátion central é coordenado por quatro ou seis oxigênios. Estes poliedros unem-se para formar planos de oxigênios que, ao se polimerizarem, formam camadas compostas por duas lâminas de tetraedros e uma de octaedros intercalante, como mostra a figura 1. Admite-se que a fórmula ideal da montmorillonita pode ser expressa como $R_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$, com R sendo o cátion trocável presente na entrecamada (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Sendo a montmorillonita o principal constituinte da bentonita, por isso de maior interesse, é justificável denotar suas características. Trata-se de um argilomineral dioctaedral, com cargas permanentes provindas, principalmente, de substituições isomórficas na lâmina octaedral (substituição mais comum de Al^{3+} por Mg^{2+}). Essas cargas negativas são compensadas por cátions básicos, como Na^+ e Ca^{2+} , que adentram a entrecamada do argilomineral para neutralizá-las. A expansividade e a reatividade da montmorillonita podem ser explicadas, em especial, por estas substituições isomórficas ocorridas nos octaedros, permitindo a hidratação da entrecamada do mineral seguido de expansão (JOHNSTON; TOMBÁČZ, 2002). Enfatiza-se que as substituições nas montmorillonitas ocorrem em grau não muito elevado. Apenas para comparação, admite-se que a carga na camada desse mineral pode variar de aproximadamente 0,2 a 0,6 por Si_4O_{10} , enquanto que para a illita e vermiculita pode variar de 0,75 a 0,9 e 0,6 a 0,9, respectivamente, inviabilizando parcial ou totalmente a expansão (MEUNIER, 2005).

Figura 1 - Estrutura cristalina de esmectita dioctaedral (MEUNIER, 2005)

O entendimento das características estruturais das esmectitas, tais como carga na camada, origem das cargas, tipo de cátion intercalante e fórmula química total, é de extrema importância quando se deseja utilizá-las em alguma aplicação, pois as mesmas são responsáveis pelas diferentes propriedades físico-químicas desses minerais, tais como estabilidade térmica, expansividade, viscosidade e reatividade (KLOPROGGE; KOMARNENI; AMONETTE, 1999). Pode-se afirmar que a expansividade das esmectitas é o principal fator responsável pelas propriedades diferenciadas desses minerais. Laird (2006) afirma que o comportamento expansivo das esmectitas é de grande complexidade, podendo haver até seis mecanismos envolvidos neste processo, e que alguns deles são diretamente influenciados pelo cátion intercalante, como observado em simulação realizada por Tao et al. (2010), os quais constataram para uma montmorillonita sódica que o espaço lamelar é maior se comparado à cálcica ou potássica. De forma simplificada, o processo de expansão decorre da entrada de água ou de algumas moléculas orgânicas polares na entrecamada do mineral, por meio de sobreposições das respectivas moléculas em camadas mais ou menos contínuas, levando à expansão (MEUNIER, 2005).

Comparando a montmorillonita com outros filossilicatos, a caulinita (estrutura 1:1) não apresenta comportamento expansivo devido às ligações que se estabelecem entre as camadas da argila. Com relação à illita e à vermiculita, apesar de também serem filossilicatos 2:1 e possuírem semelhança estrutural, apresentam maior carga na camada, acarretando no impedimento ou diminuição da expansão do mineral. No geral, essa situação torna esses argilominerais com reatividade inferior se comparado com as esmectitas, o que reflete diretamente na produção de argilas pilarizadas.

2.1.2 Pilarização e argilas pilarizadas

Primeiramente, deve-se elucidar em que consiste o processo de pilarização e quais são os critérios mínimos que as argilas devem apresentar para serem consideradas como argilas pilarizadas. Segundo definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), em relatório técnico apresentado por Schoonheydt et al. (1999), define-se como pilarização o processo em que um composto lamelar é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável, sem destruição da estrutura lamelar durante o processo. Com base nisso, os sólidos pilarizados devem apresentar como requisito: i) estabilidade térmica e distribuição de pilares ao nível molecular nas lamelas da argila, ii) ordenação das lamelas presentes no sólido que permitam gerar padrões de difração por técnicas de difratometria de raios X e, conseqüentemente, determinar o espaçamento do material no plano d_{001} , e iii) apresentar porosidade no espaço interlamelar o suficiente para permitir a entrada, no mínimo, da molécula de N_2 .

A montmorillonita, por se tratar de um sólido lamelar, é passível de ser pilarizada. Ao longo dos anos, diversos autores empregaram a montmorillonita com sucesso para produção de argilas pilarizadas (PESQUERA et al., 1991; KLOPROGGE et al. 1994; BINITHA; SUGANAM, 2006). Obviamente que outros argilominerais podem ser empregados, como a saponita e a beidelita (CHEVALIER et al., 1994; SCHUTZ et al., 1987).

No âmbito das engenharias química e de materiais, algumas técnicas para produzir argilas pilarizadas continuam sendo aperfeiçoadas e evoluíram muito nas últimas décadas (DEL REY-PEREZ-CABALLERO; PONCELET, 2000; KATDARE; RAMASWAMY; RAMASWAMY, 2000), principalmente para síntese de catalisadores heterogêneos. Estas argilas formam um grupo de materiais bastante estudado dentro dos grupos de materiais micro e mesoporosos.

A síntese de argilas pilarizadas é possível mediante precipitação de polihidroxicações na entrecamada de argilas expansivas, como por exemplo polihidroxicações de Al, Ga, Zr, Ti e outros. Estes compostos químicos funcionam como suportes (figura 2), ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila e são denominados agentes pilarizantes (SCHOONHEYDT et al., 1999).

Figura 2 - Representação esquemática do processo de pilarização com polihidroxicátions de alumínio. Primeiramente ocorre troca iônica entre os cátions interlamelares da argila e o agente pilarizante (intercalação), seguido de calcinação e formação da argila pilarizada

Os polihidroxicátions utilizados podem ser entendidos como um composto da classe dos polioxometalatos, do tipo Keggin, os quais formam aglomerados de poliedros compartilhados por oxigênios, com um tetraedro central (AlO_4) rodeado por doze octaedros com faces compartilhadas (AlO_6). Os mesmos possuem dimensão iônica relativamente grande, são resistentes à degradação oxidativa, apresentam propriedades que podem ser controladas ao nível atômico ou molecular e elevada estabilidade térmica (MIZUNO; YAMAGUCHI; KAMATA, 2005).

Admite-se que a solução composta pelos polihidroxicátions de alumínio utilizados na pilarização, chamada de solução pilarizante, é composta pelos íons $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, abreviado como Al_{13} , precursores dos pilares. Por outro lado, há estudos propondo que esses íons podem se converter em $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$, referido como Al_{30} , por meio de reações de isomerização e dimerização (ALLOUCHE; TOULELLE, 2003), como podem ser vistos na figura 3. Ainda, por se tratar de reações em meio aquoso, outras espécies iônicas surgem além do Al_{13} , como $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (SCHUTZ et al., 1987; BERGAYA; AOUAD; MANDALIA, 2006), as quais também podem formar os pilares de alumínio. Portanto, mesmo

em soluções em que o íon de Keggin não é predominante, a pilarização é possível (SCHOONHEYDT et al., 1993).

Figura 3 - Estrutura de Al_{13} e Al_{30} (ALLOUCHE; TAULELLE, 2003)

A intercalação do polihidroxidação na entrecamada da argila é feita mediante contato entre a solução pilarizante e a argila, ocorrendo troca entre os cátions da entrecamada e os cátions da solução. Como mencionado, o alumínio é o elemento precursor mais comum para compor os poliedros do polihidroxidação, mas há diversos outros elementos potencialmente utilizados (VALVERDE et al., 2000; BRADLEY; KYDD; YAMDAGNI 1990). O método mais utilizado para obtenção do polihidroxidação de alumínio é a hidrólise de solução salina de alumínio com uma base, principalmente $AlCl_3$ e $NaOH$, respectivamente, mas há outros métodos utilizando outros sais. Além disso, em revisão realizada por Bergaya, Aouad e Mandalia (2006), outros métodos podem ser empregados, como a dissolução do alumínio em HCl ou por meio da eletrólise de solução aquosa de $AlCl_3$.

A maioria dos trabalhos encontrados com síntese de argilas pilarizadas é realizada em suspensões diluídas do argilomineral, inferior a 2% (m/m), a qual sofre adição vagarosa de solução pilarizante também diluída, seguido de repetidas lavagens, secagem da argila e calcinação (LI; SCALA; MA, 1996; KARAMANIS et al., 1997; NARAYANAN; DESHPANDE, 2000; MANOHAR; NOELINE; ANIRUDHAN, 2006). Essas condições de preparo tornam a utilização de argilas pilarizadas inviável em larga escala, devido à demanda de tempo e de reagentes (AOUAD; MANDALIA; BERGAYA, 2005). Em contrapartida, há estudos de síntese empregando soluções concentradas, como Schoonheydt et al. (1993) que utilizou diferentes suspensões concentradas de argila e de solução pilarizante. Salerno e Mandioroz (2002) e Storaro et al. (1996) procederam a pilarização empregando dispersões concentrada de argila, 50% (m/m). Alguns autores, ao invés de soluções diluídas de argila, utilizaram o pó diretamente na solução pilarizante, garantindo bons resultados (SCHOONHEYDT; LEEMAN, 1992; VICENTE; LAMBERT, 2003). Além disso, alguns

autores estudaram métodos para pilarização que demandem menos tempo e maior eficiência, como empregando ultrassom, podendo ser aprimorada para produção em maior escala (AOUAD; MANDALIA; BERGAYA, 2005; MORENO et al., 1997; KATDARE; RAMASWAMY; RAMASWAMY, 2000).

Além do alumínio, outros metais podem constituir a estrutura do agente pilarizante, possibilitando, também, empregá-los em diferentes proporções. Volzone (2001) utilizou cromo para pilarização de esmectitas. Awate, Waghmode e Agashe (2004), Gandía et al. (1999), Gil, Vicente e Gandi (2000) e Matthes, Madsen e Kahr (1999) alcançaram altos valores basais e estabilidade térmica quando pilarizaram uma montmorillonita com zircônio. Christiano, Wang e Pinnavaia (1985) conseguiram obter argila pilarizada utilizando nióbio e tântalo, enquanto que Carriazo, Molina e Moreno (2008) e Sanabria et al. (2009) produziram pilares mistos de Al-Fe-Ce. Ainda com pilares mistos, Pálinkó, Lázár e Kiricsi (1997), Colombo e Violante (1997) e Ksontini, Najjar e Ghorbel (2008) sintetizaram materiais a partir de montmorillonita empregando Al e Fe. Resultados positivos também foram encontrados por Binitha e Sugunan (2006) e Klopogge et al. (1994), os quais utilizaram gálio e titânio, respectivamente.

Como base nos trabalhos citados acima, afirma-se que há diversas possibilidades de síntese do polihidroxicação, cada qual conferindo às argilas pilarizadas diferentes propriedades e comportamentos catalíticos e adsorptivos. Isso torna a técnica ainda mais complexa e dinâmica quando se levam em conta outros fatores, como a argila utilizada e o método de preparo. Portanto, dependendo das características e propriedades do argilomineral natural, do material pilarizado e das condições em que o mesmo foi preparado, ele poderá mostrar-se adequado para uma determinada aplicação.

As argilas pilarizadas são bastante versáteis e podem ser utilizadas para diversos fins. A tabela 1 mostra alguns estudos aplicando montmorillonitas pilarizadas, com enfoque ambiental, não incluindo aplicações industriais de catálise.

Além do que está exposto na tabela abaixo, a técnica apresenta algumas potencialidades em estudo de solos, haja vista que o polihidroxicação utilizado na pilarização é estruturalmente semelhante aos monômeros hidróxi formadores dos polímeros hidróxi da entrecamada dos minerais 2:1HE, os quais ainda não tem a gênese totalmente elucidada (AZEVEDO et al., 2012). Isso abre possibilidade de estudos de gênese de minerais 2:1 HE em solos, por exemplo.

Tabela 1 - Algumas aplicações de esmectitas pilarizadas, com enfoque ambiental

Referência	Aplicação
Konstantinou et al. (2000)	Remoção eficiente dos herbicidas propazina, prometrina e atrazina de soluções aquosas.
Chirchi e Ghorbel (2002)	Catalisador na degradação de nitrofenol, poluente tóxico persistente no ambiente.
Gil et al. (2011)	Remoção de tintas e corantes de soluções aquosas, empregando azul de metileno e alaranjado II.
Li, Scala e Ma (1996) Matthes, Madsen e Kahr (1999) Eloussaief, Sdiri e Benzina (2013) Manohar, Noeline e Anirudhan (2006)	Adsorção de metais pesados, como Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Hg^{2+} , mostrando grande potencial de remoção de metais pesados de soluções aquosas.
Zielke e Pinnavaia (1988)	Adsorção de clorofenols, com resultados positivos empregando diferentes argilominerais.
Ping-Xiao e Zong-Wen (2005)	Uso na formulação de fertilizantes fosfatados, aumentando eficiência e prevenindo a fixação de fósforo no solo.
Gerstl, Nasser e Mingelgrin (1998)	Controle na liberação do herbicida alachlor, com liberação mais lenta se comparado com as formulações comerciais.
Michot e Pinnvaia (1991)	Adsorção de clorofenols com possibilidade reutilização da argila pilarizada, por um processo de “reciclagem térmica”.
Caudo et al. (2008)	Catalisador de vias oxidativas no tratamento de água residuária da indústria alimentícia.

2.1.3 Estudo das propriedades coloidais das argilas pilarizadas

A característica mais comum entre argilas pilarizadas está relacionada com o aumento da distância basal e da área superficial específica (ASE) após calcinação. Dessa forma, a DRX e a determinação da área superficial específica das argilas são técnicas que, em um primeiro momento, validarão se o processo de pilarização foi efetivo. A tabela 2 expõe alguns trabalhos realizados, considerando os melhores resultados encontrados por cada autor para montmorillonitas pilarizadas com alumínio. A comparação entre os espaçamentos basais e ASE evidenciam que a pilarização causa modificações na estrutura, expondo o espaço lamelar com maior intensidade. Observa-se que alguns valores diferem acentuadamente, resultado dos diferentes métodos de síntese e da argila utilizada.

Uma propriedade importante que diferencia as argilas pilarizadas das naturais é a acidez superficial. Além da acidez existente na argila natural, há também aquela proveniente do pilar localizado na entrecamada do mineral, em que natureza, quantidade e força dependem do método de síntese. Bandosz et al. (1994) assumiram que houve surgimento de novas

constantes de acidez (pKa) providas do pilares após calcinação da argila. O mesmo foi constatado por Mrad et al. (1997), que encontraram novos sítios reativos inexistentes na argila natural. Salerno, Asenjo e Mandioroz (2001) afirmam que a acidez da argila aumentou acentuadamente quando a mesma foi pilarizada com alumínio, comprovado pela adsorção de amônio. Da mesma forma, Bagshaw e Cooney (1993) e Kou, Mandioroz e Muñoz (2000) concluíram que a pilarização aumentou o número de sítios ácidos das argilas, mas dessa vez utilizando piridina como molécula prova. Carvalho et al. (2003) e Lambert e Poncelet (1997) afirmam que as argilas pilarizadas com alumínio apresentam principalmente sítios ácidos de Lewis, decorrente dos pilares.

Tabela 2 - Temperatura de calcinação (T), espaçamento basal (d_{001}) e área superficial específica (S_{BET}) de esmectitas pilarizadas com alumínio

Referência	T °C (calcinação)	d_{001}^* (nm)	d_{001} (nm)	S_{BET}^* (m ² g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
Pergher e Sprung (2005)	450	1,55	1,85	41	286
Karamanis et al. (1997)	500	-	1,76	-	110
Salerno, Asenjo e Mandioroz (2001)	500	1,50	1,84	81	310
Katdare, Ramaswamy e Ramaswamy (2000)	500	-	1,86	-	236
Mrad et al. (1997)	500	1,27	1,97	30	204
Narayanan e Deshpande (2000)	400	1,26	1,74	27	184
Aouad, Mandalia e Bergaya (2005)	300	1,29	1,83	29	289
Aouad et al. (2006)	300	-	18,9	29	289
Storaro et al. (1996)	400	-	1,87	-	313
Moreno et al. (1997)	400	-	1,92	-	305

* Valores referentes à argila natural

Assim, uma maneira de estudar as propriedades coloidais das argilas é através da titulação potenciométrica, técnica usualmente aplicada para caracterizar propriedades de superfície de diversos materiais. Esta técnica possibilita o estudo do comportamento coloidal dos argilominerais, assim como suas propriedades catalíticas. Contescu, Hu e Schwarz (1993), Jagiello et al. (1994), Bandosz et al. (1994) e Janek e Lagaly (2001) validaram a utilização da titulação potenciométrica para avaliação da acidez de argilas, por meio da determinação de constantes de acidez (pKa). Avena, Cabrol e de Pauli (1990) constataram que a pilarização das argilas poderá modificar o comportamento das curvas de titulação, tendo em vista as modificações nas propriedades ácidas da argila modificada.

Alguns detalhes devem ser levados em consideração quando se realiza a titulação potenciométrica. A influência do tempo de equilíbrio durante a titulação é um aspecto

importante a ser considerado, o qual pode gerar valores irreais (SCHROTH; SPOSITO, 1997). Outro fator é o montante de ácido ou base utilizados e exposição da argila a valores de pH extremos, o que poderá causar dissolução da amostra (MRAD et al., 1997). Há meios para evitar tais problemas, como o emprego da titulação descontínua, a qual mantém as amostras com volumes constantes durante a reação e evita exposição das argilas a valores muito altos ou muito baixos de pH no início da titulação. Além disso, esta técnica permite que o tempo equilíbrio da solução seja alcançado de acordo com a necessidade de cada material (DUC; GABORIAUD; THOMAS, 2005; GU; EVANS; BARABASH, 2010). Por outro lado, Tertre et al. (2006) constataram que a titulação descontínua não gera resultados favoráveis quando comparada com a tradicional (contínua), levando a resultados mais difusos e variando significativamente com o tempo. Estes autores defendem que há dissolução do material e hidrólise associada das espécies em solução.

Juntamente à titulação potenciométrica, a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também é uma técnica eficaz para gerar informações relacionadas às modificações estruturais e reatividade dos argilominerais. Esta técnica pode ser aplicada tanto para quantificação de algum parâmetro quanto para propósitos qualitativos ou interpretativos (REEVES, 2010). Normalmente o intervalo do espectro utilizado para o estudo de minerais de argila está compreendido entre 4.000 e 250 cm^{-1} , sendo este intervalo em que geralmente se encontram as frequências moleculares fundamentais para estudo dos argilominerais (JANIK; HENRY; SKJEMSTAD, 1998; MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001). A grande maioria dos trabalhos de pilarização realiza a caracterização de argilas em intervalos compreendidos entre 4.000 e 400 cm^{-1} (TICHIT; FAJULA; FIGUERAS, 1988; KLOPROGGUE; FROST, 1999; KLOPROGGE et al., 2002; BINITHA; SUGUNAN, 2006), permitindo a caracterização dos principais grupos funcionais de superfície das argilas, bem como modificações ocorridas com a pilarização.

Bell, Citro e Hodge (1991) apontam que a caracterização dos grupos funcionais hidroxila em minerais é possível, e adequada, por meio da espectroscopia, visto que muitos grupos hidroxilas são sítios ácidos reativos quando o coloide encontra-se em solução. Lerot e Low (1976) também estudaram, com sucesso, as propriedades estruturais e de superfície da montmorillonita utilizando o espectro de na região do infravermelho médio. Para argilas pilarizadas, os espectros de absorção sofrem modificações após a intercalação de polímeros na entrecamada dos filossilicatos, influenciando na reatividade superficial dos minerais devido modificações da acidez do material. Após a pilarização da beidelita, Kloprogge e Frost (1999) apontam que regiões de estiramento de ligações OH tornaram-se mais intensas no espectro,

enquanto que a banda do grupo silanol está ausente após a pilarização. Além disso, os autores afirmam que o complexo Al_{13} causa modificação e aparecimento de bandas de absorção devido às ligações que possam ocorrer entre as lâminas tetraédricas e o polímero de alumínio.

Outra propriedade importante das argilas pilarizadas é capacidade adsortiva, muitas vezes superior às das argilas que as originaram no processo de síntese. Estudos físico-químicos relacionados ao equilíbrio da adsorção na interface sólido-líquido são amplamente empregados para caracterização das propriedades de adsorção de argilas (GUERRA et al., 2008; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2005; ELOUSSAIEF; SDIRI; BENZINA, 2013). Para tal, o uso de isotermas de adsorção, aplicando equações facilmente linearizáveis, é amplamente empregado, gerando informações da capacidade do adsorvente de retirar poluentes de soluções aquosas, por exemplo (KARAMANIS; ASSIMAKOPOULOS, 2007; COOPER et al., 2002; MANOHAR; NOELINE; ANIRUDHAN, 2006). As equações comumente empregadas são as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, os quais expressam propriedades e afinidade entre adsorvente e adsorbato com os parâmetros que compõem as equações (KARAMANIS; ASSIMAKOPOULOS, 2007; VELI; ALYHÜZ, 2007)

A isoterma de Freundlich é representada por uma equação empírica que pode ser aplicada em superfícies com sítios de adsorção energeticamente heterogêneas, para adsorção não ideal e em multicamadas. A equação de Langmuir foi primeiramente derivada para adsorção de gases em superfícies sólidas, e que foi estendida para adsorção de metais em sólidos porosos. A equação é derivada assumindo que todos os sítios de adsorção são energeticamente iguais e independentes, considerando a adsorção em uma monocamada para altas concentrações de adsorbato. Para a equação de Temkin assume-se que a diminuição na energia da adsorção é proporcional ao aumento de sítios ocupados.

Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção e características da ligação entre adsorvente e adsorbato também podem ser determinados, como energia livre de Gibbs (G), entalpia (H), entropia (S) e se a ligação trata-se de uma fisissorção ou quimissorção, melhor caracterizando os materiais quanto às características e à força das ligações. Para tanto, equações termodinâmicas podem ser empregadas, juntamente com equações de adsorção segundo Dubinin-Radushkevich. Baseando-se nisso, a maioria dos trabalhos mostra que a espontaneidade das reações de adsorção, na maioria das vezes, é maior para as argilas pilarizadas, de caráter exotérmico (TAHIR; RAUF, 2003; GUERRA et al., 2008) e que a força da ligação normalmente apresenta-se como fraca, caracterizando uma fisissorção entre

os metais e as argilas (KUBILAY et al., 2007; SARI; TUZEN; SOYLAK, 2007; VELI; ALYÜZ, 2007).

2.2 Material e métodos

2.2.1 Fracionamento e purificação da bentonita

A bentonita utilizada foi fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste S.A., denominada comercialmente de BRASGEL. Trata-se de bentonita natural finamente moída, originalmente policatiônica.

Realizou-se o fracionamento e purificação da bentonita visando diminuir a quantidade de impurezas do material e concentrar o argilomineral desejado (montmorillonita), a ser pilarizado. As amostras foram purificadas utilizando-se o método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (MEHRA; JACKSON, 1960) para remoção de ferro secundário. Para retirada da matéria orgânica, foi realizado tratamento com solução de peróxido de hidrogênio a 30% em aquecimento brando (80 °C). Após cada tratamento, o material foi lavado com acetato de sódio ou álcool etílico (96%) duas vezes, centrifugado e descartado o sobrenadante.

Após a retirada de matéria orgânica e dos óxidos de ferro secundários, o material foi disperso com solução de Na_2CO_3 0,1 g L^{-1} e peneirado (< 270 mesh) para remoção da fração areia. A fração que passou na peneira foi transferida para proveta de 1 litro, na qual houve sedimentação das partículas e separação da fração com diâmetro inferior a 2 μm (JACKSON, 1979).

Após obtenção da argila purificada e fracionada, a mesma foi saturada com o elemento sódio. Esta argila será referida como argila natural (Mt) no decorrer do texto, diferindo da bentonita pelo processo de purificação e fracionamento.

2.2.2 Pilarização

O método de pilarização foi baseado na metodologia utilizada por Pesquera et al. (1991). A solução pilarizante foi obtida em temperatura ambiente por meio do gotejamento constante de solução NaOH 0,4 mol L^{-1} (Solução TitriPUR, Merck) em solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol L^{-1} (Sigma-Aldrich), para obtenção dos polihidroxicações de alumínio, sob constante agitação e a uma taxa de no máximo 1 ml min^{-1} . A solução foi agitada por um

período de 15 h, sendo as duas primeiras horas de agitação a temperatura de 60 °C e o restante do tempo a temperatura ambiente.

Concomitantemente ao preparo da solução pilarizante, a argila natural foi agitada em mesa agitadora durante uma noite com água deionizada, suspensão de 1% (m/m), para possibilitar a expansão do material. Para intercalação da argila, gotejou-se a solução pilarizante a uma taxa máxima de 5 ml min⁻¹ na suspensão de argila, sob agitação magnética vigorosa. Após o término do gotejamento, o material continuou sob agitação durante um período de 20 h. Posteriormente, o material foi lavado com água deionizada até que o sobrenadante estivesse livre de cloro, indicado pelo teste com nitrato de prata.

Após a intercalação dos polímeros na entrecamada da argila, conforme descrito acima, o material foi separado em duas alíquotas e uma calcinada a 350 °C e a outra a 500 °C, durante 3 h, e foram denominadas de PILC350 e PILC500, respectivamente. Com isso, obtiveram-se as argilas pilarizada.

2.2.3 Capacidade de troca de cátions

A determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) foi realizada através da saturação da amostra com um cátion índice, neste caso o sódio (NaOAc), que posteriormente foi deslocado por solução de acetato de amônio (NH₄OAc), tamponada a pH 7,0 (USDA, 2004). Para a análise utilizou-se 0,5 g de argila e 30 ml de solução de NaOAc, as quais foram agitadas em mesa agitadora por um período de 12 h. As amostras foram lavadas com álcool e centrifugadas seis vezes, a 3.000 rpm por 8 min, para retirada do excesso de sódio. Após as lavagens, as amostras foram agitadas por 12 h com 50 ml de solução de NH₄OAc para deslocar o sódio, centrifugadas e coletados os sobrenadantes, os quais foram diluídos para realização das determinações.

2.2.4 Superfície específica e porosidade

Para determinação da área superficial específica e porosidade, recorreu-se ao método de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), utilizando-se o aparelho Micromeritics ASAP 2010. As amostras passaram por processo degaseificação a 125 °C por período de 10 h. A adsorção foi realizada a 77,35 K com intervalo de pressão relativa (P/P₀) de 0,001 a 0,996.

A determinação da área superficial específica de cada material foi baseada nas equações propostas por Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Langmuir. O volume de

microporos (V_{micro}) foi calculado pelo método t -plot. Para o diâmetro médio de poro (DMP) utilizou-se a equação $4V/A$ por BET.

2.2.5 Análise química total

A análise química total foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), para os elementos maiores em pastilha fundida. As amostras foram analisadas pelo Laboratório de Fluorescência de Raios X, Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Geotectônica (USP).

2.2.6 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi empregada para identificar e caracterizar as argilas natural e pilarizadas. Para tanto, foram empregados os métodos das lâminas orientada e em pó. Os tratamentos realizados para obtenção dos difratogramas pelo método da lâmina orientada foram:

- Saturação com etilenoglicol a 25 °C (EG);
- Saturação da amostra com sódio a temperatura ambiente (Mt);
- Pilarização com temperaturas de calcinação de 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500). Além disso, obteve-se o difratograma da argila não pilarizada, apenas intercalada (PI) com o polihidroxidação a 25°C. Entende-se por intercalada quando ocorre a introdução do polihidroxidação na entre-camada do mineral, e não se realiza o processo de calcinação.

Para geração dos difratogramas foi utilizado o Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, com radiação $\text{CuK}\alpha$, com intervalo de análise de 3 a $40^\circ 2\theta$, o qual encobre toda a família de planos desejada da esmectita, com tempo de contagem de 3 segundos por passo e passo de $0,02^\circ 2\theta$.

Para melhor caracterização do material, recorreu-se a difratogramas referentes ao plano d_{060} da argila natural, pelo método da lâmina em pó, utilizando-se contagem de 30 seg/passos e passo de $0,02^\circ 2\theta$. Além disso, estimou-se a quantidade de interstratificado esmectita-caulinita na argila natural, comparando-se os difratogramas gerados pela solvatação

da argila com EG e calculado pelo programa NEWMOD, desenvolvido por R. C. Reynolds (Dartmouth College, Hanover, New Hampshire) em 1985.

2.2.7 Titulação potenciométrica

A geração das curvas de titulação potenciométrica dos filossilicatos foi baseada na metodologia descrita por Ammann (2003), sendo um método de titulação descontínua. A mesma baseia-se na geração curvas de titulação por meio da interpolação dos valores obtidos de pH em função do volume de ácido ou base adicionado (V) nas amostras, com aproximadamente 40 pontos de leitura apenas. Para isso, foi adicionado $100.5 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ da argila desejada em 40 recipientes, nos quais foram adicionados diferentes quantidades do titulante (NaOH ou HCl 0.1 mol L^{-1} , soluções TitriPUR, Merck), a fim de obter valores de pH de cada amostra de acordo com o volume do titulante adicionado. Os recipientes contendo as soluções foram agitados por 24h em mesa agitadora com posterior leitura do pH de cada suspensão. Esses valores geraram pares ordenados em um plano cartesiano (V, pH), os quais foram interpolados para formação da curva de titulação, utilizando o programa CurtiPot (GUTZ, 2010), o qual emprega interpolação por splines cúbicos. A principal justificativa para o uso desta técnica é o tempo necessário para que a suspensão de argila alcance o equilíbrio com a adição de ácido ou base e para evitar dissolução do material.

Como titulantes foram utilizados HCl 0.1 mol L^{-1} e NaOH 0.1 mol L^{-1} , como mencionado anteriormente. Todos os recipientes tiveram os volumes ajustados para 12 ml adicionando-se solução de NaCl 0.01 mol L^{-1} , preparada com água ultrapura Milli-Q. Os recipientes contendo a solução foram agitados pelo mesmo tempo em uma mesa agitadora e as leituras dos valores de pH foram realizadas após 24 h. Todos os valores medidos de pH foram plotados no mesmo gráfico, sendo que valores negativos de NaOH equivalem a valores positivos de HCl (p.ex.: $-0.02 \text{ ml NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ equivale a $0.02 \text{ ml HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$).

De posse das curvas de titulação e para melhor análise dos resultados, foram plotados gráficos de $\Delta V / \Delta \text{pH} \times \text{pH}$, permitindo melhor análise dos sítios reativos das argilas. Mrad et al. (1997) afirmam que considerar intervalo de pH entre 3 e 9 evita problemas de dissolução da argila, o que pode interferir nos resultados. Os dados plotados mostraram-se bastante espalhados acima de pH 10, por isso considerou-se o intervalo de pH entre 3 e 10 para o estudo de titulação.

2.2.8 Adsorção de cobre (Cu^{2+})

O estudo de adsorção de cobre foi realizado pelo método da batelada. Todos os experimentos foram conduzidos utilizando 60 mg de argila em 30 ml de solução contendo cobre (Cu^{2+} , solução padrão Tritisol, Merck). Para avaliação do efeito do pH, realizou-se a adsorção em valores de pH entre 2 e 6 $\pm 0,2$, com concentração do metal de 50 mg L^{-1} . A avaliação do tempo de contato entre as argilas e a solução de cobre também foi testada, em intervalos de 30, 60, 120, 180, 240, 360, 600 e 1200 min, a temperatura ambiente e valor de pH de 6,0 $\pm 0,2$. Também foram obtidas isotermas de adsorção variando-se a concentração de cobre em solução entre 20 e 200 mg L^{-1} , a pH 6,0 $\pm 0,2$ e temperatura ambiente. O ajuste do pH foi realizado adicionando-se NaOH e HCl 0,1 mol L^{-1} (soluções TitriPUR, Merck) até que a argila suspensa alcançasse o equilíbrio nos valores desejados. Para todos os testes, as soluções contendo as argilas foram centrifugadas a 2.000 rpm por 8 min e coletado os sobrenadantes para determinação do cobre em espectrofotômetro de absorção atômica.

Para obtenção da quantidade de metal adsorvido nas argilas empregou-se a expressão:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

em que q_e é a concentração do metal adsorvido na argila (mg g^{-1}), V o volume da solução (L), C_i a concentração inicial de cobre na solução (mg L^{-1}), C_f a concentração final do cobre em solução (mg L^{-1}) e m a quantidade de argila utilizada (g).

Recorreu-se a geração de isotermas de adsorção segundo as equações de Langmuir, Freundlich e Temkin, com a finalidade de gerar informações a respeito da capacidade do adsorvente de retirar cobre de soluções aquosas. A equação linearizada da isoterma de Langmuir pode ser representada como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

em que C_e representa concentração do metal em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e a concentração do metal adsorvido na argila no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_o e b constantes de Langmuir relacionadas à capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e energia de adsorção (L mg^{-1}), respectivamente. Considerando C_e/q_e como variável dependente e C_e como

independente, obtêm-se os valores das constantes, em que $1/Q_0$ é o coeficiente angular e $1/Q_0b$ o coeficiente linear da reta. De posse dos parâmetros encontrados pelas equações de Langmuir, diagnosticou-se se a adsorção é favorável ou não, determinando-se o termo R_L , um parâmetro de equilíbrio, proposto por Hall et al. (1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

em que C_0 é o maior valor de concentração inicial do cátion em solução (mg L^{-1}), nesse caso 200 mg L^{-1} . O parâmetro R_L caracteriza a isoterma da seguinte forma: se $R_L > 1$, então a isoterma que representa a adsorção é desfavorável; $R_L = 1$ é linear; $R_L < 1$ é favorável; e $R_L = 0$ é irreversível.

Para a equação de Freundlich, segue a expressão linearizada:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

em que k_f e $1/n$ são constante de Freundlich relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente. Segue-se o mesmo raciocínio da equação de Langmuir para obtenção das constantes, por meio dos valores de coeficiente angular e linear da reta (4).

A equação de Temkin segue abaixo, a qual também pode ser aplicada para reações de equilíbrio na interface sólido-líquido:

$$q_e = A \ln C + B \quad (5)$$

em que A e B são parâmetros da equação estimados pela linearização da reta.

A fim de melhor comparar os valores gerados pelas isotermas, calculou-se o desvio padrão normalizado (MANOHAR; NOELINE; ANIRUDHAN, 2006):

$$\Delta g(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})/q_e^{\text{exp}}]^2}{n - 1}} \quad (6)$$

em que ‘exp’ e ‘cal’ são os valores experimentais e calculados e n é número de medidas realizadas.

Também foram calculados parâmetros termodinâmicos a fim de avaliar a natureza da adsorção entre o cobre e as argilas. Para isso foram realizadas adsorções em três temperaturas diferentes, 35, 45 e 55 °C, cujos valores foram aplicados nas equações mostradas a seguir:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

em que K_d é a constante de distribuição, ΔG , ΔH e ΔS referem-se às variações da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, respectivamente, T à temperatura (Kelvin) e R à constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Os valores de ΔH e ΔS foram determinados a partir dos valores dos coeficientes angular e linear da reta no gráfico plotado de $\ln K_d$ versus $1/T$, utilizando a equação termodinâmica linearizada (9).

As equações de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin são insuficientes para explicar as características físico-químicas da adsorção, por isso recorreu-se à equação de Dubinin-Radushkevich (D-R):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (12)$$

em que q_e é a quantidade de metal adsorvido (mol g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}), β é uma constante relacionada à energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$), ε é o potencial de Polanyi e C_e é a concentração molar do metal em solução no equilíbrio. Ao utilizar a equação linearizada (10) obtém-se a plotagem de ε^2 versus $\ln q_e$, obtendo-se os valores de β e q_m .

2.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Foram gerados os espectros na região do infravermelho médio das argilas natural e pilarizadas, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , empregando-se pastilhas prensadas de KBr. Para confecção das pastilhas, o KBr foi moído para alcançar partículas de tamanho fino e misturado com as argilas, sendo prensadas a 5 t com prensa hidráulica. A proporção de argila/KBr foi de 0,5 mg/100 mg e a obtenção do espectros foi realizada com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. As análises foram realizadas nas dependências do órgão de pesquisa EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, em São Carlos (SP).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Análise química total

Por meio da análise química (tabela 3), observa-se que a bentonita possui, em maiores quantidades, Ca^{2+} , Na^+ e K^+ como cátions interlamelares, caracterizando um material rico em montmorillonita policatiônica. Ao pilarizar a argila natural, notam-se perdas acentuadas de Ca^{2+} e Na^+ da entrecamada da montmorillonita, e aumento nos teores de Al^{3+} , evidenciando a troca iônica do agente pilarizante pelos cátions ocupantes da entrecamada. O K^+ provavelmente está mais fortemente retido na entrecamada, por isso não houve expressiva diminuição nos teores deste elemento se comparado com os demais cátions intercalantes. Os valores altos de Fe, possivelmente localizados nos octaedros, evidenciam que a montmorillonita apresenta altos teores do referido elemento na lâmina octaedral.

Após a pilarização, observa-se que os teores de silício diminuíram se comparados com a argila natural, sendo um indício de que houve dissolução de tetraedros durante a pilarização (MRAD et al., 1997). Além disso, a incorporação de alumínio após a pilarização ocorreu e foi semelhante nas argilas pilarizadas.

Tabela 3 – Análise química total da bentonita, das argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

	Bentonita	Mt	PILC350	PILC500
	-----%-----			
SiO₂	57,500	61,440	51,740	53,290
TiO₂	0,992	0,854	0,817	0,894
Al₂O₃	18,780	14,950	25,770	26,660
Fe₂O₃	8,010	8,950	7,580	7,560
MgO	2,610	2,640	2,210	2,250
CaO	1,190	1,240	0,030	0,020
Na₂O	2,120	2,540	0,040	0,040
K₂O	0,380	0,410	0,260	0,260
Loi*	7,800	6,990	11,790	7,960

*Perda por ignição

2.3.2 Difratometria de raios X

a) Argila natural

Na figura 4 está representado o difratograma da argila natural pelo método da lâmina em pó, a fim de identificar os minerais presentes na fração argila da bentonita. Dois minerais primários foram identificados, sendo eles o anatásio e o quartzo. Os mesmos apresentam picos mais proeminentes nos ângulos de $25,3^{\circ}2\theta$ e $26,6^{\circ}2\theta$, com espaçamento de 0,353 e 0,335 nm, respectivamente. Além disso, e como esperado, tem-se a esmectita como o filossilicato predominante, representada pelo espaçamento basal de 1,26 nm, referente ao plano d_{001} . O pico próximo a $20^{\circ}2\theta$ também se refere à esmectita, mas agora representando o plano d_{002} . Enfatiza-se que os minerais primários não são favoráveis ao processo de pilarização, pois não apresentam comportamento expansivo e são de pouca reatividade quando comparados com a esmectita.

Figura 4 – Difratoograma de raios X da fração argila natural, lâmina em pó. Montmorillonita (Mt); quartzo (Qz); anatásio (An)

Na figura 5 está representado o difratograma de raios X da argila natural, pelo método da lâmina orientada. Esta técnica permite uma melhor caracterização dos filossilicatos presentes, pois há privilégio dos planos d_{00l} destes minerais, ao longo do eixo c . A expansividade da esmectita foi confirmada ao comparar os difratogramas de raios X da argila natural com a argila solvatada com etilenoglicol (EG), o que promoveu expansão do filossilicato de 1,26 para 1,78 nm, referente ao plano d_{001} . Outros picos nos planos d_{00l} da esmectita também são bastante evidentes no tratamento com etilenoglicol, iniciando com difração principal no plano d_{001} , em angulações baixas ($5,0^\circ 2\theta$), passando por d_{002} ($10,2^\circ 2\theta$), d_{003} ($15,6^\circ 2\theta$), d_{004} ($20,7^\circ 2\theta$), d_{005} ($26,4^\circ 2\theta$), até chegar a d_{006} ($31,6^\circ 2\theta$), indicando a riqueza composicional do material em esmectita. Observa-se que alguns planos citados também sofreram deslocamento após solvatação da argila, devido à expansão da entrecamada do mineral. Ao contrário do que ocorre com a lâmina em pó, o quartzo e o anatásio não estão evidentes quando a lâmina foi orientada.

Figura 5 - Difratomogramas de raios X da fração argila, lâmina orientada. Argila natural (Mt); argila saturada com etilenoglicol (EG)

Além da esmectita, a caulinita também está presente no material, com pico pouco pronunciado, podendo ser identificada pelo espaçamento basal de 0,72 nm, referente ao plano d_{001} .

Na figura 6 está representado o difratograma da amostra montada em pó, agora referente ao plano d_{060} do mineral. Este plano permite identificar a natureza dioctaedral ou trioctaedral do filossilicato, tendo em vista que a dimensão do eixo b da cela unitária é sensível ao tamanho do cátion e ao local de ocupação na lâmina octaedral (MOORE; REYNOLDS, 1997). Dois picos foram detectados, um referente ao quartzo e outro representando a montmorillonita. O mineral montmorillonita apresenta espaçamento d_{060} variando entre 0,149 a 0,150 nm, segundo Moore e Reynolds (1997), estando de acordo com o mineral estudado, o qual apresenta valor de 0,149 nm. Portanto, confirma-se que a esmectita existente na bentonita é dioctaedral (montmorillonita), um dos principais minerais empregados na pilarização.

Figura 6 - Difratoograma de raios X da fração argila natural, referente ao plano cristalográfico d_{060} . Montmorillonita (Mt); quartzo (Qz)

Em adição, e para melhor caracterizar o material a ser utilizado, também recorreu-se ao cálculo de difratograma por meio do programa NEWMOD, a fim de estimar a quantidade de interestratificado esmectita-caulinita na amostra. Obviamente, a presença desse interestratificado não é favorável ao processo de pilarização, pois as características da caulinita, em especial a não expansividade, inviabiliza a intercalação do agente pilarizante no mineral e, conseqüentemente, o torna inviável para pilarização. Portanto, quanto maior a porcentagem de interestratificado a amostra apresentar, menos o material é propício para a pilarização.

Na figura 7 é possível visualizar o difratograma calculado pelo programa NEWMOD, o qual foi gerado a partir da argila natural solvatada com etilenoglicol. Pelo cálculo, a amostra apresenta aproximadamente 98% de interestratificado caulinita- esmectita, com uma proporção de caulinita no estratificado de aproximadamente 2%, valor bastante baixo. Esse cenário apoia a afirmação anterior de que amostra é de alta pureza. Assim, com estes resultados, confirma-se a viabilidade do material pra o processo de pilarização.

Figura 7 - Difratoformas de raios X calculado para quantificação de interestratificado. Calculado pelo programa NEWMOD (calculado); argila natural saturada com etilenoglicol (EG)

b) Argila pilarizada

O processo de pilarização obteve sucesso quando utilizou-se a argila proveniente da bentonita comercial, juntamente com a metodologia empregada, como pode ser visto na figura 8. Naturalmente, quando saturada com Na^+ , a argila natural apresenta espaçamento basal de 1,26 nm, referente ao plano d_{001} . Após a intercalação do polihidroxidação de alumínio, sem calcinação (PI), observa-se que a argila expandiu e alcançou valor d_{001} de 1,84 nm, superior até mesmo de quando a argila natural foi solvatada com etilenoglicol, indicando que a intercalação do polihidroxidação de alumínio realmente foi efetiva.

Figura 8 - Difratomogramas de raios X das argilas natural (Mt), natural saturada com etileno glicol (EG), intercalada (PI), pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

A partir da argila apenas intercalada, realizou-se o tratamento térmico a 350°C e 500°C. Este processo de calcinação é indispensável para tornar o material termicamente estável e com porosidade permanente, devido à perda da capacidade expansiva ocasionada pela ligação dos poliedros de alumínio nas camadas siloxanas da argila.

Em princípio, considerando o comportamento da argila natural ao ser calcinada, espera-se que a mesma colapse para valores basais d_{001} próximos a 1,0 nm. Ao invés disso, o valor d_{001} da argila pilarizada a 350 e 500 °C permaneceu em 1,80 e 1,78 nm, respectivamente, não colapsando como naturalmente ocorre com a argila natural. Isso confirma o sucesso da síntese da argila pilarizada. Observa-se que a medida que a temperatura aumenta, o valor de d_{001} diminui, fato explicado pela desidroxilação do polihidroxidação de alumínio intercalado na entrecamada do mineral e reestruturação dos mesmos frente a este processo (VALVERDE et al., 2000).

Um segundo pico evidente surge após a pilarização, quando comparam-se os difratogramas das argilas natural e pilarizadas, com valores próximos a 0,99 nm (figura 8). Por se tratar de um material puro e com pouca interestratificação, acredita-se que esse segundo pico existe devido ao colapso de parte da estrutura, fato evidente em outros trabalhos

(MATTHES; MADSEN; KAHR, 1999; AOUAD; MANDALIA; BERGAYA, 2005). Este fato leva a conclusão de que a distribuição de pilares não foi homogênea em toda estrutura.

Considerando que a espessura média da camada da montmorillonita é de 0,96 nm, afirma-se que o espaço entrecamadas da argila pilarizada adquiriu valor de 0,82 nm para a PILC500 e 0,84 nm para PILC350, acessível à diversas moléculas.

2.3.3 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca de cátions das argilas natural e pilarizadas apresentaram valores bastante diferentes, estas últimas diminuindo após o processo de pilarização. A argila natural apresentou valor de CTC de 942 mmol kg⁻¹_{argila}, ao passo que a PILC350 e PILC500 apresentaram valores de 676 e 630 mmol kg⁻¹_{argila}, respectivamente.

À medida que o processo de calcinação ocorre, há desidroxilação do polihidroxicação intercalado e, apesar de a maioria dos prótons estarem na entrecamada, alguns migram para os octaedros através das cavidades hexagonais da camada siloxana e neutralizam as cargas provenientes das substituições isomórficas (TENNAKOON; JONES; THOMAS, 1987). Assim, a diminuição acentuada da CTC é esperada, concordando com outros trabalhos que tiveram diminuição da CTC da argila pilarizada quando comparada com o material precursor (LI; SACALA; MA, 1996; KARAMANIS et al., 1997). Além disso, acredita-se que a ligação entre os octaedros de alumínio do agente pilarizante e as superfícies siloxanas das argila possa contribuir para diminuição da CTC, devido à neutralização de cargas promovidas pela ligação.

2.3.4 Superfície específica e porosidade

As isotermas de adsorção de N₂ das argilas natural e pilarizadas estão representadas na figura 9. Observa-se que, após o processo de pilarização, ocorreu aumento na adsorção de N₂ das argilas pilarizadas se comparadas com a argila natural. Como visto nos difratogramas de raios X, o espaço da entrecamada da argila pilarizada foi superior a 0,8 nm, propiciando a entrada de moléculas menores nos espaços interlamelares das argilas, como o N₂ (PERGHER; SPRUNG, 2005). Esta situação reponde, em partes, o aumento da adsorção de N₂ pelas argilas pilarizadas.

As isotermas de adsorção representadas para todas as argilas são típicas de materiais contendo microporos. Pela classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada

(IUPAC), o ciclo de histerese é do tipo H3, típico de partículas laminares, com poros presentes entre as lâminas, do tipo fenda (slit-shape pores) (SING, 1982). Valverde et al. (2000) e Pergher e Sprung (2005) também definiram a mesma classificação para as argilas.

Figura 9 - Isotermas de adsorção de N₂ das argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

Os valores de área superficial específica e volume de poros estão apresentados na tabela 4. As áreas superficiais calculadas por BET e Langmuir mostram valores superiores para as argilas pilarizadas, mas não havendo diferenças entre PILC350 e PILC500. Há concordância com dados de outros autores, os quais mostram valores de S_{BET} de argilas pilarizadas sempre superiores (MRAD et al., 1997; AUOAD et al., 2006; SALERNO; ASENJO; MANDIOROZ, 2001). Ressalta-se que dependendo da metodologia empregada, os valores de área superficial e volume de poros podem diferir acentuadamente.

Tabela 4 – Superfície específica e porosidade das argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500). Área superficial específica por BET (S_{BET}); área superficial específica por Langmuir (S_{Lang}), diâmetro médio de poro (DMP), área de microporos (S_{micro}), volume total de poros (V_{total}) e volume de microporos (V_{micro}).

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{Langmuir}$ ($m^2 g^{-1}$)	DMP (Å)	S_{micro} ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
Mt	99,80	136,2	42,6	61,36	0,106	0,029
PILC350	214,08	288,5	31,4	160,90	0,169	0,076
PILC500	215,47	289,0	30,8	174,21	0,166	0,091

Para o volume de microporos, as argilas pilarizadas apresentaram valores superiores quando comparadas com a argila natural, mas também não diferindo entre si. O aumento da temperatura de calcinação levou ao aumento destes tipos de poros, passando de 0,029 para

$0,091 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para a PILC500. O mesmo não foi evidenciado para o diâmetro médio de poros (DMP), o qual foi maior na argila natural. Este fato parece lógico já que as argilas pilarizadas obtiveram aumento considerável de microporosidade após serem calcinadas, refletindo, na média, em poros com diâmetros menores.

Os dados da tabela 4 corroboram com outros estudos, os quais também mostram aumentos de área superficial, microporosidade e porosidade total para as argilas pilarizadas (PESQUERA et al., 1991; NARAYANAN; DESHPANDE, 2000; AOUAD; MANDALIA; BERGAYA, 2005). Baseando-se nos trabalhos de Aouad et al. (2006), Pergher e Sprung (2005) e Kloprogue et al. (1994), apesar de a maioria dos resultados apresentarem tendências semelhantes, nota-se que os valores de S_{BET} e V_{micro} alcançados pelos autores para as argilas pilarizadas foram muito superiores ao da argila natural, aumentando em até 10 vezes, diferença esta que não foi evidente neste estudo. Contudo, salienta-se que a argila natural empregada neste trabalho possui valores de S_{BET} e V_{micro} de $99,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,029 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, ao passo que os trabalhos citados empregaram argilas com valores referentes de S_{BET} e V_{micro} de mais ou menos $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $>0,010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dessa forma, nota-se que a argila precursora dos materiais pilarizados neste trabalho apresenta valores de S_{BET} e V_{micro} muito superiores, explicando as diferenças nos resultados. Igualmente, Leite et al. (2000) e Manohar, Noeline e Anirudhan (2006) pilarizaram uma argila com valor de S_{BET} de 87 e $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, e alcançaram valores de S_{BET} e V_{micro} mais condizentes com os resultados encontrados neste estudo.

Portanto, afirma-se que o processo de pilarização aumentou a área superficial específica e a porosidade das argilas pilarizadas, como esperado, gerando materiais termicamente estáveis e com porosidade permanente.

2.3.5 Titulação potenciométrica

Abaixo estão representados os gráficos obtidos com a titulação potenciométrica (figura 10), mostrando o ajuste da curva gerada pela interpolação de dados a partir dos valores experimentais.

Figura 10 - Titulação potenciométrica das argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500).

Observa-se que as curvas de titulação comportam-se de maneira diferente, sendo que as argilas pilarizadas resistiram mais às mudanças de pH a medida que o titulante encontrava-se em maior quantidade. A partir dessa observação infere-se que a incorporação dos polihidroxicações de alumínio promoveu nas argilas pilarizadas maior capacidade resistir a mudanças de pH, devido à maior capacidade de protonação e desprotonação geradas pelos pilares, os quais tem caráter anfótero.

Uma simples avaliação das curvas de titulação seria localizar os patamares e os pontos de inflexão relacionados aos sítios ácidos da argila, mas muitas vezes essa informação é de difícil aquisição. Como pode ser visto, as feições das curvas de titulação apresentadas são difíceis de visualizar, e são regiões que possibilitam inferir sobre reações de protonação e

desprotonação das argilas (AMMANN, 2003). Portanto, a fim de melhor avaliar o surgimento de novos sítios ácidos nas argilas após o processo de pilarização, plotou-se $\Delta V/\Delta pH$ x pH, como pode ser visto na figura 11. Aproximou-se a área do gráfico referente ao intervalo de pH 5 e 8, para realizar algumas observações pertinentes.

Figura 11 - Diagramas de $\Delta V/\Delta pH$ x pH das argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

Nas três argilas surgiram dois picos semelhantes, em um domínio entre valores de pH 6,4 e 7,2. Estes picos devem-se à acidez de superfície de grupos funcionais de parte inerente da estrutura da argila, por isso estão presentes nos três gráficos, não havendo influência visível dos pilares de alumínio. A diferença que surge entre as argilas nesta região do gráfico é o leve deslocamento de um dos picos referente à argila PILC350, passando para 6,4. As constantes de acidez possivelmente relacionadas a estas feições estão de acordo com outros trabalhos, conforme mostra Duc, Gaboriaud e Thomas (2005). Estes autores, com base em estatística realizada na literatura, afirmam que os valores de pKa mais frequentemente encontrados para argilas naturais encontram-se entre 4 – 5 e 6 – 8, estando o último intervalo de acordo com os valores encontrados neste estudo.

Uma variação muito grande de constantes de acidez foi determinada por outros autores na tentativa de caracterizar propriedades superficiais de montmorillonitas, concordando ou não com os dados apresentados. Liu et al. (2013), por meio de cálculos complexos, encontrou valores de pKa de aproximadamente 7,0 e 8,3, referentes aos grupos funcionais SiOH e AlOH_2OH localizados nas bordas da montmorillonita. Tournassat et al. (2004) e Ikhsan et al. (2005) encontram constante de acidez com valor de 7,2, relacionada à segunda desprotonação de sítios ácidos localizados também nas bordas de uma montmorillonita, exatamente igual aos valores representados nos gráficos acima. Contudo, muitas outras constantes foram determinadas por outros autores, as quais diferem entre si, mesmo para reações envolvendo os mesmos grupos funcionais (TOURNASSAT et al., 2004; TERTRE et al., 2006).

Nota-se, portanto, que é de difícil avaliação quais grupos funcionais estão relacionados com cada constante de acidez e determinar com exatidão os valores das constantes (pK_a), havendo valores muito próximos ou até mesmo discrepantes para as mesmas reações de protonação e desprotonação, conforme visto nos resultados dos trabalhos citados. Por fim, segue o raciocínio de que no intervalo de valores de pH 6,4 e 7,2 ocorrem reações de superfície predominantemente relacionadas aos grupos funcionais inerentes do mineral, possivelmente de borda

Diferentemente da argila natural, as pilarizadas apresentaram duas feições em um domínio entre 5,2 e 5,9. Ammann (2003) encontrou um sítio ácido entre valores de pH de 5 e 6 ao titular uma argila pilarizada, assumindo que o mesmo deve-se ou à dissociação de íons de alumínio hidratado presentes nas bordas do mineral ou íons alumínio liberados da lâmina octaedral e/ou reflexo dos pilares de alumínio. Janek e Lagaly (2001), por meio da titulação potenciométrica, assumiram que um pico presente em valor de pH 5,5, após saturação da amostras com prótons, deve-se à íons alumínio liberados da lâmina octaedral, como $[Al(H_2O_6)]^{3+}$, por efeito de autotransformação. A inexistência, ou muito pouca expressão, de um pico em 5,5 na argila natural, sugere que a acidez das argilas provém de grupamentos hidroxila presentes nos poliedros de alumínio ligados ao mineral, conforme sugere Ammann (2003), confirmando o surgimento de novos sítios reativos na entrecamada do mineral.

Comparativamente, os dados gerados consonam com trabalho realizado por Mrad et al. (1997), baseando-se no princípio anfotérico dos grupos funcionais dos pilares de alumínio. Os autores encontraram dois valores de pK_a calculados, 5,0 e 6,5, sendo que o primeiro concorda com os dados encontrados, o qual os autores referiram-se à desprotonação dos grupos OH_2^+ de superfície dos pilares. Os mesmos autores, neste mesmo trabalho, agora aplicando o programa SAIEUS (JANELLO, 1994), encontraram valores de pK_a muito semelhantes (tabela 5) a este estudo, também pilarizando uma montmorillonita com polihidroxidação de alumínio. Apenas a feição em pH 9,9 da argila PILC350 foi diferente. Na tabela 5 também é possível comparar valores encontrados por Ammann (2003), aplicando o programa SAIEUS com dados de titulação contínua no sentido ácido-base. Bandozn et al. (1994) também encontraram uma constante de acidez entre valor de pH entre 6 e 7, atribuindo este fato aos pilares.

Tabela 5 - Valores de pKa das argilas natural (Mt), pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500) e de outros trabalhos

PILC500	PILC350	Mt	Mrad et al. (1997)	Ammann (2003)
3,5	3,9	< 3,0	3,5	4,2
5,3	5,3	4,3	5,2	-
5,8	5,9	-	5,8	-
7,2	7,3	7,2	7,6	6,8
-	-	-	-	8,5
9,2	9,9	-	9,0	9,6

Para o valor de pH de 4,3 encontrado para a argila natural, segue-se a mesma lógica apresentada para os valores encontrados entre 6,5 e 7,5. Acredita-se serem sítios protonados próprios da argila. Esse mesmo pico também está presente nas argilas pilarizadas, mas menos evidentes devido aos mesmos estarem convolutos com os picos referentes aos fortes sítios ácidos localizados em valores de pH 3,9 e 3,5 das argila PILC350 e PILC500, respectivamente. Barbier, Duc e Petit-Ramel (2000), para duas bentonitas sódicas, encontraram constantes de equilíbrio de 3,7 e 4,4. Valor semelhante, de 4,5, foi encontrado por Bradbury e Baeyens (1997), estudando reações de complexação de superfície de esmectitas.

Os sítios reativos mais proeminentes ocorrem em valores de pH inferiores a 4,0, para todas as argilas. A pilarização possivelmente modificou a posição das feições para PILC350 e PILC500, passando para valores maiores. Ammann (2003) verificou deslocamento de valores de pKa ao realizar a titulação potenciométrica descontínua de uma montmorillonita para diferentes tempos de equilíbrio, justificando que os sítios de protonação/desprotonação apresentam cinéticas de reação distintas. Gu, Evans e Barabash (2010), ao obter curvas de titulação descontínua de uma montmorillonita (tempo de equilíbrio de quatro dias), encontraram diferentes resultados quando comparou com outros trabalhos. Os autores afirmam que o tempo de equilíbrio das reações para diferentes grupos funcionais não é o mesmo, sugerindo este ser o motivo pelas diferenças encontradas. Tendo em vista que houve o surgimento de novos sítios reativos promovidos pelas argilas pilarizadas, infere-se que o deslocamento dos picos encontrados seja devido ao surgimento de novos grupos funcionais, os quais modificaram o comportamento daqueles já existentes, como por exemplo o tempo de equilíbrio.

Em resumo, foram determinados novos sítios reativos após o processo de pilarização, sendo que nos digramas das argilas pilarizadas surgiram novas feições que não estão presentes

nos da argila natural. Nota-se que a acidez superficial das argilas pilarizadas aumentou quando comparadas com a argila natural.

Esta metodologia demonstra facilidade na análise qualitativa do surgimento de novos sítios reativos das argilas, sem a necessidade de utilização de programas sofisticados. Em contrapartida, é difícil determinar com exatidão os valores de constantes de acidez das argilas (pKa) e saber se os picos menores ou aqueles muito próximos representam constantes distintas ou não, estando dependentes, portanto, de apoio da literatura ou estudos mais sofisticados para determinação. Esta afirmativa sustenta-se em informações contidas em outros trabalhos, que mesmo aplicando modelagens bastante complexas, até mesmo quanto-mecânicas, apresentam discrepância dos dados para os mesmos minerais.

2.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros obtidos para as argilas natural e pilarizadas estão ilustrados na figura 12. Os espectros mostram-se bastante semelhantes, com modificações mais visíveis abaixo de 1000 cm^{-1} . Como esperado após análises de DRX e da análise química total, os espectros apresentam bandas características da montmorillonita, reforçando o predomínio deste mineral frente aos demais. A banda única presente em 3626 cm^{-1} é típico de esmectitas ricas em Al nos octaedros (FARMER, 1974). Esta banda de absorção está relacionada com vibração de estiramento do grupo OH da montmorillonita (MADEJOVÁ, 2003), mas que também ocorre na caulinita. Apesar desta similaridade, as demais feições de absorção típicas da caulinita não estão presentes, pois o mineral encontra-se em pouca quantidade.

Diferentemente da caulinita, o quartzo apresenta feições de absorção evidentes em 798 e 780 cm^{-1} , estando relacionadas à vibrações de estiramento do mineral (MOENKE, 1974).

Focando na montmorillonita, notam-se modificações na estrutura do mineral após a pilarização. Na região das bandas de deformação dos grupos OH, abaixo de 1000 cm^{-1} , duas feições de absorção estão presentes nos espectros, uma em 917 e outra em 840 cm^{-1} , referentes à vibração dos grupos AlAlOH e AlMgOH , respectivamente (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001). A existência desta última banda deve-se à substituição parcial de Mg por Al nos octaedros do mineral. Como pode ser visto, tais bandas de deformação sofreram modificação após o processo de intercalação, com gradual decréscimo à medida que aumenta a temperatura de calcinação. Da mesma maneira, há decréscimo da banda em 523 cm^{-1} , relacionada à vibração de deformação das ligações SiOAl (Al octaedral). Valverde et al.

(2000) também encontraram decréscimo das bandas de absorção dos grupos AlAlOH e AlMgOH após pilarização. Situação semelhante foi reportada por Madejová (2003) após realizar tratamento ácido em uma montmorillonita, a qual justifica que as modificações nas bandas de absorção em questão sejam devidas à diminuição do conteúdo de cátions octaédricos, reflexo do tratamento ácido.

Figura 12 - FTIR das argilas natural (Mt), intercalada (PI) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

Outra evidência de modificação estrutural das argilas pilarizadas é a banda de estiramento das ligações SiO dos tetraedros, em 1036 cm^{-1} , a qual sofre alteração na forma e deslocamento para frequências maiores. Titchit et al. (1988) afirmaram, para a mesma banda de absorção, que não houve modificação notável nos tetraedros de uma montmorillonita com o processo de intercalação, mas também evidenciou modificação quando a argila foi calcinada em altas temperaturas, concordando com os espectros apresentados.

Com a pilarização de uma montmorillonita com alumínio, Kloprogue et al. (1994) encontrou comportamentos semelhantes dos espectros com os apresentados neste trabalho. Dentre eles destacam-se o decréscimo nas bandas a 3626 e 523 cm^{-1} quando a argila é calcinada a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e desaparecimento da banda a 917 cm^{-1} a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, semelhante ao que ocorreu nas argilas estudadas. Além disso, as referidas bandas, juntamente com banda de deformação a 523 cm^{-1} , sofrem um leve deslocamento para valores maiores de número de onda. Valverde et al. (2000) e Tichit, Fajula e Figueras (1988) também evidenciaram

diminuição da banda em 3627 cm^{-1} após calcinar a argila e atribuíram este fato à condensação dos grupos OH terminais dos pilares com os grupos OH estruturais das camadas do mineral. Confirma-se, portanto, modificação estrutural da argila com o processo de pilarização.

Alguns autores reportaram a ocorrência de uma banda relacionada à vibração da ligação AlO do alumínio tetraedral do centro do polihidroxicação (KLOPROGGE et al., 2002; GUERRA et al., 2008). Goh e Hunang (1986) encontraram bandas em 3695 e 3570 cm^{-1} devido aos modos de estiramento do polihidroxicação intercalado. Estas novas bandas não foram evidentes neste estudo.

Traçando um paralelo com as curvas de titulação, foi visto que alguns sítios ácidos das argila pilarizadas estavam deslocadas no gráfico quando comparadas com a argila natural. Visto que houve modificações estruturais nas argilas, relacionadas especialmente aos grupamentos hidroxila, reforça-se a inferência de que as modificações dos sítios de reação determinados pelas curvas de titulação foram causados pelo processo de pilarização. O não aparecimento de novas bandas absorção relacionadas aos grupos funcionais surgentes nas argilas pilarizadas, como visto na titulação, pode ser devido à pouca quantidade e/ou a não homogeneidade de grupos funcionais incorporados à estrutura da argila pela pilarização, os quais possuem frequências vibracionais ressonantes diferentes e que, por isso, não foram suficientes para originar uma feição específica no espectro de infravermelho. Estas modificações também podem ter refletido nos valores de CTC.

2.3.7 Adsorção de cobre (Cu^{2+})

Considerando que o espaço interlamelar das argilas pilarizadas alcançaram valores superiores a $0,80\text{ nm}$ e que a espécie $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ apresenta diâmetro aproximado de $0,54\text{ nm}$, por uma lógica de relação de raios, afirma-se que há possibilidade de ocupação da entrecamada das argilas pilarizadas pelo cobre, possibilitando a adsorção do mesmo pelos grupos AlOH e AlOH₂ dos pilares, principalmente (KUKKADAPU; KEVAN, 1988).

2.3.7.1 Efeito do pH

O pH é um importante fator que interfere na adsorção de metais na superfície dos argilominerais, devido à mudanças nas propriedades de superfície das argilas e das espécies do metal em solução. O efeito do pH na adsorção do cobre foi avaliado em intervalo de pH entre 3 e 6. Como pode ser visto na figura 13, à medida que o pH aumenta, a adsorção de

cobre também aumenta, não havendo distinção das argilas quanto a esta tendência. Nota-se que entre os valores de pH de 3 e 4, houve acréscimo mais pronunciado da quantidade adsorvida e que próximo a pH 6 a curva segue mais suave, mas não havendo um platô como pode ser visto em Karamanis e Assimakopoulos (2007).

Manohar, Noeline e Anirudhan (2006), estudando adsorção de cobalto em argilas pilarizadas, apontam que com aumento de pH, ocorre diminuição da competição entre os íons H_3O^+ e o metal em solução, por isso havendo maior adsorção à medida que o pH aumenta. Karamanis e Assimakopoulos (2007) concluem que em valores de pH muito baixos, a adsorção de metal é suprimida pelos íons hidrônio, pois as cargas negativas permanentes das argila, que não são dependentes de pH, são preferencialmente compensadas por estes íons.

Figura 13 - Efeito do pH na adsorção de Cu^{2+} nas argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

As curvas mostram que as argilas pilarizadas adsorveram mais cobre quando comparadas com a argila natural, mas apenas para valores de pH superiores a 4. Em contrapartida, em meios mais ácidos, a argila natural mostrou mais eficiência na adsorção do metal. Estes resultados vão de encontro a outros trabalhos, nos quais a argila pilarizada adsorve mais metal também em valor de pH baixo (KARAMANIS; ASSIMAKOPOULOS, 2007; GUERRA et al., 2008). Evidencia-se, também, que as curvas das PILC350 e PILC500 apresentam formato sigmoideal, ao passo que a curva da Mt mostra um comportamento crescente e com menor mudança quando o pH varia. Para as argilas pilarizadas, o comportamento das curvas mostram-se semelhantes.

2.3.7.2 Efeito do tempo de contato

Com relação à adsorção de cobre em diferentes tempos de contato entre a argila e a solução, observa-se que as argilas tiveram aumento de adsorção com o aumento de tempo de contato entre adsorvente e adsorbato (figura 14). Nota-se que houve adsorção máxima em 120 min, mas nesse ponto o equilíbrio não foi alcançando, ocorrendo somente após 360 min, aproximadamente. Karamanis e Assimakopoulos (2007) e Veli e Alyhüz (2007) obtiveram tempo máximo de adsorção de cobre inferiores a 30 min, para argila pilarizada e natural. O tempo para alcançar o equilíbrio difere bastante dependendo dos tipos de adsorventes e adsorbatos, como por exemplo para adsorção do elemento chumbo em montmorillonita, em que Gupta e Bhattacharyya (2005) encontraram tempo de equilíbrio ideal de 180 min, ao passo que para cobalto, Manohar, Noeline e Anirudhan (2006) encontrou tempo de 24 h.

As três argilas apresentaram curvas com comportamentos semelhantes, mas é evidente que as argilas pilarizadas adsorveram mais do que a argila natural.

Figura 14 - Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} nas argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

2.3.7.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção por meio de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicadas para estabelecer relações entre a quantidade de cobre adsorvido pelas argilas pilarizadas e natural no equilíbrio. Na figura 15 estão representadas as isotermas geradas com

as equações utilizadas, juntamente com os pontos observados experimentalmente, e as retas obtidas pelas equações linearizadas.

Figura 15 - Adsorção de Cu^{2+} pelas equações de Langmuir (a,b); Freundlich (c,d); e Temkin (e,f), para as argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

Como pode ser visto, os padrões de adsorção dos metais se ajustaram com as equações utilizadas. Os parâmetros obtidos com as equações podem ser visto na tabela 6. A equação de Langmuir apresentou ajuste melhor comparando-o com os demais, alcançando valores de r^2 próximos a 0,99 para todas as argilas. As equações de Freundlich e Temkin mostraram valores semelhantes de r^2 .

A fim de comparar a validade dos valores gerados pelas isotermas mais acuradamente, calcularam-se os desvios relativos médios, Δg (%). Baseando-se nos valores de Δg (%), a equação de Langmuir continua representando o melhor ajuste para Mt, mas para as argilas pilarizadas, os menores valores de Δg (%) foram para a equação de Temkin. As argilas pilarizadas alcançaram desvios médios altos com o ajuste de Langmuir, acima de 16%, mostrando ajuste inadequado. A equação de Freundlich não apresentou valor favorável quando comparado com os demais.

Observa-se que a argila PILC500 apresentou maior adsorção entre as três estudadas, seguido da PILC350, com valores bastante próximos, e por fim, a argila natural com menor capacidade de adsorção. Pela equação de Langmuir, as argilas pilarizadas alcançaram valores de adsorção máxima de 39 mg g⁻¹, ao passo que a argila Mt alcançou valor de 29,7 mg g⁻¹. Os valores de R_L inferiores a 1, com máximo de 0,111 para Mt, indicam que o processo de adsorção é altamente favorável (HALL et al., 1966).

Tabela 6 - Parâmetros das equações geradas pelas equações de Langmuir, Freundlich e Temkin, para as argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

		Mt	PILC350	PILC500
Langmuir	Q_o (mg g ⁻¹)	29,705	38,860	39,127
	b (L mg ⁻¹)	0,040	0,091	0,117
	r^2	0,989	0,994	0,987
	Δg (%)	5,900	18,600	16,200
	R_L	0,111	0,052	0,041
Freundlich	k_f (mg g ⁻¹)	3,066	7,340	9,155
	$1/n$	0,452	0,356	0,314
	r^2	0,951	0,961	0,944
	Δg (%)	11,800	12,300	10,700
Temkin	A	6,488	7,068	6,405
	B	6,049	2,805	6,772
	r^2	0,965	0,957	0,957
	Δg (%)	6,6	9,8	7,5

2.3.7.4 Parâmetros termodinâmicos e natureza da ligação

O efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da adsorção foi investigado, determinando-se variações nos valores de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). Na figura 16 está ilustrada a linearização da equação de van't Hoff para obtenção dos parâmetros termodinâmicos, através de dados de adsorção de cobre em diferentes temperaturas. Os valores de r^2 foram adequados para as três argilas, com um mínimo de 0,976 para a argila Mt, como pode ser visto a tabela 7.

Figura 16 - Linearização para obtenção dos parâmetros termodinâmicos para as argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

A adsorção das argilas foi diretamente relacionada ao aumento da temperatura, com valores superiores para a argila PILC500, como esperado. A espontaneidade da reação de adsorção pode ser confirmada pelos valores negativos de ΔG , os quais foram negativos para todas as argilas. No caso da argila PILC500, por exemplo, os valores de ΔG variaram de -4,48 a -5,57 kJ mol^{-1} , indicando maior espontaneidade na reação à medida que a temperatura aumenta. Portanto, o aumento nos valores de ΔG com o aumento da temperatura, indica que o cobre é mais eficientemente ligado à superfície do material em temperaturas mais elevadas, com valores mais pronunciados para as argilas pilarizadas. Os menores valores foram para a argila Mt, sugerindo que os pilares de alumínio tem influência nas energia de ligação e favorecimento na reação. Tahir e Rauf (2003) explicam que com o aumento da temperatura, a água de solvatação é mais rapidamente retirada do íon, favorecendo o processo de adsorção.

Os valores de ΔS positivos, ditados pela interação espontânea entre cobre a argila, também foram superiores para a argila PILC500 e menores para argila Mt. Tais valores de ΔS também indicam que a reação é espontânea. Os valores positivos de entropia são, em parte, reflexo do enriquecimento do meio aquoso pelas moléculas de solvente ligadas aos pilares de alumínio e ao cátion hidratado, as quais são deslocadas para o meio e causam aumento dos valores de ΔS (TAHIR; RAUF, 2003; GUERRA et al., 2008), devido ao aumento da liberdade translacional.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para as argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500). Temperatura (T), constante de distribuição (K_d) energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e coeficiente de regressão (r^2)

	T (K)	K_d	ΔG (kJ mol^{-1})	$-\Delta H$ (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	r^2
Mt	308	1,58	1,18			
	318	1,81	1,58	8,79	32,54	0,976
	328	1,95	1,82			
PILC350	308	4,40	3,80			
	318	5,18	4,35	12,38	52,56	0,998
	328	5,91	4,85			
PILC500	308	5,75	4,48			
	318	6,64	5,01	12,24	54,27	0,999
	328	7,70	5,57			

Para melhor caracterização da natureza da ligação entre metal e as argilas, recorreu-se à equação de Dubinin-Radushkevich. Os r^2 das retas obtidas pela linearização da equação foram muito inferiores se comparadas com as isotermas geradas por Langmuir, Freundlich e Temkin, com valores de 0,80 para as argilas Mt e PILC350, e 0,83 para PILC500.

Mesmo assim, calculando-se a energia de adsorção, E , obteve-se os valores 0,26, 0,63 e 0,85 kJ mol^{-1} para as argilas Mt, PILC350 e PILC500, respectivamente. Sabendo-se que a energia de adsorção de até 8 kJ mol^{-1} caracteriza-se por ser uma fisissorção, e de 9 a 16 kJ mol^{-1} uma quimissorção, determina-se que o caráter da ligação entre cobre e todas as argilas é essencialmente física. Kubilay et al. (2007) encontraram valores de E de 0,33 (pH 5,0) e 0,85 (pH 7,0), para adsorção de Cu^{2+} em uma bentonita, similar aos e resultados apresentados. Além disso, os valores de E encontrados para outros metais (Zn^{2+} , Co^{2+}), em valores de pH menores que 7,0, também foram abaixo de 8 kJ mol^{-1} . Com resultados semelhantes, utilizando argila natural na adsorção de Cu^{2+} , Veli e Alyüz, (2007) encontraram valor de E de 0,52 kJ mol^{-1} , concordando com os dados deste estudo. Ambos os autores mostram valores de E mais elevados para o Zn^{2+} . Valores abaixo de 1 kJ mol^{-1} também foram determinados por Sari, Tuzen e Soylak (2007).

Baseando-se nos valores de E , tem-se que a ligação entre o cobre e as argilas é relativamente fraca, com pouca liberação de energia com reação de adsorção. A suposição de que a ligação entre as argilas e o metal é fraca é reforçada pelos valores de ΔH , girando em torno de reações de adsorção por processo de acomodação (ATKINS; DE PAULA, 2010). Mesmo sendo fracas, os valores de E para as argilas pilarizadas foram maiores, levando inferência de que a dessorção do cobre nas mesmas é dificultada.

Figura 17 - Adsorção de Cu^{2+} pela equação de D-R para as argilas natural (Mt) e pilarizadas a 350 °C (PILC350) e 500 °C (PILC500)

3 CONCLUSÕES

A fração argila da bentonita utilizada tem como assembleia mineralógica o quartzo, o anatásio, a caulinita e a montmorillonita. Esta última apresenta, naturalmente, espaçamento basal de 1,26 nm, alcançando valores basais de 1,78 e 1,80 nm após pilarização a 350 °C e 500 °C, respectivamente. Dados da análise química total e DRX mostraram se tratar de uma montmorillonita com altos teores de Fe e policatiônica, que teve incorporação de Al^{3+} na estrutura a pós pilarização. Os valores de área superficial específica e volume de microporos passaram de $99,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,106 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (argila natural) para valores próximos a $215,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,169 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, para as argilas pilarizadas, ao passo que a CTC foi maior para a argila natural. Dados de titulação potenciométrica mostraram que modificações nas curvas de titulação ocorreram após o processo de pilarização, surgindo novos sítios reativos nas argilas pilarizadas, especialmente entre valores de pH entre 5 e 6. Todavia, a técnica torna-se duvidosa para determinação de constantes de acidez com exatidão. Dentre as equações de adsorção aplicadas, a de Langmuir apresentou valores de r^2 das equações linearizadas maior para todas as argilas e desvio médio inferior ($\Delta g\%$) para argila natural, ao passo que a equação de Temkin mostrou valores de $\Delta g\%$ menor para as argilas pilarizadas. As argilas pilarizadas mostraram maior capacidade de remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas, em pH acima de 4, principalmente a PILC500. Parâmetros termodinâmicos confirmaram que a reação de adsorção de Cu^{2+} é espontânea para todas as argilas, mais pronunciada para as argilas pilarizadas. Além disso, cálculos baseados em equações de Dubinin-Radushkevich evidenciam que a ligação é fraca entre metal e argila, caracterizando uma fisissorção. Modificações estruturais foram evidentes aplicando-se a espectroscopia na região do infravermelho médio, com modificações, principalmente, nas bandas de absorção dos grupos AlAlOH , AlMgOH , SiOAl e SiO . Por fim, afirma-se que a pilarização é um processo que promove modificações estruturais e nas propriedades coloidais das argilas, gerando materiais termicamente estáveis com maiores microporosidade, área superficial específica e reatividade. Devido a isso, são materiais que excedem, de maneira mais espontânea, a capacidade de remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas quando comparados com as argilas precursoras do processo de síntese, mostrando serem materiais com potencial de aplicação ambiental.

Foi constatado que ocorrem modificações na superfície das argilas pilarizadas, tornando-as promissoras para algumas aplicações, mas não elucidada muitas questões a respeito da estrutura das argilas pilarizadas. Esta afirmação expressa a necessidade de estudos mais aprofundados ao nível molecular, para responder algumas questões ainda incertas, de como é

a organização e estruturação dos polímeros na entrecamada dos diferentes minerais em diferentes temperaturas, quais são as espécies predominantes do agente pilarizante em cada método de síntese de argilas pilarizadas, quais as ligações que se estabelecem entre o polímero e as argilas dependendo da argila empregada, qual a provável distribuição dos pilares na entrecamada dos minerais com diferentes características cristalográficas, qual agente pilarizante é mais adequado, qual a relação entre as argilas pilarizadas e os minerais 2:1 com hidróxido entre camadas em solos. Estas respostas certamente são de difícil aquisição, envolvendo elevada complexidade metodológica, mas trarão resultados edificantes que permitirão melhor manipulação da técnica e capacidade de direcioná-la para uma determinada aplicação.

REFERÊNCIAS

- ALLOUCHE, L.; TAULELLE, F. Conversion of Al_{13} Keggin into Al_{30} : a reaction controlled by aluminum monomers. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 6, p. 1167-1170, 2003.
- AMMANN, L. **Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals**. 2003. 114p. Thesis –(Faculty of Mathematics and Natural Sciences) - University of Kiel, Germany, 2003.
- AOUAD, A.; MANDALIA, T.; BERGAYA, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potencial industrial up-scaling. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 28, p. 175-182, 2005.
- AOUAD, A.; PINEAU, A.; TCHOUBAR, D.; BERGAYA, F. Al-pillared montmorillonite obtained in concentration media: Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. **Clays and Clay minerals**, New York, v. 54, n. 5, p. 626-637, 2006.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**, 9th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. 972p.
- AUER, H.; HOFMANN, H. Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 97, p. 23-38, 1993.
- AVENA, M.J.; CABROL, R.; DE PAULI, C.P. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titration and electrophoretic measurements. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 38, n. 4, p. 356-362, 1990.
- AWATE, S.V.; WAGHMODE, S.B.; AGASHE, M.S. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 5, p. 407- 411, 2004.
- AZEVEDO, A.C.; PEDRON, F.A.; SARTOR, L.R.; CASARINI, P.G. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entre camadas em solos: estado atual de conhecimento e das perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 55, n. 3, p. 236-243, 2012.
- BAGSHAW, S.A.; COONEY, R.P. FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 5, p. 1101-1109, 1993.
- BANDOSZ, T.J.; JAGIELLO, J.; PUTYERA, K.; SCHWARZ, J.A. Characterization of acidity of pillared clays by proton affinity distribution and DRIFT spectroscopy. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 90, n. 23, p. 3573-3578, 1994.
- BARBIER, F.; DUC, G.; PETIT-RAMEL, M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 166, p. 153-159, 2000.
- BELL, V.A.; CITRO, V.R.; HODGE, G.D. Effect of pellet pressing on the infrared spectrum of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 39, n. 3, p. 290-292, 1991.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. v. 1, p. 393-421.

BINITHA, N.N.; SUGUNAN, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 93, p. 82-89, 2006.

BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modelling. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 27, p. 223-248, 1997.

BRADLEY, S.M.; KYDD, R.A.; YAMDAGNI, R. Study of the hydrolysis of combined Al^{3+} and Ga^{3+} aqueous solutions: formation of an extremely stable $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ polyoxocation. **Magnetic Resonance in Chemistry**, Denver, v. 28, n. 8, p. 746-750, 1990.

CARRIAZO, J.; MOLINA, R.; MORENO, S. Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Ce, Fe. **Revista Colombiana de Química**, Bogotá, v. 37, n. 2, p. 189-202, 2008.

CARVALHO, A.P.; MARTINS, A.; SILVA, J.M.; PIRES, J.; VASQUES, H.; CARVALHO, M.B. Characterization of the acidity of Al- and Zr-pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 51, n. 3, p. 340-349, 2003.

CAUDO, S.; GENOVESE, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H_2O_2 . **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 107, p. 46-57, 2008.

CHEVALIER, S.; FRANCK, R.; SUQUET, H.; LAMBERT, J.F.; BARTHOMEUF, D. Al-pillared saponites. Part 1.- IR Studies. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 90, n. 4, p. 667-674, 1994.

CHIRCHI, L.; GHORBEL, A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H_2O_2 . **Applied Clay Science**, Amsterdam v. 21, p. 271-276, 2002.

CHRISTIANO, S.P.; WANG, J.; PINNAVAIA, T.J. Intercalation of niobium and tantalum $\text{M}_6\text{Cl}_{12}^{n+}$ cluster cations in montmorillonite: A new route to pillared clays. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 24, n. 8, p. 1985-1223, 1985.

CHRISTIDIS, G.E.; HUFF, W.D. Geological aspects and genesis of bentonites. **Elements**, Virginia, v. 5 n. 2, p. 93-98, 2009.

COLOMBO, C.; VIOLANTE, A. Effect of ageing on the nature and interlayering of mixed hydroxy Al-Fe-montmorillonite complexes. **Clay Minerals**, London, v. 32, p. 55-64, 1997.

CONTESCU, C.; HU, J.; SCHWARZ, J.A. 1-pK multisites description of charge development alumina interface. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 89, n. 22, p. 4091-4099, 1993.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F. J.; PONCELET, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 37 n. 3, p. 313-327, 2000.

DUC, M; GABORIAUD, F.; THOMAS, F. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review. **Journal of Colloid and Interface Science**. Amsterdam, v. 289, p. 139-147, 2005.

EISENHOUR, D.D.; BROWN, R.K. Bentonites – clays for molecular engineering. **Elements**, Virginia, v. 5, n. 2, p. 83-88, 2009.

ELOUSSAIEF, M.; SDIRI, A.; BENZINA, M. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 20, p. 469-479, 2013.

FARMER, V.C. The layer silicates. In: _____. **The Infrared Spectra of Minerals**. London: Mineralogical Society, 1974. p. 331-364.

GANDÍA, L.M.; TORANZO, R.; VICENTE, M.A.; GIL, A. Non-aggressive pillaring of clays with zirconium acetate: Comparison with alumina pillared clays. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 183, p. 23-33, 1999.

GERSTL, Z.; NASSER, A.; MINGELGRIN, U. Controlled Release of Pesticides into Soils from Clay-Polymer Formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 46, p. 3797-3802, 1998.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 168, p. 1032-1040, 2011.

GIL, A.; VICENTE, M.A.; GANDI, L.M. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 34, p. 115-125, 2000.

GONZÁLEZ, F.; PESQUERA, C.; BENITO, I.; HERRERO, E.; PONCIO, C.; CASUSCELLI, S. Pillared clays: catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 181, p. 71-76, 1999.

GU, X.; EVANS, L.J.; BARABASH, S.J. Modeling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto montmorillonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 74, p. 5718-5728, 2010.

GUERRA, D.L.; AIROLDI, C. LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 155, p. 230-242, 2008.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 30, p. 199-208, 2005.

GUTZ, I.G.R. CurTiPot - pH and acid-base titration curves: Analysis and simulation software, version 3.6.1; Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/curtipot.html>. Acesso em: 16/10/2012.

HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, Washington, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966.

IKHSAN, J.; WELLS, J.D.; JOHNSON, B.B.; ANGOVE, M.J. Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 252, p. 33-41, 2005.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: by author, 1979. 895p.

JAGIELLO, J. Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines. **Langmuir**, Washington, v. 10, p. 2778-2785, 1994.

JANEK, M., LAGALY, G. Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 19, p. 121-130, 2001.

JANIK, L.J.; HENRY, R.H.; SKJEMSTAD, J.O. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Collingwood, v. 38, p. 681-696, 1998.

JOHNSTON, C.; TOMBÁČZ, E. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil mineralogy with environmental application**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 37-65. (SSSA. Book Series, 7).

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. **Tópicos Especiais em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p. 1-54.

KARAMANIS, D.; ASSIMAKOPOULOS, P.A. Efficiency of aluminium-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions. **Water Research**. Amsterdam, v. 41, p. 1897-1906, 2007.

KARAMANIS, D.T.; ASLANOGLU, X.A.; ASSIMAKOPOULOS, P.A.; GANGAS, N.H.; PAKOU, A.A.; PAPAYANNAKOS, N.G. . An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 45, n. 5, p. 709-717, 1997.

KATDARE, S.P.; RAMASWAMY, V.; RAMASWAMY, A.V. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 37, p. 329-336, 2000.

KLOPROGGE, J.T., EVANS, R., HICKEY, L.; FROST, R.L. Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 20, n. 4-5, p. 157-163, 2002.

KLOPROGGE, J.T.; BOOY, E.; JANSEN, J.B.H.; GEUS, J.W. The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite. **Clay Minerals**, London, v. 29, p. 153-167, 1994.

KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 15, p. 431-445, 1999.

KLOPROGGE, J.T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J.E. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 47, n. 5, p. 529-554, 1999.

KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A.; PETRAKIS, D.E.; POMONIS, P.J. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. **Water Research**, Amsterdam, v. 34, n. 12, p. 3123-3136, 2000.

KOU, M.R.S.; MENDIOROZ, S.; MUÑOZ, V. Evaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, n. 5, p. 528-536, 2000.

KSONTINI, N.; NAJJAR, W.; GHORBEL, A. Al-Fe pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Amsterdam, v. 69, p. 1112-1115, 2008.

KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN, A.; SAHAN, T. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. **Adsorption**, New York, v. 13, p. 41-51, 2007.

KUKKADAPU, R.K., KEVAN, L. Synthesis and electron spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 92, p. 6073-6078, 1988.

LAIRD, D.A. Influence of layer charge on swelling of smectites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 34, p. 74-87, 2006.

LAMBET, J.F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis** 4, New York, v. 4, p. 43-56, 1997.

LEROT, L.; LOW, P.F. Effect of swelling on the infrared absorption spectrum of montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 24, p. 191-199, 1976.

LI, D.; SCALA, A.A.; MA, Y.H. Adsorption and characteristics of based treated pillared clay. **Adsorption**, New York, v. 2, p. 227-235, 1996.

LIU, X.; LU, X.; SPRIK, M.; CHENG, J.; MEIJER, E.J.; WANG, R. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 117, p. 180-190, 2013.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 3, p. 1-10, 2003.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P.K. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 49, n. 5, p. 410-432, 2001.

MANOHAR, D.M.; NOELINE, B.F.; ANIRUDHAN, T.S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of Cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 31, p. 194-206, 2006.

MATTHES, W.; MADSEN, F.W.; KAHR, G. Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 47, n. 5, p. 617-629, 1999.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS AND CLAY MINERALS CONFERENCE, 1960. London, **Proceedings...** London, v.7, 1960. p. 317-327.

MEUNIER, A. **Clays**. Berlin: Springer, 2005. 472p.

MICHOT, L.J.; PINNAVAIA, T.J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 39, n. 6, p. 634-641, 1991.

MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K.; KAMATA, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 249, p. 1944-1956, 2005.

MOENKE, H.H.W. Silica, the three dimensional silicates, borosilicates, and beryllium silicates. In: FARMER, V.C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974. p. 365-382.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. New York: Oxford Univ. Press, 1997. 378p.

MORENO, S.; GUTIERREZ, E.; ALVAREZ, A.; PAPAYANNAKOS, N.G.; PONCELET, G. Al-pillared clays: from lab synthesis to pilot scale production. Characterization and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 165, p. 103-114, 1997.

MRAD, I.; GHORBEL, A.; TICHIT, D.; LAMBERT, J.F. Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 12, p. 349-364, 1997.

NARAYANAN, S.; DESHPANDE, K. Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 193, p. 17-27, 2000.

ODOM, I.E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, London, v. 311, p. 391-409, 1984.

PÁLINKÓ, I.; LÁZÁR, K.; KIRICSI, I. Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mössbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe,Al and Cr,Al pillared montmorillonites. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 410, n. 411, p. 547-550, 1997.

PERGHER, S.B.C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxições de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, Campinas, v. 28, p. 777-782, 2005.

PESQUERA, C.; GONZALEZ, F.; BENITO, I.; MENDIOROZ, S.; PAJARES, J. A. Synthesis and characterization of pillared montmorillonite catalysts. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 69, p. 97-104, 1991.

PING-XIAO, W.; ZONG-WEN, L. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, Hangzhou, v. 6, n. 3, p. 195-201, 2005.

REEVES, J.B. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what need to be done? **Geoderma**, Amsterdam, v.158, p. 3-14, 2010.

SALERNO, P.; ASENJO, M.B.; MENDIOROZ, S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-pilcs. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 379, p. 101-109, 2001.

SALERNO, P.; MENDIOROZ, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 22, p. 115-123, 2002.

SANABRIA, N.R.; CENTENO, M.A.; MOLINA, R.; MORENO, S. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 356, p. 243-249, 2009.

SARI, A.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 144, p. 41-46, 2007.

SCHOONHEYDT, R.A.; LEEMAN, H. Pillaring of saponite in concentrated medium. **Clay Minerals**, London, v. 27, p. 249-252, 1992.

SCHOONHEYDT, R.A.; PANNAVAIA, T.; LAGALY, G.; GANGAS, N. Pillared clays and pillared layered solids. **Pure and Applied Chemistry**, London, v. 71, n. 12, p. 2367-2371, 1999.

SCHOONHEYDT, R.A.; VAN DEN EYNDE, J.; TUBBAX, H.; LEEMAN, H.; STUYCKENS, M.; LENOTTE, I.; STONE, W.E.E. The Al pillaring of clays. Part I. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 41, n. 5, p. 598-607, 1993.

SCHROTH, B.K; SPOSITO, G. Surface charge properties of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 45, n. 1, p. 85-91, 1997.

- SCHUTZ, A.; STONE, W.E.E.; PONCELET, G.; FRIPIAT, J.J. Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 35, n. 4, p. 251-261, 1987.
- SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, London, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.
- STORARO, L.; LENARDA, M.; GANZERLA, R.; RINALDI, A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. **Microporous Materials**, Amsterdam, v. 6, p. 55-63, 1996.
- TAHIR, S.S.; RAUF, N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Amsterdam, v. 35, p. 2003-2009, 2003.
- TAO, L.; XIAO-FENG, T.; YU, Z.; TAO, G. Swelling of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. **Chinese Physics B**, Bristol, v. 19, n. 10, p. 1-7, 2010.
- TENNAKOON, D.T.B.; JONES, W.; THOMAS, J.M. Characterization of clay and pillared clay catalysts. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 24, p. 205-212, 1987.
- TERTRE, E.; CASTET, S.; BERGER, G.; LOUBET, M.; GIFFAUT, E. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 70, p. 4579-4599, 2006.
- TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F. Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 36, n. 4, p. 369-375, 1988.
- TOURNASSAT, C.; FERRAGE, E.; POINSIGNON, C.; CHARLET, L. The titration of clay minerals. II. Structure-based model and implications for clay reactivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 273, p. 234-246, 2004.
- USDA. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. **Soil Survey Laboratory Manual**. Washington, 2004. 735 p.
- VALVERDE, J.L.; CAÑIZARES, P.; SUN KOU, M.R.; MOLINA, C.B. Enhanced thermal stability of a Al-pillared smectites modified with Ce and La. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, n. 4, p. 424-432, 2000.
- VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 149, p. 226-233, 2007.
- VICENTE, M.A.; LAMBERT, J.F. Al-pillaring of saponite with the Al polycation $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 51, n. 2, p. 168-171, 2003.

VOLZONE, C. Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 49, p. 197-202, 2001.

ZIELKE, R.C.; PINNAVAIA, T.J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 36, n. 5, p. 403-408, 1988.