

## Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agrônômica e ambiental

### Pillaring of clays and perspective of agronomic and environmental application and research

Lucas Resmini Sartor<sup>1</sup> Antonio Carlos de Azevedo<sup>1\*</sup>

#### - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -

##### RESUMO

A exploração das propriedades químicas e estruturais de argilas expansivas, por meio da intercalação de polímeros inorgânicos no espaço interlamelar, permite o desenvolvimento de materiais reativos e com elevado potencial de aplicação tecnológica, agrônômica e ambiental. Esta técnica, conhecida como pilarização, já é bastante difundida na área das ciências química e dos materiais, havendo esforços crescentes nos últimos anos para aplicação desses materiais com fins ambientais. Contudo, apenas uma fração do conhecimento acumulado é atualmente utilizada diretamente por cientistas do solo, abrindo oportunidades para novas pesquisas por meio do intercâmbio de conhecimento entre as diferentes áreas de pesquisa, como físico-química e microbiologia. Portanto, esta revisão apresenta e discute o que são a pilarização e as argilas pilarizadas, métodos de síntese e algumas aplicações nas ciências do solo e ambiental, buscando encorajar mais grupos brasileiros de pesquisa a explorá-las.

**Palavras-chave:** argilas pilarizadas, polímeros, ciência do solo, aplicação ambiental.

##### ABSTRACT

The use of chemical and structural properties of swelling clays intercalated with inorganic polymers allows the development of materials with high reactivity and potential for technological and environmental applications. This technique is known as pillaring and has been studied widely in the field of chemical and material science, but the use of pillared clays for environmental application has increased only in the last few years. Nevertheless, only a fraction of this knowledge is applied by soil scientists being, therefore, an opportunity to develop new studies including a wide range of disciplines, such as physico-chemistry and microbiology. Therefore, this review presents and discusses what are pillaring and pillared clays, methods of synthesis and

some applications in soil and environmental science, aiming to encourage more research groups in Brazil to explore it.

**Key words:** pillared clays, polymer, soil science, environmental application.

##### INTRODUÇÃO

Em condições naturais do solo, os argilominerais expansivos, como esmectitas e vermiculitas, podem sofrer um processo de deposição de polímeros hidróxi-Al em seu espaço interlamelar, gerando minerais estáveis em determinadas condições de acidez e oxidação do solo (RICH, 1968). Este processo de intercalação pode ser produzido e controlado em laboratório, com o objetivo de criar mudanças nas propriedades físicas e químicas do argilomineral intercalado, gerando materiais termicamente estáveis e com porosidade permanente (SCHOONHEYDT, 1999). Esta técnica é conhecida como pilarização, dando origem às argilas pilarizadas.

No âmbito da engenharia química e de materiais, técnicas para produzir argilas pilarizadas continuam sendo aperfeiçoadas e evoluíram muito nas últimas décadas, possibilitando a expansão do campo de aplicação para outras ciências (AOUAD et al., 2005; ELOUSSAIEF et al., 2013). Contudo, apesar do aumento do uso das argilas pilarizadas em aplicações ambientais nos últimos anos, apenas uma fração do

<sup>1</sup>Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), Avenida Pádua Dias, n.11, CP 9, 13418-900, Piracicaba, SP, Brasil. E-mail: aazevedo@usp.br. \*Autor para correspondência.

conhecimento acumulado por meio da aplicação industrial desses materiais é atualmente utilizada diretamente por cientistas de solo, havendo, portanto, grande potencial de aplicação dos conhecimentos consolidados do processo de pilarização em outras ciências.

A técnica permite, por meio do controle das propriedades reativas do material intercalado, a síntese de catalizadores de reações de decomposição de moléculas orgânicas, craqueamento seletivo de moléculas, aditivos para fertilizantes de liberação lenta, captura de metais pesados de soluções aquosas, adsorção de substâncias tóxicas e efluentes com fins de proteção ambiental, entre outras aplicações (AZEVEDO et al., 2012).

Em outro contexto, a pilarização pode ser uma via de estudos relacionados à gênese de esmectita (EHE) e vermiculita (VHE) com hidróxi entrecamadas no solo, acreditando-se que algumas espécies presentes na solução pilarizante apresentam semelhanças com os precursores dos polímeros hidróxi presentes na entrecamada dos minerais mencionados. Apesar disso, há controvérsias relacionadas a esta questão (BERTSCH, 1987), sendo pouco conhecida a formação e organização do polímero hidróxi no pedoambiente (BARNHISEL & BERTSCH, 1989; MEUNIER, 2007). Ainda, mesmo que as condições de pilarização não tenham proximidade com as condições naturais de formação dos argilominerais EHE e VHE, e que esses sejam distintos das argilas pilarizadas (MEUNIER, 2007), adaptações da técnica e montagem de sistemas experimentais podem ser exploradas com o intuito de avançar nos estudos relacionados à gênese desses minerais em suas condições naturais de formação.

Portanto, uma visão geral do que são argilas pilarizadas e pilarização, métodos de síntese e algumas aplicações torna-se necessária, buscando apresentar as potencialidades da técnica da pilarização e apoiar a importância da multidisciplinaridade nas pesquisas atuais na área de ciência do solo.

## DESENVOLVIMENTO

### Argilas expansivas

Os argilominerais mais comumente empregados na pilarização pertencem ao grupo das esmectitas, com predominância da montmorillonita, principal mineral constituinte da bentonita. Por ter elevados teores desse argilomineral em sua composição, a bentonita apresenta algumas propriedades coloidais e tixotrópicas distintas de outras rochas e minerais, e por isso é amplamente utilizada na pilarização. Além disso,

outros argilominerais também são empregados com sucesso, como a beidelita, a hectorita, a saponita e a vermiculita (CHEVALIER et al., 1994; KLOPPROGGE & FROST, 1999).

Esses argilominerais possuem cargas permanentes providas de substituições isomórficas nas lâminas octaedral ou tetraedral, com predomínio de uma delas. Essas cargas negativas são compensadas por cátions, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que adentram a entrecamada do argilomineral para neutralizá-las. As propriedades expansivas e reativas das esmectitas podem ser explicadas, em especial, por estas substituições isomórficas, permitindo a hidratação da entrecamada do mineral, seguido de expansão (JOHNSTON & TOMBÁČZ, 2002).

Pode-se afirmar que a expansividade das esmectitas e das vermiculitas é o principal fator responsável pelas propriedades diferenciadas desses argilominerais. 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 confirmado por TAO et al. (2010), os quais constataram que, para uma montmorillonita sódica, 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 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).

Esta possibilidade de expansão das esmectitas e vermiculitas torna esses argilominerais ideais para serem pilarizados, haja vista que o primeiro processo da pilarização é a intercalação do polímero na entrecamada do argilomineral por troca iônica (BERGAYA et al., 2006).

### Pilarização

Segundo definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), por meio de 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 requisitos, 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 DRX 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  $N_2$ . As esmectitas e as vermiculitas, por se tratarem de sólidos lamelares e possibilitarem tal processo, são passíveis de serem pilarizadas. Ao longo dos anos, diversos autores empregaram principalmente a montmorillonita para produção de argilas pilarizadas (KLOPROGGE et al., 1994; BINITHA & SUGUNAM, 2006).

A síntese de argilas pilarizadas é possível mediante precipitação de polihidroxicações na entrecamada de argilas expansivas, como por ex. polihidroxicações de Al, Ga, Zr, Ti e outros. Esses compostos químicos funcionam como suportes (Figura 1), ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila, sendo denominados agentes pilarizantes (SCHOONHEYDT et al., 1999).

Os polihidroxicações utilizados, na grande maioria, 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 ( $AlO_6$ ) (HSU, 1989). Eles possuem dimensão iônica relativamente grande, resistentes à degradação oxidativa, apresentam propriedades que podem ser

controladas ao nível atômico ou molecular e com elevada estabilidade térmica (MIZUNO et al., 2005).

O alumínio é o principal cátion utilizado na síntese de argilas pilarizadas. Nesse caso, admite-se que a solução pilarizante é composta por polihidroxicações de alumínio, principalmente por íons de  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$  ( $Al_{13}$ ), precursores dos pilares. Apesar dessa afirmação e comprovação, há estudos propondo que esses íons podem se converter em  $Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}^{18+}$  ( $Al_{30}$ ), por meio de reações de isomerização e dimerização (ALLOUCHE & TAULELLE, 2003). Ainda, por se tratar de reações em meio aquoso, outras espécies iônicas surgem além do  $Al_{13}$ , como  $Al(H_2O)_6^{3+}$  e  $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$  (SCHUTZ et al., 1987; BERGAYA et al., 2006), mas mesmo soluções em que o íon de Keggin não é predominante a pilarização ainda é possível (SCHOONHEYDT et al., 1993).

A intercalação do polihidroxicação na entrecamada da argila é feita mediante contato entre a solução pilarizante e a argila, ocorrendo troca iônica 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 polihidroxicação, mas há diversos outros elementos potencialmente utilizados, possibilitando, também, empregá-los em diferentes proporções. VOLZONE

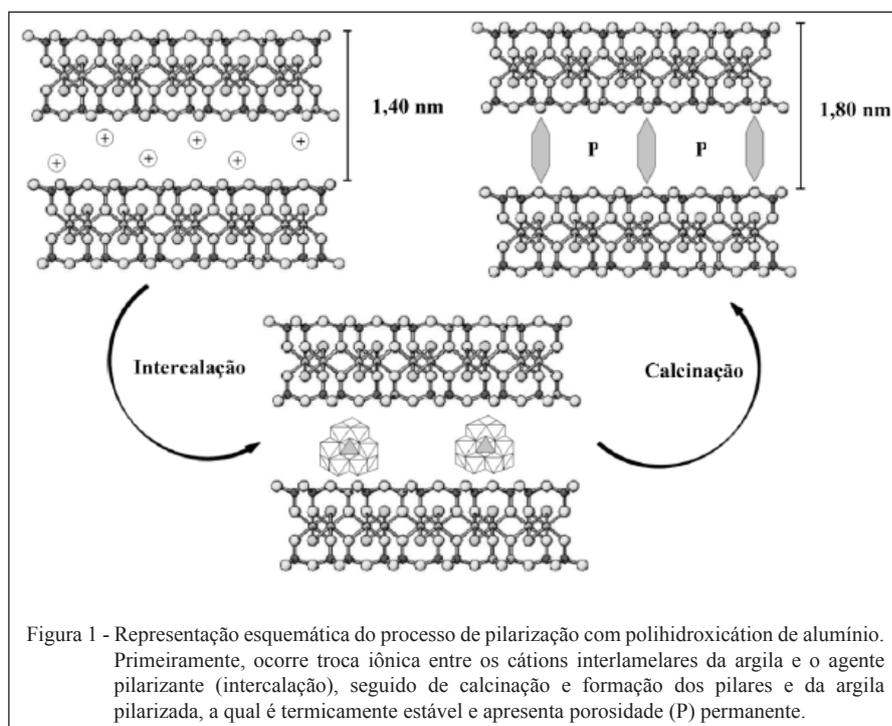


Figura 1 - Representação esquemática do processo de pilarização com polihidroxicação de alumínio. Primeiramente, ocorre troca iônica entre os cátions interlamelares da argila e o agente pilarizante (intercalação), seguido de calcinação e formação dos pilares e da argila pilarizada, a qual é termicamente estável e apresenta porosidade (P) permanente.

(2001) utilizou cromo para pilarização de esmectitas. GIL et al. (2000) alcançaram altos valores basais e estabilidade térmica quando pilarizaram uma montmorillonita com zircônio. SANABRIA et al. (2009) produziram pilares mistos de Al-Fe-Ce, ao passo que KSONTINI et al. (2008) sintetizaram materiais empregando Al e Fe. Resultados positivos também foram encontrados por KLOPROGGE et al. (1994) e BINITHA & SUGUNAN (2006), os quais utilizaram gálio e titânio, respectivamente.

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 é possível a utilização de outros sais. Além disso, em revisão realizada por BERGAYA et al. (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 soluções diluídas do argilomineral, inferiores a 2% (m/m), as quais sofrem adição vagarosa de solução pilarizante também diluída, seguido de repetidas lavagens, secagem da argila e calcinação. Essas condições de preparo tornam a utilização de argilas pilarizadas inviável em larga escala, devido à demanda de tempo e reagentes (AOUAD et al., 2005). Em contrapartida, há estudos de síntese empregando soluções concentradas, como SCHOONHEYDT et al. (1993), que utilizou diferentes concentrações de argila e de solução pilarizante. STORARO et al. (1996) procederam à pilarização empregando dispersões concentradas de argila, 50% (m/m). Alguns autores, ao invés de suspensões diluídas de argila, utilizaram o pó diretamente na solução pilarizante, garantindo

bons resultados (VICENTE & LAMBERT, 2003). Além disso, alguns autores estudaram métodos para pilarização que demandem menos tempo e maior eficiência, como empregando ultrassom, visando à produção em maior escala (MORENO et al., 1997; AOUAD et al., 2005).

Com base nos trabalhos citados acima, afirma-se que há diversas possibilidades de síntese de argilas pilarizadas, cada qual resultando em diferentes propriedades e comportamentos catalíticos e adsorptivos. Isso torna a técnica ainda mais complexa e dinâmica quando se levam em consideração 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 foi preparado, ele poderá mostrar-se adequado para uma determinada aplicação ou estudo.

#### Propriedades e aplicações das argilas pilarizadas

O aumento da distância basal, da área superficial específica (ASE), da porosidade e da estabilidade térmica das argilas pilarizadas são algumas das modificações que ocorrem após a pilarização, o que garante o aumento das propriedades catalíticas e adsorptivas desses materiais. A tabela 1 expõe alguns resultados de trabalhos realizados com esmectitas pilarizadas com alumínio. Os dados da tabela evidenciam que a pilarização causa modificações nas argilas, expondo o espaço lamelar com maior intensidade devido a mudanças nas suas propriedades expansivas. Observa-se que alguns valores diferem acentuadamente, resultado dos diferentes métodos de síntese e da argila utilizada.

Outra propriedade importante que diferencia as argilas pilarizadas das naturais é a acidez superficial. Além da acidez existente na

Tabela 1 - Temperatura de calcinação (T), espaçamento basal ( $d_{001}$ ), área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e volume de microporos ( $V_{\mu p}$ ) de esmectitas antes e após a pilarização.

Referência	T°C	$d_{001}^*$ (nm)	$d_{001}$ (nm)	$S_{BET}^*$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{\mu p}^*$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
AOUAD et al. (2006)	300	-	1,89	29	289	0,004	0,110
PERGHER & SPRUNG (2005)	450	1,55	1,85	41	255	0,009	0,110
AOUAD et al. (2005)	300	1,29	1,83	29	283	0,004	0,120
SALERNO et al. (2001)	500	1,50	1,84	81	310	0,013	0,092
KATDARE et al. (2000)	500	-	1,86	-	236	-	0,09
NARAYANAN & DESHPANDE (2000)	400	1,26	1,74	27	184	-	0,04
KARAMANIS et al. (1997)	500	-	1,76	-	110	-	0,026
MORENO et al. (1997)	400	-	1,92	-	305	-	0,100
MRAD et al. (1997)	500	1,27	1,97	30	204	0,001	0,06
STORARO et al. (1996)	400	-	1,87	-	313	-	0,130

\* Valores referentes às argilas não pilarizadas.

argila natural, há também aquela proveniente do pilar localizado na entrecamada do mineral, em que natureza, quantidade e força dependem do método de síntese (LAMBERT & PONCELET, 1997). MRAD et al. (1997) e SALERNO et al. (2001) afirmam que a reatividade da argila aumenta quando ela é pilarizada com alumínio, devido ao surgimento de novos grupos funcionais reativos. Da mesma forma, KOU et al. (2000) e LAMBERT & PONCELET (1997) apontam que a pilarização aumenta o número de sítios ácidos das argilas, principalmente sítios ácidos de Lewis, decorrente dos pilares.

Tendo em vista as características e propriedades marcantes das argilas pilarizadas, acima mencionadas, diversas aplicações ambientais e agronômicas podem ter suporte desses materiais. Toma-se como exemplo a capacidade que elas apresentam de adsorver metais pesados de soluções aquosas, como alternativa para remediação ambiental. Diversos trabalhos envolvendo metais pesados foram desenvolvidos com esse propósito, os quais, na grande maioria, confirmam a superioridade de adsorção das argilas pilarizadas frente às naturais. ELOUSSAIEF et al. (2013), avaliando a adsorção de  $Hg^{2+}$ , mostraram que a esmectita pilarizada adsorve quantidades superiores a cinco vezes do metal, quando comparada com a esmectita natural. Em trabalho desenvolvido por KARAMANIS & ASSIMAKOPOULOS (2007), utilizando o  $Cu^{2+}$ , também mostraram que a capacidade de adsorção das argilas pilarizadas é superior. COOPER et al. (2002), que realizaram testes de adsorção com diferentes metais (Cu, Cd, Zi, Ni e Pb), concluíram que a afinidade de todos esses elementos é maior para as argilas pilarizadas, assim como a adsorção. MANOHAR et al. (2006) alcançaram resultados positivos para o  $Co^{2+}$ , discutindo também que o potencial de adsorção desses sólidos microporosos sobrepuja o de outros materiais usualmente utilizados, dentre eles a magnetita, a caulinita e a sepiolita. Ao invés de metais pesados, GIL et al. (2000) empregaram argilas pilarizadas para retirar corantes de soluções aquosas, como azul de metileno e alaranjado II, e afirmaram que são materiais de baixo custo com potencial para descontaminação de águas residuárias. Em outro contexto, agora com moléculas orgânicas, KONSTANTINOOU et al. (2000) afirmam que as argilas pilarizadas são potentes adsorventes de herbicidas, ao constatar que elas apresentam alta afinidade por herbicidas dos grupos da triazina, da molinate e da acetanilida. Além da capacidade adsorviva das argilas ser superior, o material pode ser reutilizado por “reciclagem térmica”, após calcinação

do material contendo as moléculas orgânicas adsorvidas (MICHOT & PINNAVAIA, 1991), sem destruição da estrutura lamelar do sólido empregado, o que o torna mais viável economicamente.

As argilas pilarizadas também podem mostrar-se adequadas quando empregadas juntamente com outras técnicas, para aumentar a eficiência dos processos de descontaminação. Nas últimas décadas, vias oxidativas têm recebido grande atenção para o tratamento de águas residuárias provindas principalmente de indústrias, participando as argilas pilarizadas como catalisadores (CAUDO et al., 2008). A inclusão desses materiais nas reações de oxidação alcançou resultados promissores e que solucionaram alguns inconvenientes gerados pelos tratamentos convencionais (HERNEY-RAMIREZ, 2010). CHIRCHI & GHORBEL (2002) utilizaram argilas pilarizadas em vias oxidativas para catálise de nitrofenol, poluente industrial persistente no ambiente, promovendo a degradação até mesmo dos produtos intermediários da reação. O mesmo resultado foi alcançado por MOJOVIĆ et al. (2009), na degradação de tolueno, considerado extremamente agressivo ao ambiente e comumente encontrado no entorno de refinarias de petróleo. BANKOVIĆ (2009) promoveu a degradação por vias oxidativas de compostos aromáticos, com grande eficiência para a tartrazina.

No âmbito da produção agrícola, que reflete diretamente nas questões ambientais, ações que visem à exploração racional dos recursos naturais são necessárias, situação que também oportuniza a abertura de linhas de pesquisa para o estudo das argilas pilarizadas. Trabalhos como os desenvolvidos por WU & LIAO (2005) e GERSTL et al. (1998) são exemplos disso. O primeiro mostra que é possível aumentar a eficiência no uso de fertilizantes fosfatados ao misturar, nas devidas proporções, argilas pilarizadas junto às rochas fosfatadas moídas, aumentando a biodisponibilidade em longo prazo e minimizando a fixação de fósforo no solo. Trabalhos como esse podem representar grande avanço tecnológico frente à necessidade de produção de alimentos com mínimo impacto ambiental. O outro trabalho refere-se à modificação na dinâmica de liberação de agrotóxicos por formulações contendo argilas pilarizadas. Os autores, incluindo argilas pilarizadas junto ao herbicida alachlor na aplicação, mostraram que a liberação da substância foi mais lenta e estável no ambiente, se comparada com as formulações comerciais. Isso abre oportunidades para o desenvolvimento de produtos que possibilitem a liberação controlada de defensivos agrícolas, visando minimizar a contaminação ambiental e até mesmo

umentar o rendimento econômico das culturas, evitando o dispêndio dos produtos aplicados.

Alguns exemplos foram discutidos nesta seção, expondo as potencialidades e versatilidades das argilas pilarizadas. Ainda que crescentes, muitos estudos realizados que trouxeram resultados promissores não tiveram continuidade, demandando esforços no desenvolvimento de mais pesquisas para a expansão e aprimoramento da técnica e geração de novos produtos com maior eficiência agrônômica e com responsabilidade ambiental.

## CONCLUSÃO

Uma visão geral do que são argilas pilarizadas e pilarização, métodos de síntese e exemplos de aplicações foram abordados no texto, mostrando que a técnica já é bastante difundida e é comprovadamente capaz de produzir argilas com propriedades catalíticas e adsorptivas diferenciadas. Pesquisas visando à aplicação dessas argilas para fins ambientais são crescentes nos últimos anos, mostrando serem materiais promissores para contribuir com questões relacionadas à poluição ambiental. Apesar do grande potencial, ainda não existem métodos para obtenção desses materiais em larga escala, necessitando o aperfeiçoamento de técnicas capazes de suprir tal necessidade, também alvo de pesquisas nesta última década. A aplicação da pilarização ainda é pouco visada por pesquisadores da área de ciência do solo, havendo oportunidades de aplicação da técnica tanto em estudos ambientais quanto agrícolas e de solos. Como a pilarização apresenta diferentes vias de utilização e é uma técnica passível de adaptações, muitas vezes o que não é propício para uma dada aplicação pode ser promissor para outra. Portanto, são necessárias pesquisas específicas para aplicação agrônômica, apoiadas pelo envolvimento de diversas áreas científicas.

Apesar dos avanços, várias questões relacionadas à pilarização ainda existem. Estas dúvidas necessitam de estudos mais aprofundados ao nível molecular, como, por exemplo, sobre a organização e estruturação dos polímeros na entrecamada dos diferentes minerais, tanto sintetizados em laboratório quanto formados no pedoambiente; quais são as espécies predominantes do agente pilarizante em cada método de síntese; qual a provável distribuição dos pilares na entrecamada dos minerais; qual agente pilarizante é mais adequado para uma dada aplicação; qual a relação entre as argilas pilarizadas e os minerais 2:1 com hidróxido entre camadas em solos; e

qual a semelhança entre os polímeros sintéticos e aqueles formados no pedoambiente. Estas respostas certamente são de difícil aquisição, envolvendo elevada complexidade metodológica para alcançá-las, mas trarão resultados edificantes que permitirão tanto uma melhor manipulação da técnica e capacidade de direcioná-la para uma determinada finalidade, como compreensão de processos naturais que ocorrem ou ocorreram no pedoambiente.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de mestrado (Sartor, L.R., Processo 2012/19270-5) e suporte financeiro (Processo 2008/08257-2) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de pesquisador (Azevedo, A.C., Processo 311532/2009-8).

## REFERÊNCIAS

- ALLOUCHE, L.; TAULELLE, F. Conversion of  $Al_{13}$  Keggin into  $Al_{30}$ : a reaction controlled by aluminum monomers. **Inorganic Chemistry Communications**, v.6, p.1167-1170, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700303001667>>. Acesso em: 27 jan. 2013. doi:10.1016/S1387-7003(03)00166-7.
- AOUAD, A. et al. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potencial industrial up-scaling. **Applied Clay Science**, v.28, p.175-182, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131704000717>>. Acesso em: 12 set. 2012. doi:10.1016/j.clay.2004.02.003.
- AOUAD, A. et al. Al-pillared montmorillonite obtained in concentration media: Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. **Clays and Clay minerals**, v.54, n.5, p.626-637, 2006. Disponível em: <<http://www.intl-ccm.geoscienceworld.org/content/54/5/626.full>>. Acesso em: 02 nov. 2012. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540509.
- AZEVEDO, A.C. et al. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entre camadas em solos: estado atual de conhecimento e das perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, v.55, n.3, p.236-243, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/rca.2012.056>>. Acesso em: 26 abr. 2013. doi: 10.4322/rca.2012.056.
- BANKOVIĆ, P. et al. Synthesis, characterization and application of Al, Fe-pillared clays. **Acta Physica Polonica A**, v.115, n.4, p.811-815, 2009. Disponível em: <<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/115/a115z413.pdf>>. Acesso em: 03 out. 2012.
- BARNHISEL, R.I.; BERTSCH, P.M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.729-779.
- BERGAYA, F. et al. Pillared clays and clay minerals. In: BERGAYA, F. et al. **Developments in clay science**. Amsterdam: Handbook of Clay Science, 2006. V.1, p.393-421. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010123?np=y>>. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01012-3.

- BERTSCH, P.M. Conditions of  $Al_3$  polymer formation in partially neutralized aluminium solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v.51, p.825-828, 1987. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/51/3/SS0510030825>>. doi: 10.2136/sssaj1987.03615995005100030046x.
- BINITHA, N.N.; SUGUNAN, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.93, p.82-89, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718110600059X>>. Acesso em: 02 nov. 2012. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.02.005.
- CAUDO, S. et al. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with  $H_2O_2$ . **Microporous and Mesoporous Materials**, v.107, p.46-57, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107002892>>. Acesso em: 14 mar. 2013. doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.011.
- CHEVALIER, S. et al. Al-pillared saponites. Part 1.- IR Studies. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v.90, n.4, p.667-674, 1994. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1994/FT/FT9949000667#divAbstract>>. Acesso em: 14 mar. 2013. doi: 10.1039/FT9949000667.
- CHIRCHI, L.; GHORBEL, A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by  $H_2O_2$ . **Applied Clay Science**, v.21, p.271-276, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131702000881>>. Acesso em: 10 dez. 2012. doi:10.1016/S0169-1317(02)00088-1.
- COOPER, C. et al. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.77, p.546-551, 2002. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.614/abstract>>. Acesso em: 10 nov. 2012. doi: 10.1002/jctb.614.
- ELOUSSAIEF, M. et al. Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, p.469-479, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0874-4#page-1>>. Acesso em: 30 ago. 2013. doi: 10.1007/s11356-012-0874-4.
- GERSTL, Z. et al. Controlled release of pesticides into soils from clay polymer formulations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.3797-3802, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf980185h>>. Acesso em: 10 out. 2012. doi: 10.1021/jf980185h.
- GIL, A. et al. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.34, p.115-125, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181199001663>>. Acesso em: 18 set. 2012. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00166-3.
- HERNEY-RAMIREZ, J. et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.98, p.10-26, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310001943>>. Acesso em: 18 set. 2012. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.004.
- HSU, P.H. Aluminum hydroxydes and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- 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.
- KARAMANIS, D.; ASSIMAKOPOULOS, P.A. Efficiency of aluminium-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions. **Water Research**, v.41, p.1897-1906, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407000917>>. Acesso em: 13 jul. 2012. doi: 10.1016/j.watres.2007.01.053.
- KARAMANIS, D.T. et al. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions. **Clays and Clay Minerals**, v.45, n.5, p.709-717, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450509>>. Acesso em: 19 dez. 2012. doi:10.1346/CCMN.1997.0450509.
- KATDARE, S.P. et al. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.37, p.329-336, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181199002759>>. Acesso em: 27 set. 2012. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00275-9.
- KLOPROGGE, J.T. et al. The effect of thermal treatment on the properties of hydroxy-Al and hydroxy-Ga pillared montmorillonite and beidellite. **Clay Minerals**, v.29, p.153-167, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1994.029.2.02>>. Acesso em: 21 jun. 2012. doi: 10.1180/claymin.1994.029.2.02.
- KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite. **Applied Clay Science**, v.15, p.431-445, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131799000253>>. Acesso em: 18 set. 2012. doi: 10.1016/S0169-1317(99)00025-3.
- KONSTANTINOU, I.K. et al. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. **Water Research**, v.34, n.12, p.3123-3136, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400000713>>. Acesso em: 24 ago. 2013. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00071-3.
- KOU, M.R.S. et al. Evaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption. **Clays and Clay Minerals**, v.48, n.5, p.528-536, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2000.0480505>>. Acesso em: 18 jan. 2013. doi: 10.1346/CCMN.2000.0480505.
- KSONTINI, N. et al. Al-Fe pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.69, p.1112-1115, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369707006762>>. Acesso em: 20 jan. 2013. doi: 10.1016/j.jpccs.2007.10.069.
- LAIRD, D.A. Influence of layer charge on swelling of smectites. **Applied Clay Science**, v.34, p.74-87, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706001207>>. Acesso em: 21 jun. 2012. doi: 10.1016/j.clay.2006.01.009.
- LAMBERT, J.F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestation. **Topics in Catalysis**, v.4, p.43-56, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1>>

- 023%2FA%3A1019175803068>. Acesso em: 24 ago. 2013. doi: 10.1023/A:1019175803068.
- MANOHAR, D.M. et al. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of Cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, v.31, p.194-206, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131705001134>>. Acesso em: 18 jan. 2013. doi: 10.1016/j.clay.2005.08.008.
- MEUNIER, A. **Clays**. Berlin: Springer, 2005. 472p.
- MEUNIER, A. Soil hydroxy-interlayered minerals: a re-interpretation of their crystallochemical properties. **Clays and Clay Minerals**, v.55, n.4, p.380-388, 2007. Disponível em: <<http://www.intl-ccm.geoscienceworld.org/content/55/4/380.full>>. Acesso em: 21 jun. 2012. doi: 10.1346/CCMN.2007.0550406.
- MICHOT, L.J.; PINNAVAIA, T.J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, v.39, n.6, p.634-641, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1991.0390609>>. Acesso em: 21 jun. 2012. doi: 10.1346/CCMN.1991.0390609.
- MIZUNO, N. et al. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v.249, p.1944-1956, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854504003078>>. Acesso em: 24 ago. 2013. doi: 10.1016/j.ccr.2004.11.019.
- MOJOVIĆ, Z. et al. Al,Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, v.159, p.149-155, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709003556>>. Acesso em: 01 ago. 2013. doi: 10.1016/j.cej.2009.05.004.
- MORENO, S. et al. Al-pillared clays: from lab synthesis to pilot scale production. Characterization and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v.165, p.103-114, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X97001944>>. Acesso em: 17 fev. 2013. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00194-4.
- MRAD, I. et al. Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity. **Applied Clay Science**, v.12, p.349-364, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131797000185>>. Acesso em: 23 fev. 2013. doi: 10.1016/S0169-1317(97)00018-5.
- NARAYANAN, S.; DESHPANDE, K. Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation. **Applied Catalysis A: General**, v.193, p.17-27, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99004020>>. Acesso em: 18 jan. 2013. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00402-0.
- PERGHER, S.B.C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxiácidos de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v.28, p.777-782, 2005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000500008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500008)>. Acesso em: 18 mar. 2013. doi: 10.1590/S0100-40422005000500008.
- RICH, C. I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, v.16, p.15-30, 1968. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1968.0160104>>. Acesso em: 17 fev. 2013. doi: 10.1346/CCMN.1968.0160104.
- SALERNO, P. et al. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-pilcs. **Thermochimica Acta**, v.379, p.101-109, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603101006086>>. Acesso em: 17 fev. 2013. doi: 10.1016/S0040-6031(01)00608-6.
- SANABRIA, N.R. et al. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, v.356, p.243-249, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09000386>>. Acesso em: 11 abr. 2013. doi: 10.1016/j.apcata.2009.01.013.
- SCHOONHEYDT, R.A. et al. Pillared clays and pillared layered solids. **Pure and Applied Chemistry**, v.71, n.12, p.2367-2371, 1999. Disponível em: <<http://pac.iupac.org/publications/pac/71/12/2367/pdf/>>. Acesso em: 16 jul. 2013. doi: 10.1351/pac199971122367.
- SCHOONHEYDT, R.A. et al. The Al pillaring of clays. Part I. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. **Clays and Clay Minerals**, v.41, n.5, p.598-607, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410510>>. Acesso em: 22 mar. 2013. doi: 10.1346/CCMN.1993.0410510.
- SCHUTZ, A. et al. Preparation and characterization of bidimensional zeolite structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions. **Clays and Clay Minerals**, v.35, p.251-261, 1987. Disponível em: <<http://www.clays.org/journal/archive/volume%2035/35-4-251.pdf>>. Acesso em: 03 out. 2012. doi: 10.1346/CCMN.1987.0350402.
- STORARO, L. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. **Microporous Materials**, v.6, p.55-63, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092765139500081X>>. Acesso em: 17 fev. 2013. doi: 10.1016/0927-6513(95)00081-X.
- TAO, L. et al. Swelling of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. **Chinese Physics B**, v.19, n.10, p.1-7, 2010. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/1674-1056/19/10/109101>>. Acesso em: 22 mar. 2013. doi: 10.1088/1674-1056/19/10/109101.
- VICENTE, M.A.; LAMBERT, J.F. Al-pillaring of saponite with the Al polycation [Al<sub>13</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]<sup>15+</sup> using a new synthetic route. **Clays and Clay Minerals**, v.51, n.2, p.168-171, 2003. Disponível em: <<http://ccm.geoscienceworld.org/content/51/2/168.abstract>>. Acesso em: 22 mar. 2013. doi: 10.1346/CCMN.2003.0510206.
- VOLZONE, C. Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). **Microporous and Mesoporous Materials**, v.49, p.197-202, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101004231>>. Acesso em: 19 dez. 2012. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00423-1.
- WU, P.X.; LIAO, Z.W. Study on structural characteristics of pillared clay modified phosphate fertilizers and its increase efficiency mechanism. **Journal of Zhejiang University SCIENCE B**, v.6, n.3, p.195-201, 2005. Disponível em: <<http://www.zju.edu.cn/jzus/article.php?doi=10.1631/jzus.2005.B0195>>. Acesso em: 18 abr. 2013. doi: 10.1631/jzus.2005.B0195.