



ARTIGO DE REVISÃO

Antonio Carlos de Azevedo<sup>1\*</sup>  
Fabrício de Araújo Pedron<sup>2</sup>  
Lucas Resmini Sartor<sup>1</sup>  
Paula Giancesa Casarini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo – USP,  
Av. Pádua Dias, 11, 13418-900,  
Piracicaba, SP, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de Santa Maria – UFSM,  
Av. Roraima, 1000, Cidade Universitária,  
97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

**Autor Correspondente:**

\*E-mail: aazevedo@usp.br

**PALAVRAS-CHAVE**

Pilarização  
Esmectita com hidróxi entrecamadas  
Vermiculita com hidróxi entrecamadas

**KEYWORDS**

Pillaring  
Hydroxy interlayered smectites  
Hydroxy interlayered vermiculites

## Filossilicatos 2:1 com hidróxi entre camadas em solos: estado atual do conhecimento e das perspectivas de pesquisa

### *Hydroxy interlayered 2:1 phyllosilicates in soils: state of the art and research perspectives*

**RESUMO:** Os filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas (2:1 HE) possuem potencial para contribuir nos estudos e tecnologias ligados ao solo. Como produtos do intemperismo e da pedogênese, podem ser usados como indicadores (paleo) ambientais. A modificação de suas propriedades de superfície (capacidade de troca de cátions, área superficial específica, expansividade, etc.) por meio da síntese e da deposição controlada de polímeros nas entrecamadas (pilarização) ainda é inexplorada nas tecnologias agrícolas (liberação controlada de nutrientes, por exemplo) e ambientais (retenção de metais pesados, por exemplo). Este artigo propõe-se a apresentar uma síntese dos principais avanços atingidos com o estudo e a aplicação dos minerais 2:1 HE em processos industriais, nos quais são usados principalmente como catalisadores, e as possibilidades de aplicação deste conhecimento e destas técnicas em solos.

**ABSTRACT:** *Hydroxy interlayered 2:1 phyllosilicates can potentially contribute to soil knowledge and technology. As a weathering and pedogenic product, they can be used as proxies for (paleo) environmental studies. The modification of their surface properties (such as cation exchange capacity, specific surface area, swelling, etc.) through polymer synthesis and controlled deposition in the interlayer space (pillaring process) is still underused in agricultural applications (e.g. controlled nutrient release) and environmental technologies (e.g. retention of heavy metals in soil). The purpose of this article is to present the main achievements of industry in the use of such minerals, mainly focused on their catalytic properties, and the perspectives of use of such knowledge in soils.*

## 1 Introdução

Os filossilicatos de alumínio são silicatos com estrutura em lâminas (do grego *Phyllos* = lâmina, folha). A estrutura em lâminas é formada pela polimerização de unidades de silício (tetraedros de silício) e de alumínio (octaedros de alumínio), que se dá em duas dimensões, formando um plano ou uma lâmina, diferindo de outros silicatos como o quartzo e o feldspato (tectossilicatos), cuja polimerização é tridimensional.

Os filossilicatos de alumínio são os minerais mais abundantes na fração argila da grande maioria dos solos, subdividindo-se em filossilicatos de camada 1:1 e os de camada 2:1. Exemplos do primeiro grupo são a caulinita e a haloisita, e do segundo grupo, as esmectitas e as vermiculitas. Em termos quantitativos, a caulinita é, sem dúvida, o filossilicato mais abundante nos solos brasileiros (KÄMPF; CURI, 2000).

Em razão da sua maior susceptibilidade à transformação e/ou à dissolução, filossilicatos 2:1 não são abundantes em ambientes tropicais bem drenados, predominando apenas em condições específicas, como em solos associados a paleoclimas áridos ou semiáridos, em solos com condições de drenagem deficiente ou ainda em solos pouco desenvolvidos.

No entanto, a precipitação de polímeros hidróxi nas entrecamadas dos filossilicatos 2:1 aumenta sua resistência ao intemperismo de maneira expressiva (KARATHANASIS; ADAMS; HAJEK, 1983), sendo sua estabilidade termodinâmica comparável à da caulinita (KARATHANASIS; ADAMS; HAJEK, 1983; KARATHANASIS, 1988). Os filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas, abreviados em inglês como HIS (Hydroxy Interlayered Smectite) e HIV (Hydroxy Interlayered Vermiculite), são de ocorrência frequente em solos do Hemisfério Norte. Ocorrem, porém, em pequena quantidade nos ambientes tropical e subtropical. Na língua portuguesa (Brasil), a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo recomenda a abreviação de EHE (Esmectita com Hidróxi Entrecamadas) e VHE (Vermiculita com Hidróxi Entrecamadas). De acordo com Fontes (1990), quando a natureza do filossilicato não é determinada, utiliza-se a abreviação 2:1 HE (2:1 com Hidróxi Entrecamada).

Embora já tenham sido relatados polímeros hidróxi de magnésio (Mg) e ferro (Fe) nas entrecamadas, alumínio (Al) é o elemento encontrado com maior frequência (RICH, 1968; KATSOUKIS, 1998; BARNHISEL; BERTSCH, 1989; FONTES, 1990; KÄMPF; CURI, 2001). O avanço nas técnicas e nos equipamentos nas últimas décadas (AMONETTE; STUCKI, 1994; KLUTE, 1986; SPARKS, 1996) oportuniza uma melhor caracterização destes filossilicatos, ampliando a oportunidade de relacioná-los com as condições de solo. Contudo, estes minerais da fração argila ainda são muito pouco estudados em ambientes tropicais e subtropicais.

De fato, como a deposição de polímeros se dá durante a pedogênese, um melhor conhecimento das condições e dos respectivos arranjos dos polímeros nas entrecamadas possui potencial para realização de estudos pedogenéticos, podendo colaborar na reconstrução do ambiente de formação e de suas modificações durante o processo de formação do solo até a atualidade, de maneira análoga ao que se faz hoje com o conhecimento sobre a gênese dos óxidos de ferro. Visando a contribuir para o aumento de estudos da ocorrência e das

propriedades dos filossilicatos 2:1 HE, este trabalho objetiva realizar uma revisão crítica da história da pesquisa com estes minerais, indicar o estado atual do conhecimento sobre eles e pontuar perspectivas futuras de desenvolvimento.

## 2 Desenvolvimento

### 2.1 Primeiros estudos e descoberta dos minerais 2:1 HE

É possível que a primeira menção aos filossilicatos 2:1 HE tenha sido feita em 1951 por Talvenheim, em sua Tese de Doutorado (KLAGES; WHITE, 1957), ao descrever um mineral na fração argila grossa com reflexo persistente a 1.4 nm em dez dos 12 solos coletados no Estado de Indiana (EUA). Porém, os primeiros artigos publicados, possivelmente, são o de Brown (1954), na Inglaterra, e o de Rich e Obenshain (1955), nos EUA. Em vários artigos da década de 1960 (FRINK, 1965), o artigo de Brown (1954) é citado como a primeira publicação sobre o filossilicato 2:1 HE, ao passo que Rich (1968) reporta as primeiras identificações de mineral 1.4 nm a MacEwan (1950) e Pearson e Ensminger (1949). Até aproximadamente o final da década de 1980, a nomenclatura destes minerais é bastante confusa. Foram descritos 15 nomes diferentes encontrados na literatura, referentes aos 2:1 HE (BARNHISEL; BERTSCH, 1989).

No Estado de Virgínia (EUA), Rich e Obenshain (1955) identificaram um filossilicato na fração argila de um solo e executaram uma extensa sequência de ensaios. Os pesquisadores reportam que os filossilicatos encontrados no horizonte B foram os que apresentaram a maior dificuldade de colapso, sendo mais colapsíveis no horizonte C. No horizonte A, a dificuldade de colapsar foi também elevada em local onde a matéria orgânica era baixa, mas não onde a mesma apresentava teores elevados.

Diante das propriedades peculiares que o filossilicato apresentou, vários tratamentos foram aplicados para melhor caracterizá-lo. Na tentativa de remover o material entrecamadas que bloqueava a contração, as amostras foram tratadas com DCB (MEHRA; JACKSON, 1960) para remoção de ferro, mas o comportamento não foi alterado. Além disto, houve tentativas de remoção do material das entrecamadas com o uso de vários outros tratamentos, sendo o tratamento com solução de KCl N + HCl 0,1 N a quente por 48 horas o mais eficiente, permitindo o colapso parcial do mineral.

Ao concluírem que o mineral era uma vermiculita com algum material nas entrecamadas, os autores tentaram sintetizar um mineral semelhante em laboratório. Eles observaram que a lavagem da argila com  $AlCl_3$  em pH 2,8 produziu um filossilicato com o mesmo comportamento, entretanto, foi necessário pelo menos um ciclo de secagem para que o mineral se estabilizasse. O tratamento sem secagem ao ar foi aproximadamente cinco vezes menos eficiente; já o ajuste da suspensão em pH 7 aumentou ainda mais a eficiência do processo de pilarização (precipitação controlada de polímeros na entrecamada de filossilicatos). Isso levou à suspeita de que o material na entrecamada era  $Al(OH)_x$  e não  $Al^{+3}$ , como de fato é constatado atualmente (BARNHISEL; BERTSCH, 1989). Além disto, a CTC do mineral 2:1 HE foi de  $50 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ,

em contraste com 100 a 150  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  da vermiculita não pilarizada, e a medida da superfície interna foi bastante grande, indicando que o preenchimento da entrecamada não era contínuo como na clorita.

Em 1958, Sawhney (1958) publicou na *Nature* um artigo sobre a ocorrência de minerais de argila com alumínio entrecamadas, no qual propôs que o uso dos termos “montmorilonita cloritizada” e “vermiculita cloritizada” seriam autoexplicativos. Em 1960, já era amplamente aceito que o material na entrecamada se tratava de um polímero de alumínio, porém percebeu-se que a resistência à expansão e à contração do mineral 2:1 que o contém era bastante variável (SAWHNEY, 1960). Assim, Sawhney propôs dois índices para avaliação desta resistência, sendo: 1) A temperatura necessária para o colapso de 1.4 para 1.0 nm; 2) o tempo necessário para extração das entrecamadas com solução de citrato. Trinta anos depois, Esser (1990) propôs o deslocamento do centroide dos reflexos ao redor de 1.4 nm, em resposta aos tratamentos de expansão e contração, como um indicador do grau de ocupação da entrecamada pelos polímeros de alumínio.

A precipitação/dissolução destes polímeros nas entrecamadas é um fenômeno bastante dinâmico nas escalas pedológica e geológica. Seu estudo, no entanto, é dificultado, porque, além da complexidade estrutural dos filossilicatos 2:1 (politipismo, interestratificação, soluções sólidas, entre outros), é preciso lidar com o fenômeno da polimerização e da precipitação do alumínio nas entrecamadas, que também é bastante complexo e ainda pouco conhecido no pedoambiente (BARNHISEL; BARNHISEL, 1989). Este caráter dinâmico é conhecido já há algum tempo (LIETZKE; MORTLAND, 1973), tendo sido utilizado para caracterização de paleoambientes (LIETZKE; MORTLAND; WHITESIDE, 1975) e de transformações antrópicas em clima subtropical no Brasil (AZEVEDO; KÄMPF; BOHNEN, 1996; INDA et al., 2010). A intercalação dos filossilicatos ocorre em diferentes magnitudes, conforme Figura 1.

Apesar do conhecimento a respeito dos filossilicatos 2:1 HE adquirido até o momento, evidencia-se que os avanços tanto instrumentais quanto teóricos alcançados na última década ainda não foram amplamente aplicados ao estudo dos filossilicatos 2:1 HE pedogênicos. Isto talvez fique evidente ao se compararem as revisões feitas por Hsu (1989) e Barnhisel

e Bertsch (1989) há quase 20 anos com a publicada mais recentemente por Kämpf e Curi (2000): ambas chamam a atenção sobre a necessidade de maior aprofundamento no estudo dos filossilicatos 2:1 HE, particularmente da sua ocorrência em climas tropicais e subtropicais.

## 2.2 Filossilicatos 2:1 e polímeros hidróxi

Os filossilicatos 2:1 podem ser distribuídos em quatro grupos, idealmente definidos pela carga na camada (DIXON; WEED, 1989), e identificáveis pelo seu comportamento expansivo de acordo com o íon saturante (inorgânico ou orgânico) e por seu grau de umidade (BRINDLEY; BROWN, 1984). O grupo das Ilitas e o grupo das Cloritas não possuem comportamento expansivo nas condições de solo, enquanto o grupo das Esmectitas e o grupo das Vermiculitas, que são expansivos, são diferenciados entre si pela maior expansividade (e menor carga na camada) das Esmectitas. Em tese, os filossilicatos 2:1 HE formam uma solução sólida entre as Esmectitas ou as Vermiculitas num extremo, e a Clorita aluminosa no outro extremo; esta é chamada, às vezes, de clorita pedogênica, por sua natureza dioctaedral, segundo Barnhisel e Bertsch (1989).

Existem duas propostas de modelos moleculares não excludentes, para explicar a estrutura dos polímeros hidróxi nas entrecamadas dos filossilicatos 2:1 (HSU, 1989):

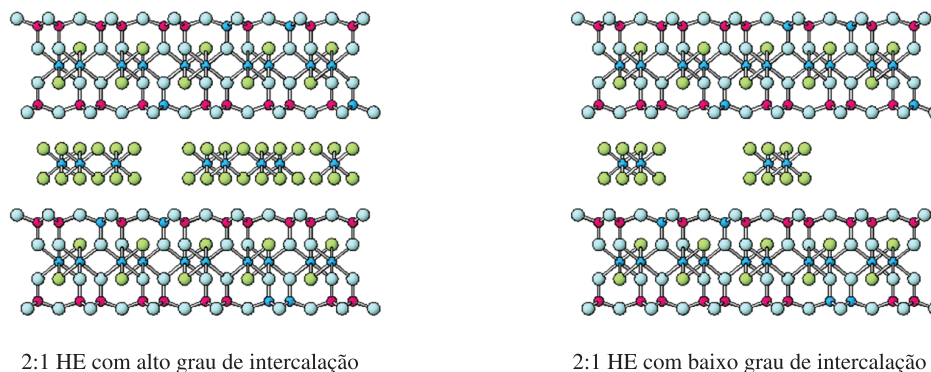
- Modelo 1: Fragmentos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Neste modelo, o polímero  $\text{AlOH}$  se assemelha a fragmentos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  cristalino, composto por anéis hexagonais de  $\text{Al}^{+3}$  ligados por pontes de OH. A carga residual positiva (por átomo de Al) diminui com o grau de polimerização, como, por exemplo, +0.7 no polímero com 13  $\text{Al}^{+3}$ , e +0.33 no polímero com 54  $\text{Al}^{+3}$ .

- Modelo 2: Polímeros  $\text{Al}_{13}$

Sulfatos e selenatos de Al bem cristalizados podem ser preparados a partir de uma solução salina. As análises deste material indicam que sua estrutura provável é de um  $\text{Al}^{+3}$  coordenado tetraedralmente no centro, rodeado por 12  $\text{Al}^{+3}$  em coordenação octaedral com  $\text{O}^{2-}$ , OH ou  $\text{H}_2\text{O}$ .

Embora não citado no texto clássico de Hsu (1989), o polímero  $\text{Al}_{13}$  pode ser entendido como um composto da classe dos polioxometalatos (modelo 2), que são aglomerados



**Figura 1.** Minerais 2:1 HE com diferentes graus de intercalação. Fonte: Azevedo e Vidal-Torrado (2009).

formados por ânions de metais de transição compartilhados com íons oxídicos. Apenas com o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas, os polioxometalatos começaram a ser estudados com maior detalhe, durante as décadas de 1970 e 1980. Estes estudos demonstram uma grande versatilidade destes compostos em relação às suas propriedades moleculares, com potencial para aplicações em medicina, processos catalíticos, ciência dos materiais, entre outras (HILL, 1998).

Embora o primeiro polioxometalato tenha sido descrito em 1826, só recentemente o conhecimento e o controle de suas propriedades vêm se expandindo – rapidamente – e o potencial de sua aplicação, embora vasto, ainda não está totalmente mapeado (KLEMPERER; WALL, 1998; RHULE et al., 1998; LONG; BURKHOLDER; CRONIN, 2007). Algumas estruturas típicas de polioxometalatos são bem conhecidas, como o íon de Keggin (Figura 2) e as estruturas de Anderson, Dawson e Linqvist.

Na literatura que descreve a estrutura dos filossilicatos 2:1 HE pedogênicos, não se encontra menção aos polioxometalatos. No entanto, em alguns trabalhos sobre pilarização na área de Engenharia de Materiais e Química Industrial, os polímeros de hidróxi Al são tratados como polioxometalatos, em particular como tendo a estrutura do íon de Keggin.

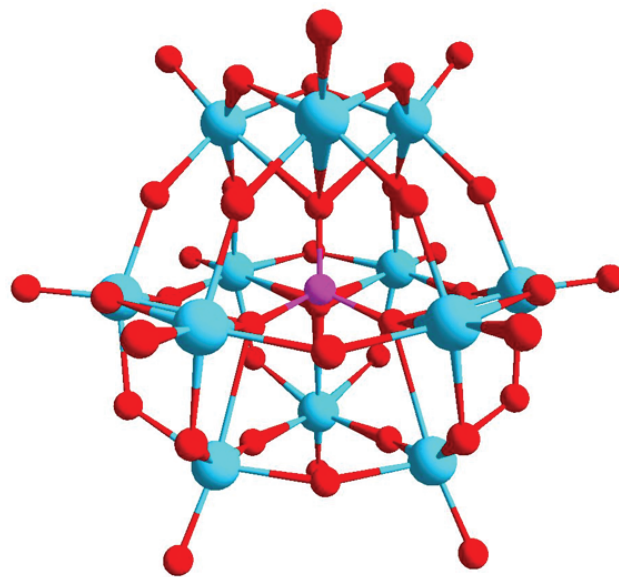
Embora não com esta denominação, a estrutura proposta por Hsu (1989) para os polímeros hidróxi Al que se formariam na entrecamada dos filossilicatos 2:1 é a mesma do íon de Keggin.

Os filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamadas são de ocorrência frequente em solos, embora em pequena quantidade no ambiente tropical e subtropical. Em condições de acidez e presença de íons metálicos (particularmente Al, Fe e Mg), pode ocorrer a deposição de polímeros nas entrecamadas das Esmectitas e das Vermiculitas. Nos solos brasileiros, o mais comum é a deposição de polímeros hidróxi-Al. A deposição destes minerais em relação ao intemperismo, talvez mesmo acima da estabilidade da caulinita (KARATHANASIS, 1988; KARATHANASIS; ADAMS; HAJEK, 1983; KARATHANASIS; HAJEK, 1983).

Assim, são vários os relatos da presença destes minerais mesmo em solos altamente intemperizados e evoluídos pedologicamente, como é o caso de Latossolos (OLIVEIRA, 1977; LIMA; DEMATTÊ; MONIZ, 1977; KÄMPF; KLAMT, 1978; SANS; DEMATTÊ; CARVALHO, 1979; POTTER; KÄMPF, 1981; MOLLER; KLAMT, 1982, 1983; TIÊ-BY-YOUN et al., 1983; CURI; KÄMPF; RESENDE, 1984).

Jackson (1964) sugeriu que a presença de filossilicatos 2:1 HE dificultaria a precipitação da gibbsita  $[Al(OH)_3]$  no solo. Este efeito se daria pela diminuição da atividade de Al em solução, resultado de sua precipitação nas entrecamadas dos filossilicatos 2:1 (KARATHANASIS; ADAMS; HAJEK, 1983). Este efeito antigibbsítico é desafiado por relatos recentes da coexistência de gibbsita com filossilicatos 2:1 HE em solos tropicais (NDAYIRAGIJE; DELVAUX, 2003).

A intercalação por polímeros hidróxi produz padrões de expansividade intermediários entre aqueles do filossilicato 2:1 expansivo (Esmectita ou Vermiculita) e o da Clorita (mineral 2:1 com uma lâmina adicional de AlOH ou MgOH ocupando toda a entrecamada), com os quais formam uma solução sólida. A identificação do filossilicato 2:1 HE é razoavelmente



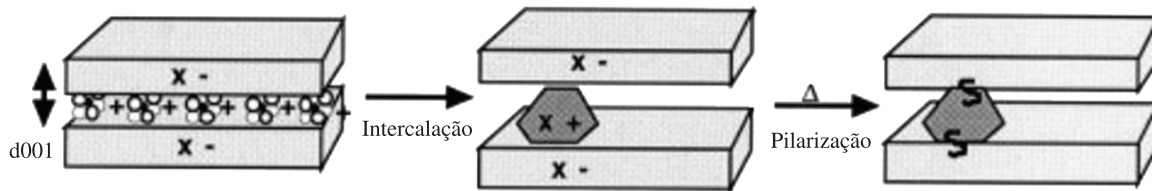
**Figura 2.** Estrutura do íon de Keggin (íon lilás: Al tetraedral; íons azuis: Al octaedral; íons vermelhos: oxigênios). Fonte: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:AlfaPMo12\\_bs.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:AlfaPMo12_bs.jpg).

simples, dificultada apenas pela pequena quantidade em que ocorre costumeiramente em solos tropicais e subtropicais (FONTES, 1990). Já a identificação do filossilicato 2:1 HE como Vermiculita ou Esmectica, por meio da remoção dos polímeros da entrecamada, é trabalhosa e nem sempre se obtém sucesso.

No entanto, para que possam ser utilizados como indicadores pedoambientais, é necessário quantificar a ocupação da entrecamada e caracterizá-la o máximo possível (LIETZKE; WEBER, 1981; ESSER; BOCKHEIM; HELMKE, 1992). Na medida em que a intercalação por polímeros hidróxi se dá bastante influenciada pelas propriedades do espaço entrecamadas, o grau de intercalação deve ser avaliado conjuntamente com a caracterização do filossilicato 2:1 associado.

Materiais nanoporosos com polímeros associados são bastante estudados como catalizadores. Com frequência, o “suporte” para a precipitação dos polímeros é algum tipo de filossilicato. Como recentemente outros materiais também têm sido usados como suporte (como óxidos de manganês e os LDH – Layered Double Oxides), os filossilicatos com intercalação por polímeros têm sido chamados de “argilas pilarizadas” (Figura 3) no jargão da indústria (BERGAYA; THENG; LEGALY, 2006).

Os filossilicatos modificados quimicamente podem ser utilizados como catalisadores altamente seletivos, após sofrerem deposição de polímeros hidróxi nas entrecamadas (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). No trabalho desenvolvido por Guerra et al. (2008), o processo de pilarização conferiu a uma esmectita características favoráveis para aplicação no tratamento de efluentes, visto que adsorvia metais pesados como cobre, cobalto e níquel. Além da atividade catalítica, os filossilicatos 2:1 HE sintéticos mostram outras potencialidades passíveis de serem exploradas, como aplicação em atividades



**Figura 3.** Esquema simplificado de intercalação e pilarização de argilas. Os “ganchos” representam as ligações covalentes entre o pilar e a entrecamada do mineral. Fonte: Lambert e Poncelet (1997).

de craqueamento de petróleo, por exemplo (PERGHER; SPRUNG, 2005).

Os métodos de pilarização também evoluíram muito ao longo dos anos (DEL REY-PEREZ-CABALLERO; PONCELET, 2000; URABE; ISAO; YUSUKE, 1996; SELVARAJ et al., 1996; GUERRA et al., 2006; LEITE et al., 2000; PERGHER; SPRUNG, 2005; PERGHER; FORNÉS, 1999), resultado da intensa pesquisa e do desenvolvimento em virtude das suas propriedades catalíticas extremas. O estudo sobre os polioximetallatos têm enfatizado que as propriedades catalíticas destes materiais estão associadas ao íon central, geralmente de um metal raro como vanádio, por exemplo.

Em termos da aplicação destes conhecimentos em pedologia no Brasil, os Latossolos Brunos do Sul do Brasil parecem ser os únicos com estudos sistemáticos de alteração do grau de ocupação (ou intercalação) por efeito do uso agrícola. Após 23 anos da aplicação de calagem em um Latossolo Bruno (em Vacaria-RS), Azevedo, Kämpf e Bohnen (1996) encontraram uma tendência à despolimerização da beidelita pilarizada (KÄMPF; AZEVEDO; COSTA JUNIOR, 1995), demonstrada por meio de diagramas de estabilidade termodinâmica de minerais. Mais recentemente, Inda et al. (2010) investigaram se o aumento de carbono orgânico e outras modificações do pedoambiente em um Latossolo Bruno sob Plantio Direto em comparação com o Plantio Convencional (em Guarapuava-PR), após 26 anos, seriam suficientes para modificar as condições na entrecamada. Novamente, nenhuma evidência estrutural (investigada por difratometria de raios X) foi encontrada, mas a análise da atividade de Al na solução do solo sugere modificações no futuro, se as condições atuais forem mantidas.

### 3 Considerações Finais

Os filossilicatos são bastante frequentes em solos e sua formação é um fenômeno bastante dinâmico, tornando o assunto bastante complexo e com caráter interdisciplinar, mostrando, dessa forma, a necessidade de envolvimento entre a ciência fundamental e diferentes tecnologias avançadas. Os maiores avanços na pesquisa sobre síntese e utilização dos minerais 2:1 HE sintéticos encontram-se voltados para as aplicações industriais, em processos de catálise e craqueamento. O conhecimento acumulado nestas áreas de desenvolvimento possui um grande potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias para aplicação ambiental e agrícola. Nestas áreas, estes minerais têm potencial para emprego como capturadores e imobilizadores de substâncias tóxicas, ou para servirem de reguladores de liberação de nutrientes por fertilizantes, aumentando a eficiência de uso.

No caso dos solos, nos quais a intercalação se dá em meio natural como resultado do intemperismo e da pedogênese, estes minerais possuem também potencial para estudos pedogenéticos, sendo necessário aprofundar os estudos quanto às suas características, à sua ocorrência e às suas condições de formação e persistência. Assim, com o conhecimento das condições em que a deposição dos polímeros ocorre na entrecamada, seria possível inferir algumas condições químicas (como pH, atividade de Al e C) e físicas (como frequência de ciclos de umedecimento e secagem) do pedoambiente, contribuindo para o entendimento da pedogênese e do ambiente local.

### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Bolsa de Pesquisador, e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo Auxílio Pesquisa ao primeiro autor; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela Bolsa de Mestrado ao terceiro autor, e à FAPESP, pela Bolsa de Iniciação Científica ao quarto autor.

### Referências

- AMONETTE, J. E.; STUCKI J. W. *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1994. 462 p.
- AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo Bruno pela calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 20, p. 191-198, 1996.
- AZEVEDO, A. C. D.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita minerais com hidróxi entre camadas e clorita. In: QUÍMICA e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 1, p. 381-426.
- BARNHISEL, R. I.; BERTSCH, P. M. Chlorites and Hydroxy-interlayered Vermiculite and Smectite. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. *Minerals in Soil Environments*. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1989. p. 729-788.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Clays in Industry. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, 1984. 495 p.

- BROWN, G. Soil morphology and mineralogy. A qualitative England study of some gleyed soils from north-west England. *Journal of Soil Science*, v. 5, p. 145-155, 1954. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1954.tb02183.x>
- CURI, N.; KÄMPF, N.; RESENDE, M. Mineralogia, química, morfologia e geomorfologia de solos originados de rochas efusivas das encostas superior e inferior do Nordeste do rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 8, p. 269-276, 1984.
- DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F. J.; PONCELET, G. Microporous 18 A Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 37 n. 3, p. 313-327, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00274-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00274-7)
- DIXON, J. B.; WEED, S. B. *Minerals in soil environments*. 2nd. Madison: Soil Science Society of America, 1989. 1244 p.
- ESSER, K. B. X-ray diffraction indices for relative quantification of interlayering in phyllosilicates. *Soil Science Society of America*, v. 54, p. 923-926, 1990.
- ESSER, K. B.; BOCKHEIM, J. G.; HELMKE, P. A. Mineral distribution in soils formed in the Indiana Dunes, usa. *Geoderma*, v. 54, n. 1-4, p. 91-105, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90099-S](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(92)90099-S)
- FONTES, M. P. F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas: proposição de nomenclatura. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 15, p. 24-28, 1990.
- FRINK, C. R. Characterization of aluminum inter-layers in soil clays. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 29, p. 379-382, 1965.
- GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. *Cerâmica*, v. 52, n. 323, p. 200-206, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132006000300014>
- GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu (II), Ni (II) e Co (II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 353-359, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000200031>
- HILL, C. L. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 1-2, 1998. PMID:11851497.
- HSU, P. H. Aluminum hydroxides and Oxyhydroxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. *Mineral in soil environments*. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.
- INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 1, p. 33-41, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000100004>
- JACKSON, M. L. Clay transformation in soil genesis during the quaternary. *Soil Science*, v. 99, p. 15-22, 1964.
- KÄMPF, N.; AZEVEDO, A. C.; COSTA JUNIOR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 19, p. 185-190, 1995.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em Solos Brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J. G. D. S. E. M.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. D.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. *Tópicos em Ciência do Solo III*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo), 2000. p. 1-54.
- KÄMPF, N.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de Latossolos (Oxisols) e solos podzólicos da região Nordeste do Planalto Sul-Riograndense. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 2, p. 68-73, 1978.
- KARATHANASIS, A. D. Compositional and solubility relationships between aluminum-hydroxyinterlayered soil-smectites and vermiculites. *Soil Science Society of America Journal*, v. 52, p. 1500-1508, 1988.
- KARATHANASIS, A. D.; ADAMS, F.; HAJEK, B. F. Stability relationship in kaolinite, Gibbsite, and Al-hydroxyinterlayered Vermiculite soil systems. *Soil Science Society of America Journal*, v. 47, p. 1247-1251, 1983. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700060036x>
- KARATHANASIS, A. D.; HAJEK, B. F. Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems; structural and thermodynamic considerations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 47, p. 158-163, 1983. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700010031x>
- KATSOULIS, D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 359-388, 1998. PMID:11851510.
- KLEMPERER, W. G.; WALL, C. G. Polyoxoanion Chemistry Moves toward the Future: From Solids and Solutions to Surfaces. *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 297-306, 1998. PMID:11851507.
- KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis - Part 1: Physical and mineralogical methods*. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, Inc. Soil Science Society of America, Inc., 1986. 1188 p.
- KLAGES, M. G.; WHITE, J. L. A chlorite-like mineral in Indiana soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 21, p. 16-20. 1957. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1957.03615995002100010005x>
- LAMBERT, J. F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. *Topics in Catalysis*, v. 4, p. 43-56, 1997. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1019175803068>
- LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; GIL, R. A. S. S.; MENEZES, S. M. C. D. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. *Química Nova*, v. 23, p. 149-154, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000200002>
- LIETZKE, D. A.; MORTLAND, M. M. The dynamic character of chloritized vermiculitic soil clay. *Soil Science Society of America Journal*, v. 37, p. 651-656, 1973. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1973.03615995003700040048x>
- LIETZKE, D. A.; MORTLAND, M. M.; WHITESIDE, E. P. Relationship of geomorphology to origin and distribution of a high charge vermiculitic soil clay. *Soil Science Society of America Journal*, v. 39, p. 1169-1177, 1975. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1975.03615995003900060038x>
- LIETZKE, D. A.; WEBER, R. S. The importance of Cr horizons in soil classification and interpretations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 45, p. 596-599, 1981. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500030031x>

- LIMA, V. C.; DEMATTÊ, J. C. I.; MONIZ, A. C. Mineralogia da argila do rubrozem (Palehumult), Bacia de Curitiba- Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 1, p. 81-85, 1977.
- LONG, D.-L.; BURKHOLDER, E.; CRONIN, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices. *Chemical Society Reviews*, v. 36, p. 105-121, 2007. <http://dx.doi.org/10.1039/B502666K>
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas – uma introdução. *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000100017>
- MacEWAN, D. M. C. Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays. *Soil Science*, v. 1, p. 90-103, 1950. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1950.tb00721.x>
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, v. 7, p. 317-327, 1960.
- MOLLER, M. R. F.; KLAMT, E. Intemperismo de argilominerais em Latossolo Roxo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 7, p. 33-38, 1983.
- MOLLER, M. R. F.; KLAMT, E. Identificação e gênese de argilominerais em Latossolo Roxo de Santo Ângelo (RS). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 6, p. 161-166, 1982.
- NDAYIRAGIJE, S.; DELVAUX, B. Coexistence of allophane, gibbsite, kaolinite and hydroxy-Al-interlayered 2:1 clay minerals in a perudic Andosol: Volcanic soils: properties and processes as a function of soil genesis and land use. *Geoderma*, v. 117 n. 3-4, p. 203-214. 2003.
- OLIVEIRA, J. B. Latossolos da Quadrícula de Campinas, SP. II Características físicas e mineralógicas: correlação com as classificações Americana, Francesa e FAO.). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 1, p. 114-121, 1977.
- PEARSON, R. W.; ENSMINGER, L. E. Types of clay minerals in Alabama soils. *Soil Science Society of America*, v. 13, p. 153-156, 1949.
- PERGHER, S. B. C.; FORNÉS, A. C. Y. V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio. *Química Nova*, v. 22, p. 649-653, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000500004>
- PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com polihidroxidaciones de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. *Química Nova*, v. 28, p. 777-782, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000500008>
- POTTER, R. O.; KÄMPF, N. Argilo-minerais e óxidos de Fe em Cambissolos e Latossolos sob regime climático térmico údico no rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 5, p. 153-159, 1981.
- RHULE, J. T., HILL, C. L.; JUDD, D. A.; SCHINAZI, R. F. Polyoxometalates in Medicine. *Chemical Reviews*, v. 98, n. 1, p. 327-358, 1998.
- RICH, C. I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, v. 16, p. 15-30, 1968. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1968.0160104>
- RICH, C. I.; OBENSHAIN, S. S. Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. *Soil Science Society of America*, v. 19, p. 334-339, 1955.
- SANS, I. M. A.; DEMATTÊ, J. L. I.; CARVALHO, A. Características físicas, químicas e mineralógicas de 3 solos em uma catena sob cerrado e sobre calcário, em Sete Lagoas, MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 3, p. 54-61, 1979.
- SAWHNEY, B. L. Aluminum interlayers in soil clay minerals, montmorillonite and vermiculite. *Nature*, v. 182, p. 1595-1596, 1958.
- SAWHNEY, B. L. Aluminum interlayers in clay minerals, montmorillonite and vermiculite: Laboratory synthesis. *Nature*, v. 187, p. 261-262, 1960.
- SELVARAJ, S.; MOHAN, B. V.; KRISHNA, K. N.; Jai PRAKASH, B. S. Pillaring of smectites using an aluminium oligomer: A study of pillar density and thermal stability. *Applied Clay Science*, v. 10, n. 6, p. 439-450, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(95\)00039-9](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(95)00039-9)
- SPARKS, D. L. *Methods of Soil Analysis - Part 3: Chemical Methods*. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc., 1996. 1390 p.
- TIÊ-BY-YOUN, M.; SAKAI, E.; LEPSCH, I.; CHAUVEL, A. Caracterização e classificação de solos da formação Pariqueira-Açu (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 7, p. 183-190, 1983.
- URABE, K.; ISAO, K.; YUSUKE, I. Staging control in microporous pillared clay: Proceeding of the 8th International Symposium on Intercalation Compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 57, n. 6-8, p. 1037-1041, 1996.

