

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**RENATO VEDANA DE MOURA**

**ATIVÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS  
EXTRAÍDOS DAS REGIÕES SUDOESTE DO PARANÁ E  
OESTE DE SANTA CATARINA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2015**

RENATO VEDANA DE MOURA

**ATIVAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS  
EXTRAÍDOS DAS REGIÕES SUDOESTE DO PARANÁ E OESTE DE  
SANTA CATARINA**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial  
para a conclusão do Curso de Química – habilitação  
bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

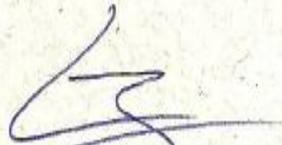
Orientador: Prof. Dr. Leandro Zatta  
Co-orientadora: Prof(a) Dra. Elidia Ferri

Pato Branco, 2015.

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Ativação e caracterização de argilominerais extraídos das regiões sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° 2.1.2015-B de 2015.

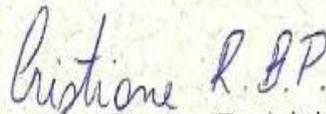
Fizeram parte da banca os professores.



Leandro Zatta



Elídia Aparecida Vetter Ferri



Cristiane Regina Budziak Parabocz

## **AGRADECIMENTOS**

A meus pais, Valdecir Necker de Moura e Margarete Vedana de Moura e a meu irmão, Rafael Vedana de Moura por me dar suporte e acreditarem em mim.

Ao meu orientador Leandro Zatta pelos ensinamentos, conversas e discussões que foram essenciais para que esse trabalho fosse realizado.

A minha co-orientadora Elídia Ferri, agradeço pelas experiências passada e o auxílio para concretização deste trabalho.

As minha amigas Crislaine Bertoldi e Anne Belusso que me acompanharam durante esta etapa e ao longo da graduação e ao meu amigo Elthon Passos que ajudou em algumas idealizações para realização deste trabalho.

Agradeço também ao Departamento de Química e a Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco por ceder o espaço físico e elementos necessários para que a conclusão deste trabalho fosse possível.

**MEU MUITO OBRIGADO A TODOS!**

## RESUMO

MOURA, Renato Vedana de. Ativação e Caracterização de Argilominerais Extraídos das Regiões Sudoeste Do Paraná E Oeste De Santa Catarina. 2015. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

A estrutura cristalina dos argilominerais é composta por folhas tetraédricas e octaédricas, que podem ser modificadas por meio de tratamento ácido, com isso ocorre aumento de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, aumento da área superficial, de porosidade, entre outras propriedades. Neste trabalho, diferentes concentrações de ácido fosfórico foram empregadas no processo de ativação ácida de argilominerais extraídos e utilizados em olarias de diferentes regiões do sudoeste do Paraná e oeste de Santa Catarina. Foram avaliadas propriedades estruturais (DRX e IVTF), composição mineralógica (DRX), composicional (EDS) e ácidas, pela sorção da piridina nos diferentes sólidos juntamente com a identificação por espectroscopia de IVTF de vibrações características relacionadas a sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Pela técnica de DRX foi possível observar a presença de teores significativos dos argilominerais montmorilonita e caulinita nos materiais precursores, e com os resultados de IVTF, para estrutura dos materiais, pode-se observar pequenas mudanças estruturais nos materiais modificados, conferindo-lhes aumento de acidez, isso foi verificado pela sorção de piridina aos sítios ácidos com subsequente análise em espectroscopia de IVTF. Os materiais obtidos neste trabalho apresentam propriedades de interesse em processos catalíticos heterogêneos, dessa maneira futuramente serão aplicados em reações orgânicas.

**Palavras-chave:** Argilominerais. Ativação ácida. Sítios ácidos. Espectroscopia de IVTF.

## ABSTRACT

MOURA, Renato Vedana de. Activation and Characterization of Clay Minerals Extracted from Southwest Paraná and West of Santa Catarina. 2015. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

The crystalline structure of clay minerals is composed by tetrahedral and octahedral layers, which can be modified by acid treatment, increasing the Lewis and Brønsted acid sites, superficial area, porosity, among other properties. In this paper, different concentrations of phosphoric acid were used in acid treatment process for clay minerals extracted and used at brickworks from different regions of southwest Paraná and west of Santa Catarina. Structural properties were evaluated (XRD and FTIR), mineralogical composition (XRD), compositional (EDX) and acids, by sorption of pyridine in different solids as well as the identification by FTIR spectroscopy of characteristic vibrations related to Lewis and Brønsted acid sites. With XDR technic it was possible to observe the presence of clay minerals montmorillonite and kaolinite in the precursors materials, and the results for the structure of the materials by FTIR spectroscopy shows small structure changes for modified materials, increasing the acids characteristics, which were verified by adsorption of pyridine to the acid sites with subsequent FTIR spectroscopy analysis. The materials obtained in this paper feature interesting properties in heterogeneous catalytic processes, thus they will be applied in organic reactions hereafter.

**Keywords:** Clay minerals. Acid activation. Acid sites. FTIR spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama da estrutura e folha tetraédrica (A) e estrutura e folha octaédrica (B). ..	12
Figura 2 – Representação das folhas tetraédricas e octaédricas (a) e de lamelas do tipo 1:1 (b). .....	13
Figura 3 – Representação de uma lamela do tipo 2:1.....	13
Figura 4 - Formação de sítios ácidos de brønsted e lewis, após o tratamento ácido da montmorilonita. A=montmorilonita in-natura; b=montmorilonita ativada com ácido. ....	16
Figura 5 - (a) Reação da piridina com sítio ácido de Brønsted, (b) Coordenação da Piridina com sítio ácido de Lewis. ....	17
Figura 6 - Fotografia do sistema adaptado de adsorção de piridina. ....	20
Figura 7 - Difratoograma de raios X dos materiais precursores. K = caulinita; M = montmorilonita; T = tridimita; C = cristobalita; Q = quartzo, H = hematita; G = goetita.....	22
Figura 8 - Materiais sem modificação. Da esquerda para a direita, DV1, PR1 e SM1. ....	24
Figura 9 - Espectros de IVTF das amostras DV1, DV1a e DV1b.....	25
Figura 10 - Espectros de IVTF das amostras PR1, PR1a e PR1b. ....	26
Figura 11 - Espectros de IVTF das amostras SM1, SM1a e SM1b.....	27
Figura 12 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras DV1p, DV1ap e DV1bp. .....	28
Figura 13 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras PR1p, PR1ap e PR1bp.	29
Figura 14 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras SM1p, SM1ap e SM1bp. .....	30

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estruturas cristalinas dos argilominerais, determinadas por DRX. Composição determinada com o software Crystal DIFFRAC.EVA® com comparações em cartas cristalográficas do PDF2-ICDD. ....	23
Tabela 2 - Composição dos argilominerais em função da porcentagem atômica das espécies, determinada pela técnica de EDS. ....	23
Tabela 3 – Atribuições das bandas para os argilominerais.....	24

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	11
2.1 OBJETIVO GERAL.....	11
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	11
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	11
3.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ARGILOMINERAIS.....	11
3.2 TRATAMENTO DE ARGILOMINERAIS .....	14
3.2.1 TRATAMENTO ÁCIDO .....	15
3.3 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS .....	16
3.3.1 IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IVTF).....	16
3.3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL DE ARGILOMINERAIS POR INFRAVERMELHO (IVTF) .....	17
3.3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	18
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	18
4.1 ATIVAÇÃO ÁCIDA.....	18
4.2 ADSORÇÃO DE PIRIDINA .....	19
4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	21
4.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	21
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES QUANTO A COMPOSIÇÃO (DRX) (EDS).....	21
5.3 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE SÍTIOS ÁCIDOS POR MEIO DE IVTF .....	28
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	31
<b>7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	31
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	32

## 1 INTRODUÇÃO

Os tipos de argilominerais mais conhecidos e utilizados industrialmente são as caulinitas e as esmectitas. Esses materiais têm suas estruturas compostas por duas unidades básicas de construção, a primeira se deve a tetraedros de  $\text{SiO}_4$  enquanto que a segunda é formada por octaedros de fórmula geral  $\text{M}_{2-3}(\text{OH})_6$ , em que M é comumente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Estas unidades básicas podem unir-se entre si formando uma estrutura conhecida como folha (tetraédria e octaédrica), estas, por sua vez, também podem se unir, formando uma estrutura conhecida como lamela. É conhecida a ocorrência de substituições isomórficas de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  nas folhas tetraédricas bem como de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nas folhas octaédricas, essas substituições geralmente geram uma carga líquida negativa no material (MADEJOVÁ et al., 1998), (LIN; TENG; JUANG, 2009) e acabam proporcionando a formação de sítios ácidos.

Materiais argilosos vêm sendo utilizados pela humanidade desde tempos antigos para fabricação de cerâmicas e atualmente são empregados em uma variedade de processos tecnológicos devido a sua abundancia na crosta terrestre, seu baixo custo e por ser um material que não agride o meio ambiente quando descartados (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Algumas propriedades de argilominerais podem ser melhoradas por alguns tipos de modificação, principalmente pelo processo de ativação ácida, este, usualmente usado para substituir cátions interlamelares como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , entre outros, por cátions hidrogênio ( $\text{H}^+$ ). Este processo também remove parte dos cátions presentes na folha octaédrica, o que acaba por gerar maior carga líquida negativa, conseqüentemente maior quantidade de sítios ácidos nos argilominerais (TONG et al., 2014).

O presente projeto tem como objetivo ativar com ácido fosfórico e caracterizar argilominerais obtidos nas regiões sudoeste do Paraná e Oeste de Santa Catarina. Serão avaliadas propriedades estruturais e ácidas, antes e após o processo de ativação ácida.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo principal caracterizar diferentes argilominerais obtidos na região sudoeste do Paraná e Oeste de Santa Catarina antes e após o processo de ativação com ácido fosfórico.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar por DRX e IVTF os argilominerais antes do tratamento ácido;
- Caracterizar os argilominerais por IVTF após o tratamento ácido;
- Avaliar a presença e tipo de sítio ácido nos argilominerais por IVTF.

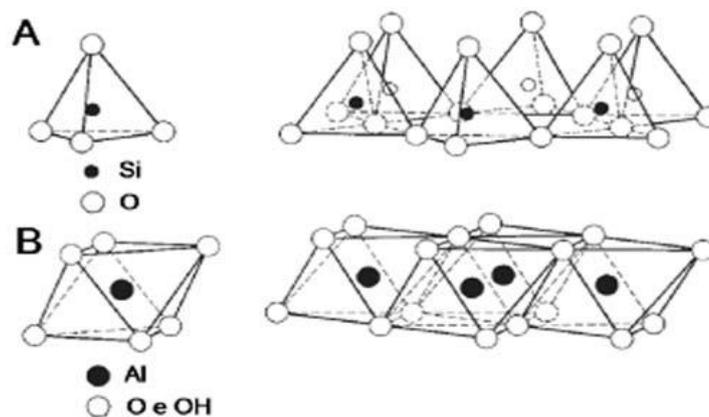
## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE ARGILOMINERAIS.

Argilominerais são materiais essencialmente cristalinos formados por partículas muito pequenas (normalmente  $<2 \mu\text{m}$ ) (MADEJOVÁ et al., 1998). São compostos principalmente por  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$  e oxigênio. A estrutura dos argilominerais é formada por duas unidades básicas, a primeira se deve ao cátion  $\text{Si}^{4+}$  coordenado a quatro átomos de oxigênio numa geometria tetraédrica, estas unidades, baseadas na sílica, unem-se entre si, formando a folha tetraédrica. Em argilominerais de origem natural cátions  $\text{Si}^{4+}$  podem eventualmente ser substituídos pelo  $\text{Al}^{3+}$ , os quais mantêm a mesma geometria dos

sítios (tetraédrica). A estrutura da folha tetraédrica representada na Figura 1A. (MADEJOVÁ *et al.*, 2009).

Os cátions metálicos (principalmente  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ) se coordenam a átomos de oxigênio gerando estruturas octaédricas, as quais podem ser organizar bidimensionalmente, formando as folhas octaédricas em argilominerais. Existem dois tipos de folhas octaédricas, a dioctaedral onde apenas 2/3 dos sítios octaédricos são ocupados, nesse padrão os principais cátions são,  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  e  $Mg^{2+}$ , e a trioctaedral onde todos os sítios são ocupados principalmente por  $Mg^{2+}$  e  $Li^+$  (MADEJOVÁ *et al.*, 2009). A estrutura e folha octaédrica está representada na Figura 1B.

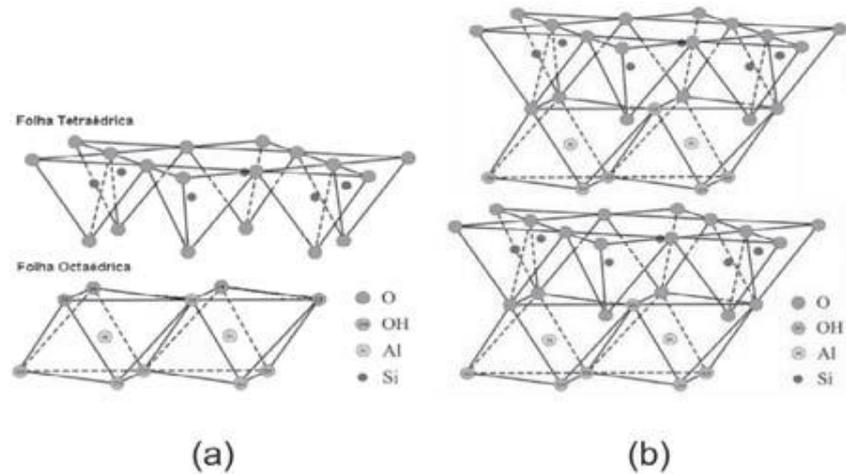


**Figura 1 – Diagrama da estrutura e folha tetraédrica (A) e estrutura e folha octaédrica (B).**

**Fonte: (Teixeira-Neto; Teixeira-Neto 2009).**

A estrutura dos argilominerais é formada a partir da junção das folhas tetraédricas e octaédricas, recebendo o nome de lamelas, estas que por sua vez, empilham-se em relação ao eixo cristalográfico c, interagindo entre si por forças de Van der Waals.

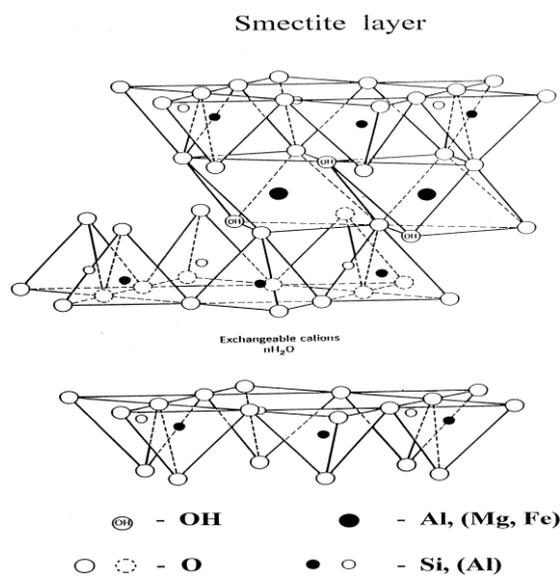
As lamelas de argilominerais podem ser classificadas em duas formas principais, a primeira é conhecida como tipo 1:1, a qual é composta por uma folha tetraédrica e uma octaédrica, representada na Figura 2.



**Figura 2 – Representação das folhas tetraédricas e octaédricas (a) e de lamelas do tipo 1:1 (b).**

**Fonte: (COELHO; SANTOS; SANTOS. 2007).**

O segundo tipo de argilominerais é conhecido como 2:1, onde uma folha octaédrica se encontra entre duas folhas tetraédricas (comumente relatada como ensanduichada), como representada na Figura 3. As folhas das unidades básicas de construção dos argilominerais são unidas entre si pelo compartilhamento de um átomo oxigênio em posição apical (SARTORI et al., 2011)



**Figura 3 – Representação de uma lamela do tipo 2:1.**

**Fonte: (MADEJOVÁ et al., 1998).**

Devido a substituições isomórficas, do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos e nos sítios octaédricos do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  no caso dos argilominerais dioctaedrais e do  $\text{Mg}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^+$  na estrutura trioctaedral, há um excesso de cargas negativas nas lamelas, que são compensadas nas regiões interlamelares por cátions metálicos hidratados trocáveis geralmente,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (MADEJOVÁ; et al., 2009). Isso faz com que a maioria dos argilominerais apresente propriedade de troca catiônica, esta que por sua vez é utilizada para desenvolver materiais baseados em argilominerais com diversas aplicações tecnológicas.

Os argilominerais são divididos em grupos de acordo com o tipo, a composição química e propriedades. Os principais grupos de argilominerais são: caulinitas, esmectitas, ilitas, vermiculitas, cloritas e sepiolita-paligorskita. Em relação aos demais grupos as esmectitas, são do tipo 2:1 e possuem alto grau de hidratação, esta propriedade faz com que argilominerais deste grupo apresentem espaçamento basal relativamente grande. As esmectitas também possuem alta capacidade de troca iônica, que é capacidade de trocar os íons entre as camadas por reação química em solução sem alterar sua cristalinidade. Outra característica das esmectitas é a elevada área superficial (AMORIM, 2007).

A aplicação de argilominerais é muito ampla, sendo que tanto o barro bruto quanto argilominerais puros ou tratados tem aplicações, algumas delas são, na indústria cerâmica na produção de materiais refratários, cerâmica branca e vermelha, na metalurgia conferindo resistência mecânica aos moldes, podem ser utilizados como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais e como catalisadores no craqueamento de petróleo (Cogo, 2011). Também são utilizados, em processos de clareamento na indústria de alimentos e têxtil, para ajuste de propriedades reológicas de fluídos como tintas e de perfuração de petróleo e como suporte para catalisadores (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

### 3.2 TRATAMENTO DE ARGILOMINERAIS

Argilominerais podem ser modificados por processos físicos, como tratamentos mecânicos que alteram o tamanho da partícula e por consequência a área superficial, processos térmicos, onde se tem alteração da estrutura química e cristalinidade do material e por processos químicos, onde há substituição de íons e modificação moderada na composição química do material (VALENZUELA-DIAZ; SANTOS, 2001), (MITROVIĆ; ZDUJIC, 2014).

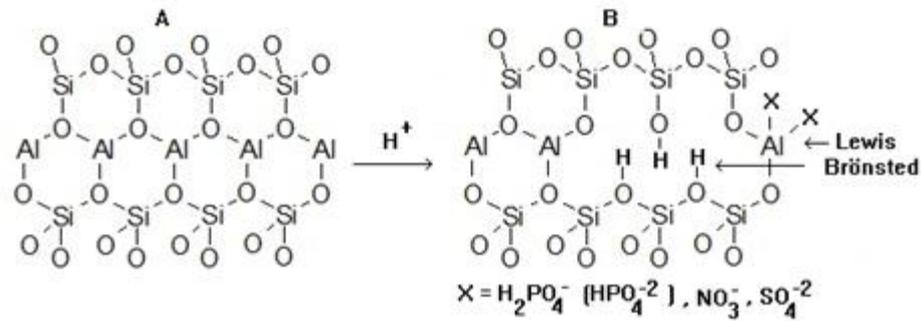
### 3.2.1 TRATAMENTO ÁCIDO

A acidez em argilominerais pode ser classificada de acordo com a teoria de Brønsted, em que sítios ácidos podem ser gerados quando cátions trivalentes presentes nas folhas tetraédricas são coordenados a grupos –OH, estes por sua vez são doadores de prótons, porém ainda são classificados como fracos ou moderados, e sítios ácidos de Lewis, que consistem nos metais não próticos presentes nas folhas octaédricas, estas espécies podem ser receptores de elétrons (MORENO, RAJAGOPAL, 2009), (SINGH et al., 2007).

Os argilominerais in-natura e modificados apresentam potencialidade de serem aplicados como catalisadores heterogêneos, tanto em meio polar como apolar, porém por modificações, pode-se obter materiais de elevada acidez, área superficial, porosidade e termicamente estáveis (MORONTA et al., 2002).

O potencial de materiais argilosos para aplicação em áreas tecnológicas aumenta muito com o tratamento ácido, sendo este o método de modificação mais comum (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). De forma geral a partir da ativação ácida, é possível remover impurezas do material, promover a substituição dos cátions interlamelares por íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) e lixiviar parte dos íons metálicos das folhas octaédricas; esse tipo de tratamento é mais utilizado em argilas esmectitas, devido a uma maior facilidade de reação em comparação à argilominerais do tipo 1:1 (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012), (SALES, 2013).

O tratamento ácido em argilominerais inicialmente confere acidez à superfície do material. Com a lixiviação dos íons metálicos ocorre uma abertura parcial da estrutura, originando dois tipos de sítios ácidos, o primeiro mais acessível, ou seja, na parte externa, aberto pelo processo de delaminação, o segundo fica situado entre as lamelas e apenas solventes capazes de inchar o argilomineral tem acesso a esses sítios (HART; BROWN, 2004). Devido à abertura parcial da estrutura, esse tipo de modificação, também confere aos argilominerais um aumento significativo da área superficial (TEMUJIN et al., 2004). Processo de formação de sítios ácidos pelo processo de ativação ácida é representado pela Figura 4.



**Figura 4 - Formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, após o tratamento ácido da montmorilonita. A=montmorilonita in-natura; b=montmorilonita ativada com ácido.**

Fonte: Adaptado de (WILSON; CLARK, 2000).

Os fatores que influenciam a ativação ácida são temperatura, concentração do ácido, tempo de tratamento, proporção ácido/argilomineral, tamanho da partícula e natureza do ácido (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012). A modificação ácida afeta primeiramente as folhas octaédricas, porém o aumento da concentração do ácido faz com que as folhas tetraédricas sejam atacadas com maior ou menor intensidade (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006). Também é observado que um elevado tempo de tratamento ácido causa modificações extremas na estrutura, dando origem a um material com baixa cristalinidade (RODRIGUES; PEREIRA; VALENZUELA-DIAZ, 2006).

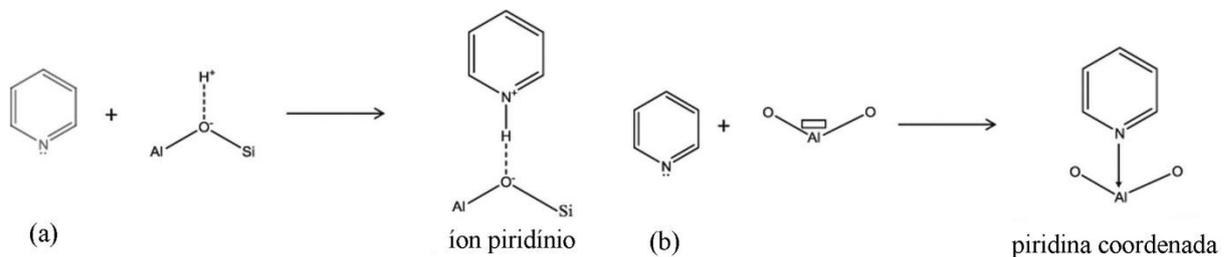
### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS

#### 3.3.1 IDENTIFICAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IVTF)

É possível identificar sítios ácidos de Brønsted e Lewis utilizando como molécula sonda a piridina adsorvida, esta apresenta vibrações no espectro de IVTF características que identificam os sítios na região entre  $1650$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . (REDDY; et al., 2009).

Para análise dos sítios ácidos utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é necessário primeiramente saturar a amostra com piridina, para que essa se

coordene aos sítios ácidos, sendo que as interações entre os sítios ácidos do sólido e as moléculas de piridina podem ocorrer de duas maneiras. Uma delas é a reação em que o nitrogênio presente na piridina se liga ao próton ( $H^+$ ) que compõe o sítio silanol, dando origem ao íon piridínio ( $pyH^+$ ) (figura5). A piridina sorvida pela reação ácido-base indica a presença de sítios ácidos de Brönsted. O segundo tipo de interação se dá pela coordenação do nitrogênio da piridina aos cátions da folha octaédrica. A piridina coordenada dessa forma, indica a presença de sítios ácidos de Lewis (figura 5). Devido a cada uma dessas ligações produzir uma vibração característica no espectro de IVTF, é possível diferenciar e observar os sítios ácidos presentes no argilomineral (KONAN et al., 2007).



**Figura 5 - (a) Reação da piridina com sítio ácido de Brönsted, (b) Coordenação da Piridina com sítio ácido de Lewis.**

Fonte: Adaptado de (KONAN; et al., 2012).

### 3.3.2 ANALISE ESTRUTURAL DE ARGILOMINERAIS POR INFRAVERMELHO (IVTF)

Pela técnica de espectroscopia de infravermelho pode-se observar vibrações de flexão, alongamentos planares e fora do plano da ligação Si-O, que podem se referir a folha tetraédrica de argilominerais, assim como bandas características à presença de quartzo. Para as folhas octaédricas de argilominerais, é possível verificar ligações do tipo AlMOH e M-O-Si onde M, pode ser cátions  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

### 3.3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Com a técnica de difratometria de raios X (DRX) se obtém informações referente a cristalografia do material. O perfil de difração é característico de cada fase cristalina, sendo possível analisar materiais compostos por misturas dessas fases. Devido à periodicidade dos cristais, as distâncias entre os átomos de diferentes camadas são fixas. Isso faz com que as ondas espalhadas, por planos sucessivos, estejam em fase, ou seja, interajam construtivamente entre si. Dessa forma a diferença na distância percorrida pelos raios ( $2d\sin\theta$ ) deve ser múltipla inteira do comprimento de onda, assim o conjunto de planos desse cristal obedece a Lei de Bragg:  $n\lambda=2d\sin\theta$ . Em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de difração, pode-se determinar a distância interplanar (ALBERS et al., 2002), (AMORIM, 2007).

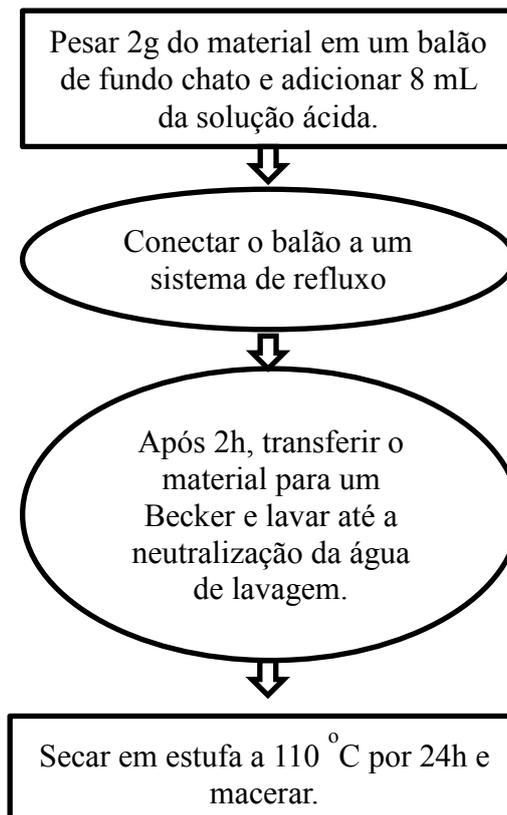
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 ATIVAÇÃO ÁCIDA

Para o tratamento ácido dos argilominerais foram pesados aproximadamente 2g da amostra PR1, o qual se deve ao precursor extraído na região de Pranchita, e amostra DV1, proveniente da região de Dois Vizinhos, estas se referem às amostras do sudoeste do Paraná, enquanto que a amostra SM1, foi extraída da região de São Miguel do Oeste, Santa Catarina, todas fornecidas pela olaria Cerâmica Asmarc Ltda situada em Dois Vizinhos - PR. Os precursores não receberam qualquer tratamento prévio, foram usados como recebidos.

Cada amostra foi colocada em um balão de fundo chato com junta e 8mL da solução de ácido fosfórico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  foram adicionados, em sistema de refluxo, o aquecimento do sistema de reação se deu por um agitador magnético com aquecimento, mantendo a proporção 1:4 (massa de sólido : volume de solução). A temperatura da reação foi de aproximadamente  $96 \text{ }^\circ\text{C}$ , a qual correspondeu à temperatura de ebulição da água nas condições experimentais empregadas. O tempo de ativação para todas as amostras foi de duas horas. O mesmo processo foi empregado no tratamento dos argilominerais com ácido fosfórico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . As

amostras ativadas com ácido fosfórico  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  receberam a denominação "a" após o nome da amostra, já as ativadas com solução  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido fosfórico, são representadas pela letra "b" depois do nome da amostra. O procedimento está demonstrado no fluxograma abaixo (figura 6).



**Figura 6 - Fluxograma para ativação ácida.**

Após o tratamento lavou-se os materiais até a neutralização da água de lavagem. Em seguida os argilominerais foram secos em estufa a  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, com subsequente maceração.

#### 4.2 ADSORÇÃO DE PIRIDINA

Para avaliação dos sítios ácidos foi adsorvido piridina aos materiais por meio de um sistema adaptado, onde foram utilizados 1 becker, 3 erlenmeyers, 3 rolhas, das quais em uma havia dois furos e nas demais apenas um, duas mangueiras e duas chapas de aquecimento.

O sistema foi montado dentro de uma capela da seguinte maneira, em um dos erlenmeyers foram adicionados 5mL de piridina em seguida encaixada a rolha com dois furos, nos outros dois foram colocados os argilominerais e as rolhas com apenas um furo, em seguida conectou-se os erlenmeyers por meio de mangueiras, então o frasco contendo piridina foi colocado dentro do Becker com água, para que houvesse aquecimento em banho maria, por fim posicionou-se o sistema nas chapas de aquecimento como mostra a figura 4. Amostras as quais foi adsorvida piridina, tiveram a letra "p" adicionada a denominação do material.

Vale destacar que o procedimento anteriormente descrito difere daqueles relatados na literatura, onde o  $N_2$  gasoso é usualmente empregado para arrastar as moléculas de piridina para a amostra a ser sorvida. (ZATTA et al., 2012).

A figura 6 mostra uma fotografia do sistema adaptado de adsorção de piridina.



Figura 7 - Sistema adaptado de adsorção de piridina.

#### 4.3 ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise em infravermelho foi realizada em equipamento da marca Perkin-Elmer, modelo Frontier na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastilhas de KBr.

#### 4.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no método pó utilizando um equipamento Brucker, modelo D2 Phaser, operado sob condições de 30 kV, 10 mA e radiação de cobre ( $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), passo de 0,02 ( $2\theta$ ) e tempo de 1,2 s por passo.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico por varredura (MEV) Hitachi, modelo TM 3000, acoplado com detector SwiftED-3000, acoplado a um analisador elementar por energia dispersiva (EDS), contendo filamento de tungstênio como fonte de elétrons.

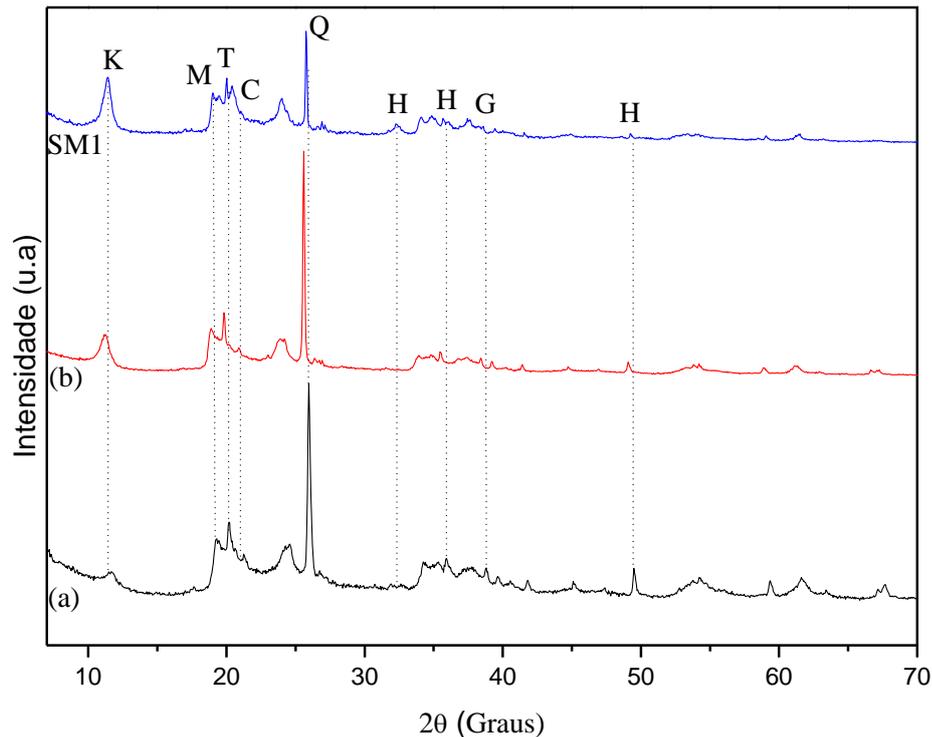
### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES QUANTO A COMPOSIÇÃO (DRX) (EDS)

Foram realizadas análises quanto à composição mineralógica dos precursores utilizados neste trabalho, por difratometria de raios X (Figura 7). Com identificação dos picos

de difração, foi determinada a composição mineralógica dos precursores e os resultados são mostrados na tabela 1.

A figura 7 mostra os difratogramas de raios X das amostras.



**Figura 8 - Difratograma de raios X dos materiais precursores; DV1 (a); PR1 (b); SM1 (c). K = caulinita; M = montmorilonita; T = tridimita; C = cristobalita; Q = quartzo, H = hematita; G = goetita**

Verifica-se na figura 7 que os picos referentes aos minerais que compõem os precursores se mostram relativamente finos, indicando a presença de compostos cristalinos, fato curioso tendo em vista que as amostras consistem em uma mistura natural de compostos e não receberam tratamentos prévios.

A intensidade dos picos pode nos indicar noção prévia a respeito da composição mineralógica dos materiais. O pico referente à caulinita se mostra visualmente diferente nos três materiais, sendo mais intenso para SM1, indicando maior teor de caulinita dentre os materiais. Também é observado o pico atribuído ao quartzo que tem intensidade similar para DV1 e PR1, enquanto que para SM1, nota-se uma intensidade menor, sugerindo um menor

teor desse composto na amostra SM1 em relação às outras. Em DV1 nota-se, mesmo que com baixa intensidade, um pico referente à goetita, o qual não é observado nos outros materiais.

Na tabela 1 são mostrados os valores em porcentagem para a composição mineralógica dos materiais.

**Tabela 1 – Estruturas cristalinas dos argilominerais, determinadas por DRX. Composição determinada com o software Crystal DIFFRAC.EVA® com comparações em cartas cristalográficas do PDF2-ICDD.**

Amostra	Quartzo	Cristobalita	Tridimita	Montmorilonit	Caulinita	Hematita	Goetita
DV1	25,81	9,49	13,00	23,20	9,94	8,13	10,44
PR1	27,40	-	-	38,77	18,92	4,93	-
SM1	12,42	5,39	20,86	27,04	31,12	3,18	-

Observando a tabela 1, é verificada uma mistura nos precursores, contendo argilominerais como também óxidos de ferro e silício. De acordo com as cartas do ICDD n° 00-058-2007 e 00-002-0204 tem-se dentre os argilominerais a montmorilonita do tipo 1:2 e caulinita tipo 1:1 respectivamente. Já o quartzo, a cristobalita e a tridimita são óxidos de silício referentes às cartas do ICDD n° 01-070-2516, 00-001-0424 e 01-086-0681 respectivamente, os demais, ou seja, hematita e goetita são óxidos de ferro que foram identificados através das cartas do ICDD n° 00-003-0812 para hematita e 00-059-0344 para goetita. Com a tabela 1 também se pode confirmar as diferenças quanto à composição mineralógica, que foram vistas no difratograma da figura 7.

Os precursores foram analisados quanto à composição química pela técnica de EDS. Os dados obtidos são mostrados na tabela 2.

**Tabela 2 - Composição dos argilominerais em função da porcentagem atômica das espécies, determinada pela técnica de EDS.**

Amostra	Al	Si	Ti	Fe	Mg	Ca
DV1	40,40	50,33	2,83	6,44	-	-
PR1	41,97	52,23	2,10	2,57	1,13	-
SM1	35,17	38,60	3,95	22,28	-	-

Os teores significativos de Fe nas amostras contrastam com a coloração característica da presença de óxidos de este elemento, como mostra as imagens dos precursores na figura 8.



**Figura 9 - Materiais sem modificação. Da esquerda para a direita, DV1, PR1 e SM1.**

Os teores de alumínio estão associados à presença dos argilominerais montmorilonita e caulinita, como verificado pela técnica de DRX.

Pelos dados a respeito da caracterização dos precursores, verifica-se que as amostras apresentam teores significativos de argilominerais, o que possibilitou o desenvolvimento dos objetivos propostos neste trabalho.

Com base na tabela 2, é possível afirmar que o alumínio e o silício são predominantes para todas as amostras, isso se deve ao alto teor de argilominerais, e também de quartzo demonstrados na tabela 1. Porém observam-se algumas diferenças entre os materiais, como a amostra SM1, que tem maior quantidade de ferro em relação aos outros materiais, porém menor teor de silício.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR IVTF

A tabela 3 mostra as bandas características de argilominerais e suas atribuições.

**Tabela 3 – Atribuições das bandas para os argilominerais.**

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3697 e 3622	–OH, estiramento de hidroxila estrutural
1098 e 1035	Si–O, estiramento
914	Al–OH, flexão

793 e 693

Quartzo ou polimorfos (tridmita e cristobalita)

537

Si–O–Al, flexão

470

Si–O–Si, flexão

A figura 9 mostra os espectros de infravermelho da amostra DV1 e suas respectivas ativações ácidas.

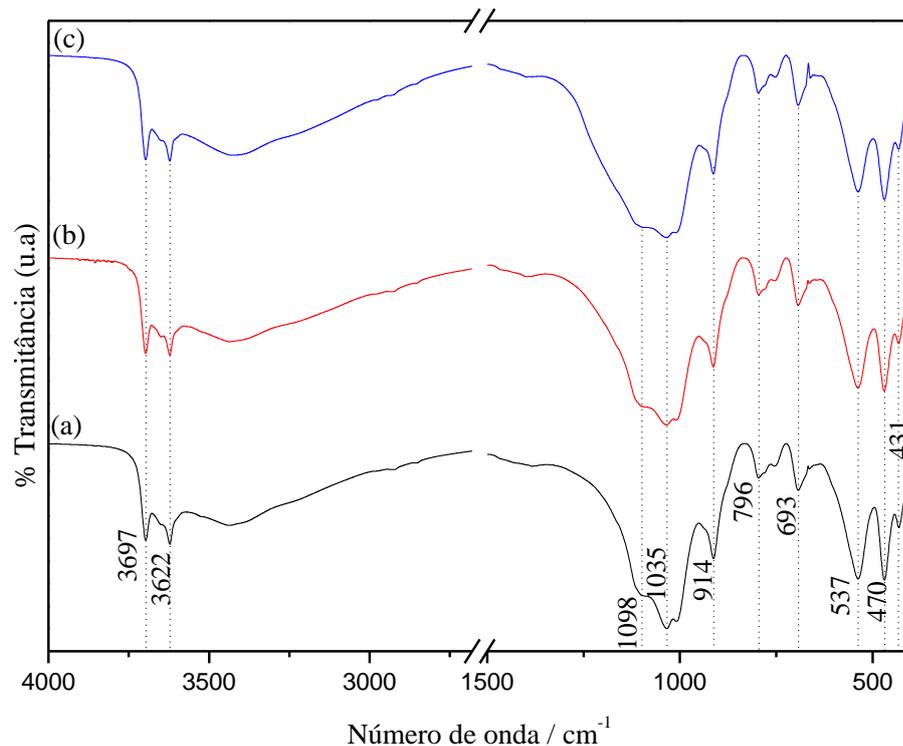


Figura 10 - Espectros de IVTF das amostras; DV1 (a); DV1a (b); DV1b (c).

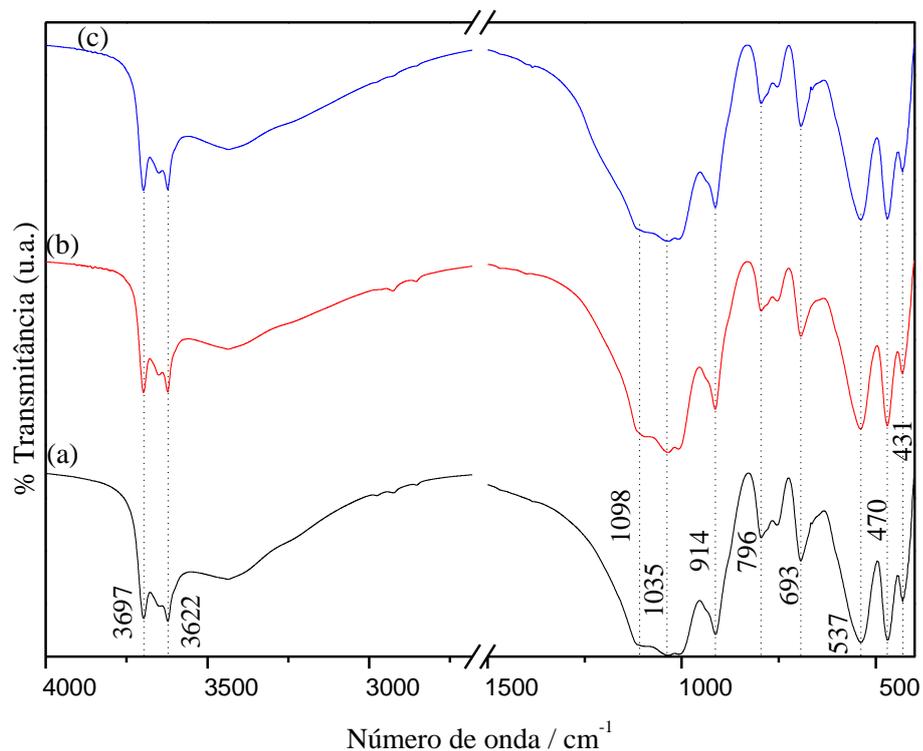
As bandas de vibração do espectro de IVTF em 3697 e 3622  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da ligação –OH, sendo essas as hidroxilas coordenadas aos cátions octaédricos, que juntamente com a banda de vibração em 914  $\text{cm}^{-1}$  indica tanto a vibração da ligação AlAlOH na montmorilonita como a presença de caulinita cristalina (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006), tais observações reforçam o que foi observado pelas técnicas de DRX e EDS quanto a presença dos dois argilominerais nas amostras (Tabelas 1 e 2, respectivamente). Ao analisarmos a banda de vibração em 914  $\text{cm}^{-1}$ , nota-se uma menor intensidade para as amostras modificadas com ácido, ou seja, a e b, do que para os in-natura. Isso se deve ao fato do tratamento ácido lixiviar o Al da folha octaédrica do argilomineral. Esse comportamento pode ser observado nos materiais das 3 regiões de onde foram extraídos.

As vibrações de alongamento para a ligação Si–O aparecem em 1098 e 1035  $\text{cm}^{-1}$ , quanto à banda referente à flexão Si–O–Si surge em 470  $\text{cm}^{-1}$ , já a banda de vibração situada em 537  $\text{cm}^{-1}$ , diz respeito a flexão Si–O–Al (TEMUJIN et al., 2004), (Tong et al., 2014), que sofre decréscimo nos materiais modificados, sendo esse decréscimo mais intenso para as amostras b, em que o tratamento foi mais agressivo.

Em relação aos picos em 796 e 693  $\text{cm}^{-1}$ , estes podem ser associados a presença de quartzo e/ou alguns de seus polimorfos, como cristobalita e tridmita (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006), (TEMUJIN et al., 2004), o que está de acordo com a técnica de DRX dos precursores, tabela 1.

Outra banda de vibração que se destaca em 431  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada à vibração Fe–O–Si, (MADEJOVÁ et al., 2009), podendo esta, ser relacionada com as substituições de Al por Fe na folha octaédrica dos argilominerais.

A figura 10 mostra os espectros de infravermelho da amostra PR1 e suas respectivas ativações ácidas.



**Figura 11 - Espectros de IVTF das amostras; PR1 (a); PR1a (b); PR1b (c).**

A figura 11 mostra os espectros de infravermelho da amostra SM1 e suas respectivas ativações ácidas.

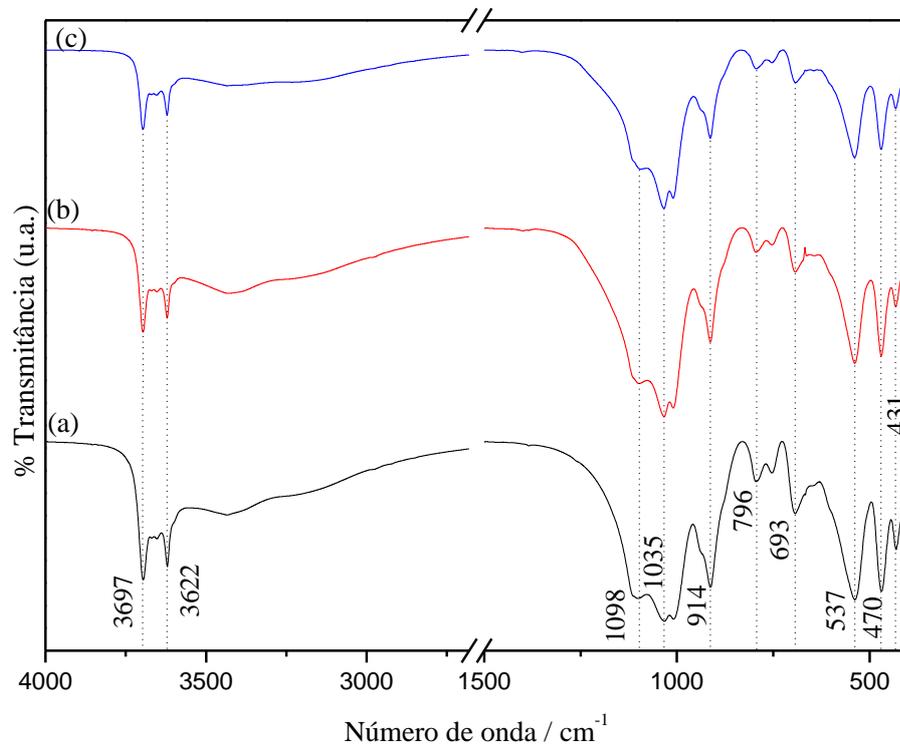


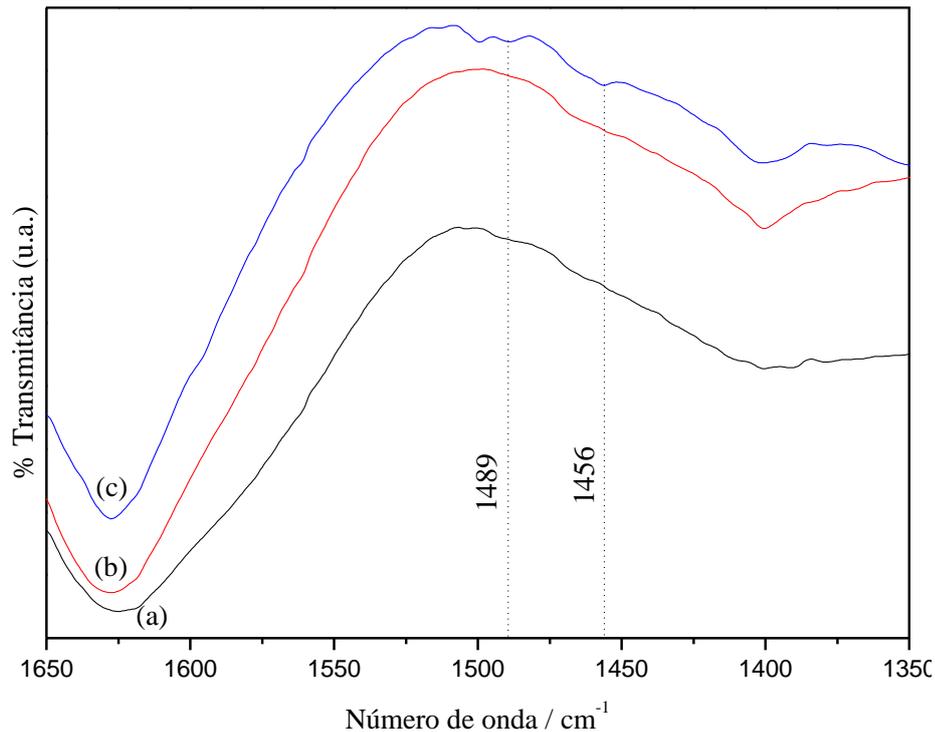
Figura 12 - Espectros de IVTF das amostras; SM1 (a); SM1a (b); SM1b (c).

Observa-se para as amostras SM1, uma maior intensidade na banda de vibração em  $914\text{ cm}^{-1}$ , o que se explica, pois essa banda corresponde à presença de caulinita e de acordo com o DRX do precursor, onde como observado pela técnica de DRX, este material possui o maior teor de argilominerais destacando ainda, o maior teor de caulinita dentre os três materiais precursores.

Outra banda mais intensa vista no material SM1 é a referente à ligação Fe–O–Si em  $431\text{ cm}^{-1}$ , que é evidenciado pelo maior teor de Fe na amostra como mostra o EDS. Porém o menor teor de Fe em PR1 em relação a DV1, mas com um pico em  $431\text{ cm}^{-1}$  de maior intensidade, pode ser explicado pela natureza desse ferro, onde a maioria do Fe em PR1 provavelmente é proveniente de argilominerais. Enquanto DV1 tem seu teor ferro formado principalmente por óxidos de ferro como hematita e goethita, como constatado no DRX, e tendo em vista que, ao contrario dos argilominerais, esses óxidos não possuem a ligação Fe–O–Si, a banda em  $431\text{ cm}^{-1}$  aparece com menor intensidade mesmo tendo mais ferro em sua composição.

### 5.3 AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE SÍTIOS ÁCIDOS POR MEIO DE IVTF

A figura 12 mostra os espectros de infravermelho, para análise de sítios ácidos, da amostra DV1p e suas respectivas ativações ácidas.

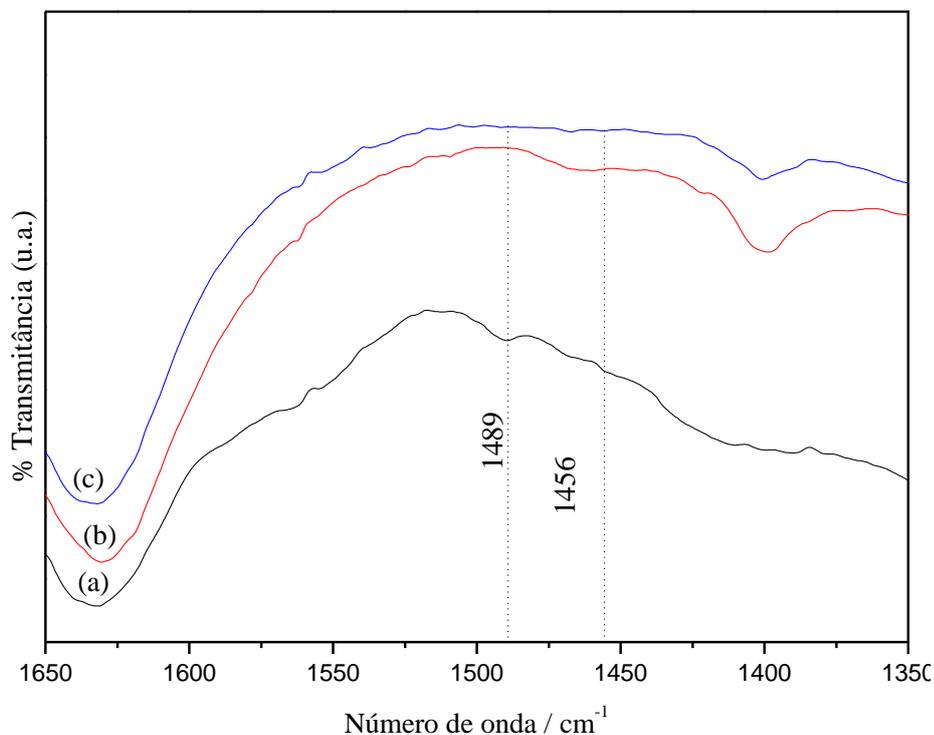


**Figura 13 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras; DV1p (a); DV1ap (b); DV1bp (c).**

Na avaliação da presença de sítios ácidos para o material DV1 e suas modificações, nota-se uma banda de ligação em  $1489\text{ cm}^{-1}$  referente à piridina coordenada a sítios ácidos de Lewis, já a vibração em  $1456\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída à sobreposição de bandas características de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis (SHIMIZU et al., 2008), (PENKOVA et al., 2014), (PHUNG; BUSCA, 2014). Comparando-se as três amostras, nota-se que as bandas de vibração são aparentes apenas para DV1bp, o que nos mostra que para o material não modificado provavelmente não há um número observável de sítios ácidos nas condições empregadas, porém quando o material é submetido a tratamento ácido, este tratamento gera sítios ácidos. O fato de DV1ap não apresentar bandas de vibração relacionadas aos sítios

ácidos, pode ter relação com a concentração do ácido que foi utilizada, que neste caso não seria suficiente para dar origem a vibrações referentes aos sítios ácidos.

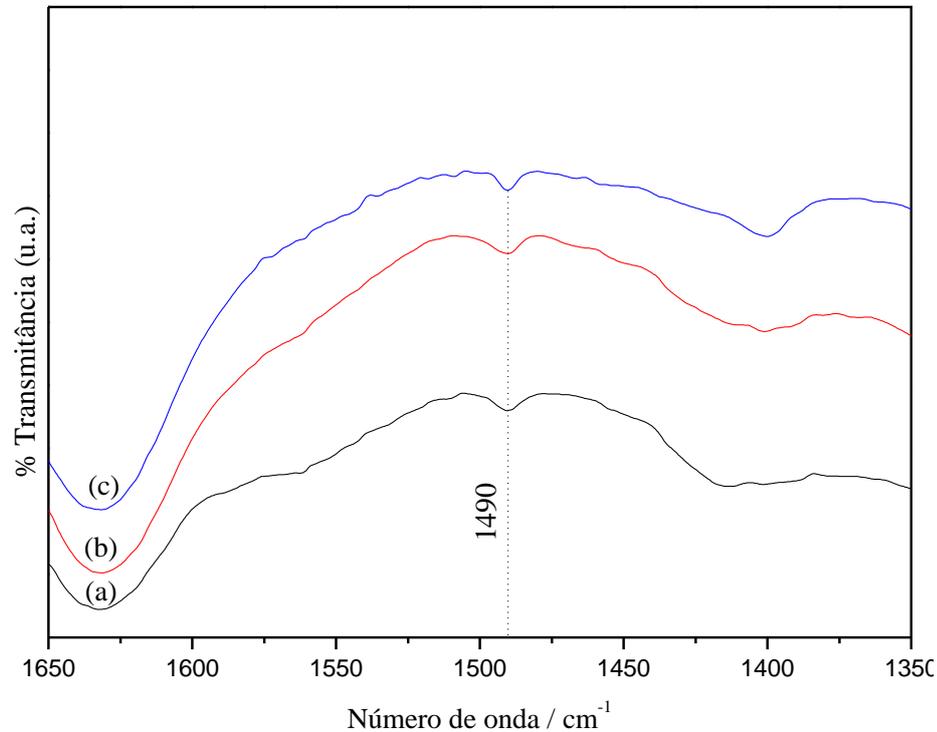
A figura 13 mostra os espectros de infravermelho, para análise de sítios ácidos, da amostra PR1p e suas respectivas ativações ácidas.



**Figura 14 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras; PR1p (a); PR1ap (b); PR1bp (c).**

No espectro de IVTF da amostra PR1 para avaliação de sítios ácidos, verifica-se a banda característica de sítios ácidos de Lewis em  $1489\text{ cm}^{-1}$  e um ombro de vibração em  $1456\text{ cm}^{-1}$  referente à sobreposição de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis na amostra precursora, que deixa de aparecer em ambos os materiais modificados. Possivelmente neste caso ocorreu uma possível desestruturação do material que fez com que os sítios ácidos colapsassem, impedindo a piridina de se interagir aos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis.

A figura 14 mostra os espectros de infravermelho, para análise de sítios ácidos, da amostra PR1p e suas respectivas ativações ácidas.



**Figura 15 - Espectros de IVTF para piridina adsorvida nas amostras; SM1p (a); SM1ap (b); SM1bp (c).**

Para o material SM1 observa-se apenas a banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$  que se refere à coordenação da piridina com os sítios ácidos de Lewis. Porém diferentemente dos outros materiais, esta banda pode ser verificada tanto no material in-natura quanto nas amostras ativadas, indicando que os sítios ácidos de Lewis estão presentes mesmo para o material sem modificações. Se verifica ainda, que nenhuma das ativações ácidas causou mudança aparente na intensidade da banda de vibração, por consequência na quantidade de sítios ácidos de Lewis. Esse comportamento possivelmente está relacionado com alto teor de caulinita presente no material, verificado pela técnica de DRX, a qual não sofre modificação nos sítios ácidos apenas com ataque ácido, necessitando de tratamento térmico e ácido combinados para que haja aumento considerável no número de sítios ácidos (BELVER; MUÑOZ; VICENTE, 2002).

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O tratamento ácido empregado promoveu pequenas mudanças nos argilominerais presentes no materiais. Tendo em vista as condições utilizadas e o fato desses materiais serem compostos por mistura de vários minerais, as mudanças obtidas podem ser consideradas satisfatorias.

Quanto aos sítios ácidos dos argilominerais o comportamento foi diferente para os três materiais, motivado pela diferença na composição dos precursores. Apenas na amostra DV1b as condições utilizadas foram suficientes para aumentar a quantidade de sítios ácidos nos argilominerais. Para tentar produzir um aumento de sítios ácidos nos demais materiais, PR1 e SM1, segere-se aumentar a concentração do ácido e/ou tempo de reação. Também é interessante ressaltar que o sistema de adsorção de piridina estava sendo testado bem como as condições empregadas, podendo esse processo ser aprimorado para que haja maior sorção de piridina por consequencia maior facilidade em observar os sitios ácidos.

## **7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS**

Para que haja maior certeza das mudanças ocorridas nos materiais, pode ser realizado DRX dos materiais modificados, analisar os materiais por termogravimetria também forneceria informações relevantes sobre os materiais.

## REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X, **Cerâmica**, v.48, p.34-37, 2002.

AMORIM, C. L. G. de. **Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento de argilominerais através da difração de raios X**. 128 p. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chem. Mater.**, v. 12, p. 2033-2043, 2002.

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

COGO, J. M. **Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo**. 97 p. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

FERREIRA, M. B. P.; FIGUEREDO, G., P. A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses. **Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**, 7. 6 p. Palmas. 2012.

HART, M. P.; BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.212, p.315-321, 2004.

KONAN, K. L.; PEYRATOUT, C.; SMITH A.; BONNET, J, -P.; MAGNOUX, P.; AYRAULT, P. Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.382, p.17-21, 2012.

KONAN, K. L.; PEYRATOUT, C.; SMITH A.; JACQUET, A; MAGNOUX, P.; AYRAULT, P. Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.307, p. 101-108, 2007.

LIN, S.; TENG, M.; JUANG, R. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl-activated clays in fixed beds, **Desalination**, v.249, p.116-122, 2009.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.54, p.1397-1406, 1998.

MADEJOVÁ, J.; PENTRÁK, M.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals, **Vibrational Spectroscopy**, v.49, p.211-218, 2009.

MITROVIĆ, A.; ZDUJIĆ, M. Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay, **International Journal of Mineral Processing**, v.132, p.59-66, 2014.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido, **Química Nova**, v.32, p.538-542, 2009.

MORONTA, A.; FERRER, V.; QUERO, J.; ARTEAGA, G.; CHOREN, E. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays, **Applied Catalysis A: General**, v.230, p.127-135, 2002.

PENKOVA, A.; BOBADILLA, L. F.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Pyridine adsorption on NiSn/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An FTIR spectroscopic study of surface acidity, **Applied Surface Science**, v. 317, p. 341-351, 2014.

PHUNG, T. K.; BUSCA, G. On the Lewis acidity of protonic zeolites, **Applied Catalysis A: General**, 2014.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.103, p.40-47, 2007.

REDDY, C. R.; BHAT, Y. S., NAGENDRAPPA, G.; JAI PRAKASH, B. S. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, **Catalysis Today**, v.141, p.157-160, 2009.

RODRIGUES, M. G. F., PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise, **Cerâmica**, v.52, p.260-263, 2006.

SALES, P. F. de. **Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido : A busca por materiais ecoamigáveis**. 141 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SARTORI, R. A.; MORAIS, L. C. de.; CONSOLIN-FILHO, N.; MARQUES, D. D.; GESSNER, F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas, **Química Nova**, v.34, p.584-588, 2011.

SHIMIZU, K.; HIGUCHI, T.; TAKASUGI, E.; HATAMACHI, T.; KODAMAB, T.; SATSUMA, A. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 284 p. 89–96, 2008.

SINGH, B.; PATIAL, J.; SHARMA, P.; AGARWAL, S. G., QAZI, G. N.; MAITY, S. Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.266, p.215-220, 2007.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, **Química Nova**, v.32, p.809-817, 2009.

TEMUJIN, J., JADAMBAA, T.; BURMAA, G.; ERDENECHIMEG, S.; AMARSANAA, J.; MACKENZIE, K. J. D. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tulant (Mongolia), **Ceramics International**, v.30, p.251-255, 2004.

TONG, D. S.; ZHENG, Y. M.; YU, W. H.; WU, L. M.; ZHOU, C. H. Catalytic cracking of rosin over acid-activated montmorillonite catalysts, **Applied Clay Science**, v.100, p.123-128, 2014.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.64, p.273-278, 2006.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. V.; SANTOS, P. de S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays, **Química Nova**, v.24, p.345-353, 2001.

WILSON, K.; CLARK, J. H., Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p.1313-1319, 2000.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F.; Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico, **Química Nova**, v. 35, p. 1711-1718, 2012.