

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS (Al_{13}) DE FONTES NATURAIS E COMERCIAIS PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2)

Synthesis and characterization of pillared clays (Al_{13}) from natural and commercial sources for carbon dioxide (CO_2) adsorption

Rickson L. L. de Oliveira¹, Swianny Pertteson Arruda de Oliveira Dantas¹,
Francisco Emanuel da Silva¹, Sibebe B. C. Pegher¹

¹Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Campus Universitário - Lagoa Nova, Natal - RN, 59078-970.

Data do recebimento: 25/02/2026 - Data do aceite: 28/05/2026

RESUMO: O presente trabalho apresenta o estudo da pilarização de argilas (comerciais e naturais) empregando o íon de Keggin. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas, tais como: difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de fisissorção de N_2 para caracterização textural. Os materiais preparados foram empregados na adsorção de CO_2 em 25°C e alta pressão de 1 até 1000 kPa. O processo de pilarização foi comprovado pelo aumento do espaçamento basal, de 1,77 nm a 1,91 nm. O material bentonita comercial pilarizada apresentou maior desempenho de adsorção de CO_2 , com cerca de 2,80 mmol g⁻¹ seguida do material de fonte natural Fazenda Campos Novos (FCN) com 1,50 mmol g⁻¹. Conclui-se que a pilarização de argilas é um método eficiente para aumentar a capacidade de adsorção de CO_2 destes materiais, obtendo assim materiais naturais e baratos capazes de armazenar CO_2 .

Palavras-chave: Argilas. Pilarização. íon de Keggin.

ABSTRACT: This paper presents a study of the pillaring of clays (commercial and natural) using Keggin ions. The materials were characterized using various techniques, such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and

scanning electron microscopy (SEM), as well as N₂ physisorption for textural characterization. The prepared materials were used in CO₂ adsorption at 25°C and high pressure from 1 to 1000 kPa. The pillaring process was confirmed by the increase in basal spacing from 1.77 nm to 1.91 nm. The pillared commercial bentonite material showed the highest CO₂ adsorption performance, with approximately 2.80 mmol g⁻¹, followed by the natural source material from Fazenda Campos Novos (FCN) with 1.50 mmol g⁻¹. It is concluded that the clay pillaring is an efficient method for increasing the CO₂ adsorption capacity of these materials, thus obtaining natural and inexpensive materials capable of storing CO₂.

Keywords: Clays. Pillaring. Keggin ion.

Introdução

As argilas estão entre os materiais amplamente estudados devido à sua abundância de ocorrência natural, baixo custo e versatilidade estrutural, características que possibilitam diferentes aplicações tecnológicas, incluindo catálise e adsorção (Chouikhi *et al.*, 2019a; Otunola e Ololade, 2020; Rodrigues, Pereira e Valenzuela-Díaz, 2006). As argilas contêm, essencialmente, argilominerais que, em sua maioria, são materiais de estrutura lamelar, muitos deles possuem cátions trocáveis no espaço entre as lamelas (região interlamelar) o que permite modificações químicas capazes de alterar significativamente suas propriedades texturais e superficiais (Brigatti, Galan e Theng, 2006; Wang *et al.*, 2010).

As modificações estruturais destes materiais promovem mudanças em fatores importantes para aplicabilidade, como a melhora de suas propriedades texturais e acessibilidade que são promovidos pela pilarização, tornando esses materiais particularmente promissores para aplicações em adsorção de gases, especialmente dióxido de carbono (CO₂), principal gás associado ao

aquecimento global (Chouikhi *et al.*, 2019b; Klimek *et al.*, 2024; Wu, Ye, Wu, Chen, *et al.*, 2020). Diferentes estratégias de modificação vêm sendo investigadas com esse objetivo, incluindo a funcionalização com aminas para aumentar a afinidade química pelo CO₂, a incorporação de óxidos metálicos que introduzem sítios básicos adicionais, e a ativação térmica ou ácida para geração de micro- e mesoporosidade hierárquica (Gómez-Pozuelo *et al.*, 2019; Vilarrasa-García *et al.*, 2017). Esses tratamentos resultam em aumento da área específica, ajuste da distribuição de poros e modificação da energia de superfície, fatores diretamente relacionados à capacidade de captura de CO₂ (Altaf *et al.*, 2025). O aumento da porosidade e a criação de sítios ativos favorecem a interação sólido-gás, ampliando o potencial desses materiais como adsorventes de baixo custo e elevada disponibilidade (Tingelinhas *et al.*, 2023a).

Entre muitas estratégias de modificação estrutural, destaca-se o processo de pilarização, que consiste na intercalação de espécies metálicas polinucleares via troca catiônica, as quais, após calcinação, atuam como pilares rígidos entre as lamelas, promovendo aumento permanente do espaçamento basal, da estabilidade térmica e da área específica

(Baloyi, Ntho e Moma, 2018; Romero, 2025a). Esse tratamento transforma a estrutura lamelar originalmente compacta em um sistema poroso mais aberto e acessível, favorecendo a difusão molecular e a criação de novos sítios ativos, além de possibilitar o ajuste das propriedades texturais e ácido-básicas conforme as condições de síntese (Aneja *et al.*, 2024; Tingelinhas *et al.*, 2023b). O polícatión Al₁₃ (ion de Keggin) é o agente pilarizante mais empregado e abordado na literatura devido à sua elevada estabilidade, tamanho adequado para expansão interlamelar e eficiência na formação de pilares homogêneos, resultando em materiais com porosidade permanente e maior resistência a tratamentos térmicos e químicos (Park *et al.*, 2020; Parodia *et al.*, 2021).

Entretanto, apesar do amplo número de estudos nos últimos anos envolvendo argilas pilarizadas, ainda há lacunas quanto à influência da composição química inicial e da origem do material (natural ou beneficiado industrialmente) na eficiência do processo de pilarização e no desempenho final (Muñoz *et al.*, 2017; Santos, dos *et al.*, 2025; Valverde *et al.*, 2000). Dessa forma, este trabalho tem como objetivo comparar argilominerais naturais e comerciais submetidos ao processo de pilarização, avaliando como as características estruturais e químicas iniciais influenciam as propriedades texturais desenvolvidas e a capacidade de adsorção de CO₂.

Metodologia

Nomenclatura dos argilominerais utilizados no estudo

O estudo foi realizado com quatro amostras de argila bentonita de origem distintas submetidas ao mesmo procedimento experimental. Das quatro argilas utilizadas, três são de origem natural da Fazenda Campos Novos (FCN), localizada no norte da Paraíba (Brasil) e coletada em diferentes camadas originadas

de seu processo de formação (Esta amostra foi cedida pelo CETEM-RJ); enquanto a argila comercial utilizada foi a bentonita da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Para as argilas naturais, foram utilizadas as denominações para a identificação das diferentes camadas como clara natural (FCA) e cinza natural (FCI), e para a argila comercial, a denominação BN. A nomenclatura das amostras utilizadas é mostrada com detalhes na Tabela I.

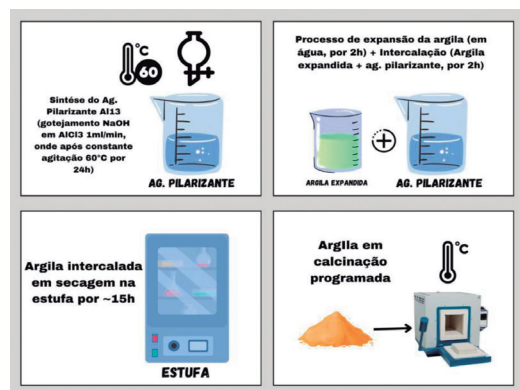
Tabela I – Relação das amostras utilizadas e sua nomenclatura utilizada.

AMOSTRA	NOMENCLATURA
Bentonita Comercial Natural	BN-NAT
Bentonita Comercial Intercalada	BN-IC
Bentonita Comercial Pilarizada	BN-IC-PILC
FCN Natural	FCN-NAT
FCN Intercalada	FCN-IC
FCN Pilarizada	FCN-IC-PILC
FCN Cinza Natural	FCI-NAT
FCN Cinza Intercalada	FCI-IC
FCN Cinza Pilarizada	FCI-IC-PILC
FCN Clara Natural	FCA-NAT
FCN Clara Intercalada	FCA-IC
FCN Clara Pilarizada	FCA-IC-PILC

O resumo gráfico do procedimento experimental é apresentado na Figura 1, em que podemos observar todas as etapas em que os materiais foram subidos para o processo de pilarização empregando o íon de Keggin (Parodia *et al.*, 2021). As etapas do procedimento consistem, inicialmente, na síntese do agente pilarizante. Em seguida, realiza-se a expansão do argilomineral, para favorecer a inserção do agente na estrutura. Na sequência, ambas soluções interagem para promover a etapa de intercalação. Por fim, o material obtido é submetido à filtração seguido de secagem e posterior calcinação, realizada

por meio de um aquecimento programado em etapas. Todos os detalhes são apresentados nos próximos tópicos.

Figura 1 – Resumo gráfico do processo de pilarização das amostras utilizadas



Síntese do agente pilarizante Al_{13}

O primeiro processo da síntese se deu pela preparação do íon de Keggin com soluções de hidróxido de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado. Iniciou-se preparando duas soluções em uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 12,07 g do sal de cloreto de alumínio hexahidratado para 250 mL de água e 4,04 g do sal de hidróxido de sódio para 500 mL de água. Após a preparação das soluções, é realizado o gotejamento da solução do $AlCl_3$ em uma velocidade de aproximadamente uma gota por segundo sob a solução de NaOH, em constante agitação sob temperatura de aproximadamente $60^\circ C$. Posteriormente, ao fim do gotejamento, a solução resultante permanece nas mesmas condições de temperatura e agitação por um período de 24h.

Intercalação

O processo de expansão é realizado utilizando água destilada (100 mL para cada g de argila utilizada) como agente expansivo, sob constante agitação de duas horas. Para

todas as amostras, foram utilizados 2 g de argila, os quais foram dispersos em 200 mL de água, visando à formação da suspensão.

Posterior ao processo de expansão, a suspensão (argila + água) recebe a solução contendo o agente pilarizante, e permanece em constante agitação por 2h, sendo esse processo chamado de intercalação. O material sólido obtido (a argila intercalada) foi separado por filtração e lavado com água destilada até a completa remoção de íons cloreto, confirmada por teste negativo com nitrato de prata. Logo após a filtração, o material é seco em estufa à $60^\circ C$ por 15h.

Pilarização

Após a secagem, o material é macerado para uniformidade do pó, evitando grandes aglomerados. Posteriormente, o material é calcinado em mufla para ocorrer a transformação do íon de Keggin em óxidos de alumínio (pilares). A programação térmica da mufla foi conduzida a partir da temperatura ambiente ($25^\circ C$), com aquecimento até o primeiro patamar de $150^\circ C$, utilizando uma taxa de aquecimento de $5^\circ C \text{ min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, o sistema foi aquecido, mantendo-se a mesma taxa, até atingir o segundo patamar de $450^\circ C$, no qual o material foi mantido por 180 minutos. Ao término do tempo, o processo de calcinação é concluído.

Caracterizações dos materiais

Com o intuito de obter descrições quanto à cristalinidade e a estruturação, os materiais foram submetidos à análise de Difração de Raio X (DRX), realizados por um Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($CuK\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. O equipamento apresenta as se-

guintes medidas: faixa 2-theta: 2°-70°, fenda divergente: 0,1 mm, fenda central: 1 mm, passo: 0,01°, tempo de aquisição: 0,2 s. Por meio desta análise foi realizado cálculos de distância interplanar referente ao espaço basal entre as lamelas, utilizando a lei de Bragg (Bragg, 1922) (Eq. 01, com valores de 1 para as variáveis n , 1,54 Å para a variável λ e o ângulo referente ao pico de maior intensidade para a variável θ .)

$$n\lambda = 2d_{100} \sin \theta$$

Eq. 01

A composição química foi obtida por meio fluorescência de raio X (FRX) e realizada em dois estados do material, em pré-síntese dos pilares. A fluorescência de raio X foi realizada utilizando do equipamento Bruker S2 Ranger com radiação Pd anode Max. power 50 W, max. voltage 50 kV, max. current 2 mA, XFlash® Silicon Drift Detector.

Para o estudo da morfologia do material, as imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura TESCAN MIRA 4, utilizando detector de elétrons secundário (SE) com energia de 5 KeV, em que as amostras foram recobertas com fina película condutora de ouro, utilizando vaporizador Denton Vacuum, Desk V.

A análise de fisissorção de nitrogênio dos materiais foi realizada em um ASAP2020 Plus 2.00 Micromeritics® (Norcross, GA, EUA), com pré-desgaseificação a 200 °C durante 10 horas. Após desgaseificação, a amostra é submetida a análise no gás nitrogênio em banho de nitrogênio líquido a -196 °C, com faixa de pressão relativa p/p_0 de 0 a 1.

Curvas de adsorção de CO₂

A análise de adsorção de CO₂ foi realizada no equipamento ASAP 2050 da Micromeritics® (Norcross, GA, EUA). Para a condição

de Degass, foi realizada usando rampa de temperatura 1°C/min até 50°C, com uma taxa de 1,33 kPa/s, partindo da pressão atmosférica (101,33 kPa) até atingir 1,33 kPa. O vácuo final foi mantido em 0,0067 kPa (6,67 Pa) por um período de 10 min. A fase de ativação térmica consistiu em uma rampa de aquecimento de 10 C/min até a temperatura de 150°C, permanecendo em patamar isotérmico por 600 min antes do início das medidas de adsorção de CO₂. A condição de análise consiste na permanência em vácuo por 1h antes da realização da mesma e a realização da análise em temperatura ambiente (25°C) até 1000 kPa. Os resultados foram expressos em mmol g⁻¹ para capacidade de adsorção e kPa para pressão.

Foram aplicados modelos de adsorção a fim de discutir parâmetros importantes do processo. O modelo de Langmuir (Erdogan, 2019) foi aplicado para obter dados de formação de monocamada, sítios homogêneos sem interação lateral. Foi utilizada a Eq. 02, em que q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (mm g⁻¹), q_m é capacidade máxima de monocamada (mmol g⁻¹), K_L é constante de Langmuir (kPa⁻¹) e P_e é a pressão de equilíbrio (kPa). Modelo de Freundlich (Tran, 2022) é expresso na Eq. 02, a fim de observar heterogeneidade da superfície de adsorção e discussão da constante de Freundlich (K_F) (Eq. 03) [(mmol g⁻¹) (kPa)^{1/n}], P_e como pressão de equilíbrio e $1/n$ indicando intensidade da adsorção em que $1/n < 1$ adsorção favorável, $1/n > 1$ menos favorável e $1/n = 1$ comportamento linear. Por fim, o modelo Sips (Han *et al.*, 2019) foi usado (conforme a Eq. 04), para obter dados de heterogeneidade energética na superfície para adsorção, em que q_m para capacidade máxima (mmol·g⁻¹), K_S de constante de Sips (kPa⁻¹), P_e como pressão de equilíbrio (kPa) e n como fator de heterogeneidade em que $n < 1$ é uma superfície heterogênea e valor próximos os maiores que 1 é superfície mais homogênea. O coe-

ficiente de Henry (K_H) (Han, Chakraborty e Saha, 2022) foi determinado para avaliar a afinidade intrínseca entre as moléculas de CO_2 e a superfície do adsorvente no regime de baixa pressão, foi usada a Eq. 05 em que temos a variação de capacidade de adsorção pela pressão.

$$qe = \frac{q_m K_L P_e}{1 + K_L P_e} \quad \text{Eq. 02}$$

$$qe = K_F P_e^{1/n} \quad \text{Eq. 03}$$

$$qe = \frac{q_m (K_S P_e)^n}{1 + (K_S P_e)^n} \quad \text{Eq. 04}$$

$$K_H = \left(\frac{dq}{dP}\right)_{P \rightarrow 0} \quad \text{Eq. 05}$$

Resultado e Discussão

Os resultados da análise de fluorescência de raios X (FRX), apresentado na Tabela II, foram obtidos para as amostras de argila comercial e natural antes dos processos de intercalação e pilarização, com o objetivo de avaliar a composição química do material de partida. De modo geral, os valores encontrados estão de acordo com aqueles reportados

na literatura para materiais argilosos (Borden e Giese, 2010; Oliveira, De *et al.*, 2016; Ventura *et al.*, 2025). Observa-se predominância de SiO_2 e Al_2O_3 constituintes principais da estrutura lamelar. Foram observadas a presença de outras espécies em concentrações menores, como Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , CaO , SO_3 , K_2O , TiO_2 , entre outros que possuem concentrações menores de 1%, característico de materiais argilosos (Alves *et al.*, 2016). As amostras apresentam um teor significativo de ferro, que pode estar presente na estrutura e/ou na região interlamelar na forma catiônica, não se descarta a possibilidade de presença de outros minerais que contém ferro (Parodia *et al.*, 2022).

A composição química do material natural é importante para posteriores discussões do comportamento estrutural. O material BN-NAT apresentou maiores concentrações de Na_2O importante no processo de pilarização devido sua mobilidade e alta hidratação (Benna *et al.*, 2001). Além da presença desta espécie, é importante destacar que as amostras apresentaram a presença de CaO e MgO , estas espécies são fontes de cátions divalentes com maior interação eletrostática com as lamelas, podendo restringir a expansão uniforme, gerando regiões com diferentes graus de intercalação (Borges *et al.*, 2020).

Tabela II – Composição química inicial de argilominerais

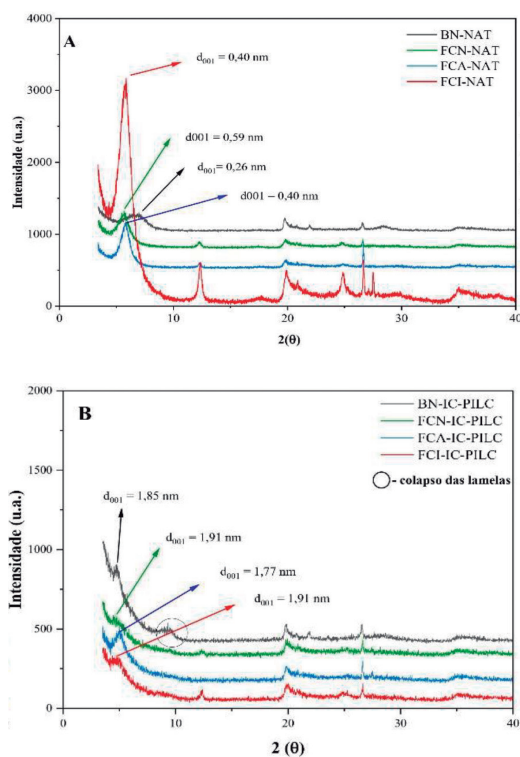
Espécie Química	BN-NAT	FCN-NAT	FCI-NAT	FCA-NAT
SiO_2	65,07%	59,27%	59,42%	61,03%
Al_2O_3	20,47%	22,71%	22,11%	22,93%
Fe_2O_3	5,28%	8,78%	6,58%	9,41%
MgO	3,1%	2,80%	3,26%	3,40%
Na_2O	2,40%	1,50%	0,00%	0,00%
CaO	2,10%	1,12%	0,90%	1,30%
SO_3	0,76%	0,31%	0,00%	0,00%
K_2O	0,60%	1,49%	1,04%	0,45%
TiO_2	-	1,61%	1,34%	1,20%
Outros	<1%	<1%	<1%	<1%

Além disso, é importante observar os teores de SiO₂ e Al₂O₃, cujas variações nas amostras indicam diferentes densidades de carga estrutural, em que maiores teores de Al₂O₃ podem favorecer uma ancoragem mais estável dos pilares (Luna e Schuchardt, 1999).

Por meio do difratômetro de raios X (Figura 2), foi possível avaliar as características dos materiais naturais e pilarizados. Na Figura 2^a, referente aos materiais naturais, é possível observar que todas as amostras apresentaram pico em torno de $2\theta = 5^\circ$ referente ao plano d_{001} da estrutura lamelar do material. O material BN-NAT, de origem comercial, apresentou um pico de menor intensidade, com espaçamento basal entre as lamelas de 0,26 nm. Em contraste, as argilas de origem natural apresentaram valores entre 0,40 e 0,59 nm, sendo o material FCI-NAT aquele com maior intensidade do pico. Ressalta-se que a intensidade do pico referente ao plano (001) está relacionada ao grau de empilhamento das lamelas.

As amostras naturais apresentam menor concentração de espécies de cálcio e sódio e maior teor de ferro. Grande parte destes cátions estão presentes na região interlamelar, contribuindo para o aumento do espaçamento basal observado, na faixa de 0,40 até 0,59 nm. Por outro lado, a argila comercial apresenta uma maior concentração de sódio que ocasiona uma maior expansão lamelar em água, proporcionando um maior desordenamento lamelar e, consequentemente, um pico 001 menos intenso (Wang *et al.*, 2022). É importante destacar a presença de outras espécies nas amostras naturais devido a presença dos picos em torno de 12° - 13° e de 25° - 27° , indicando, respectivamente, a presença de caulinita e quartzo, picos comumente encontrados e discutidos pela literatura, assim como apresentados em estudos de argilas naturais na região de Cubati, na Paraíba (Oliveira, De *et al.*, 2016).

Figura 2 – Difração de raios-x para materiais naturais (a) e para materiais pilarizados (b).



Na Figura 2b são apresentados os resultados das amostras após o processo de pilarização. É possível observar que houve a inserção dos pilares devido ao deslocamento do pico principal para valores inferiores de 2θ . Ao inserir espécies mais volumosas na região interlamelar com a posterior calcinação (criação dos pilares), ocorreu um aumento no espaçamento basal, e, consequentemente, diminuindo o valor de 2θ , segundo a lei de Bragg (Bergaya e Lagaly, 2006). Os materiais FCN-IC-PILC e FCI-IC-PILC apresentaram maior espaçamento basal após a inserção dos pilares, com 1,91 nm em ambos, seguidos pelos materiais BN-IC-PILC e FCA-IC-PILC, com 1,85 e 1,77 nm, respectivamente (Tabela III).

A diminuição da intensidade acompanhada do alargamento do pico (001), é observada em todas as amostras após o processo

de pilarização. Este comportamento está associado à intercalação dos polihidroxicações e à desorganização causada no empilhamento lamelar (Farfan-Torres, Sham e Grange, 1992; Gil, Korili e Vicente, 2008). O material BN-IC-PILC apresentou maior efeito de desorganização das lamelas em sua estrutura, isso ocorre devido à concentração de íon Na^+ proveniente de sua estrutura natural, este cátion é altamente hidratável e de elevada mobilidade, favorecendo a expansão interlamelar e a troca iônica com os íons de alumínio da pilarização, porém causando desorganização (Bertella e Pergher, 2015; Wang, Wang e Zhang, 2025). Os materiais FCA-IC-PILC e FCI-IC-PILC apresentaram maior organização após a inserção de pilares, estes materiais não apresentaram concentrações Na^+ o que pode favorecer a inserção mais organizada dos pilares de Al_{13} de forma uniforme e ordenada, mantendo a estrutura do empilhamento de lamelas, porém podendo afetar a área específica do material, sem espaçamento interlameres desordenados como cavidades (Benhammou *et al.*, 2011).

Tabela III – Valores de espaçamento basal para as amostras antes e depois do processo de pilarização.

AMOSTRA	d_{001} (nm) ^a	d_{001} (nm) ^b
BN-IC-PILC	0,59	1,85
FCN-IC-PILC	0,40	1,91
FCA-IC-PILC	0,26	1,77
FCI-IC-PILC	0,40	1,91

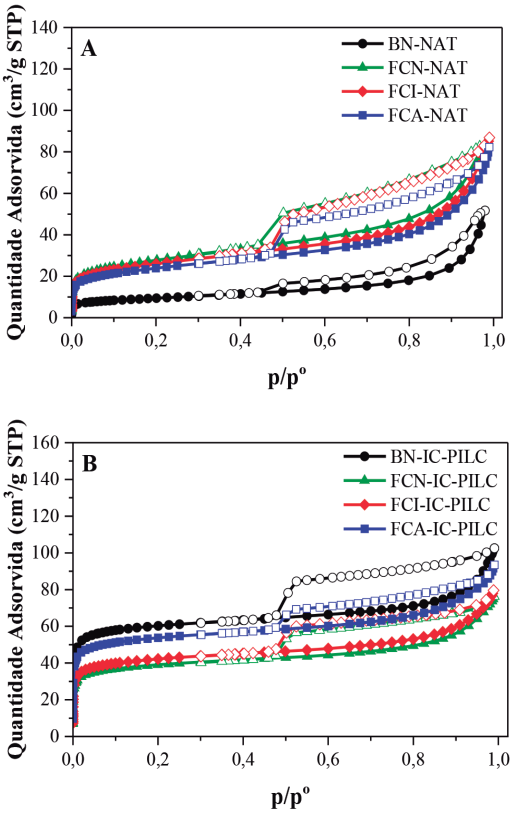
^a valores de d_{001} (nm) antes do processo de pilarização.

^b valores de d_{001} (nm) após do processo de pilarização.

As amostras naturais e pilarizadas foram caracterizadas em relação as suas propriedades texturais. Na Figura 3, são apresentadas as isotermas de adsorção com os gases N_2 e CO_2 . A Figura 3a apresenta os materiais antes

da inserção de íons de Keggin em sua forma natural, em que é possível observar comportamento de isotermas do tipo I em baixas pressões e um comportamento de isoterma do tipo IV em altas pressões com histerese do tipo H3, um comportamento indicado para materiais lamelares (Thommes *et al.*, 2015).

Figura 3 – Isotermas de fisissorção de N_2 para amostras naturais (a) e para amostras pilarizadas (b).



A Figura 3b apresenta os materiais após o processo de pilarização. Os materiais apresentam maior capacidade de adsorção, com isotermas do tipo I em baixas pressões e IV em altas pressões, refletindo a mesoporosidade formada pela região interlamelar uniforme, proporcionada pelo processo de pilarização (Thommes *et al.*, 2015). É importante destacar que os materiais finais apresentam uma maior capacidade de adsorção, que,

consequentemente, reflete nas propriedades texturais desses materiais.

Na Tabela IV, são apresentados os valores de propriedades texturais para os materiais antes e depois do processo de pilarização. A área específica (S_{BET}) dos materiais de partida é baixa quando comparada com suas formas pilarizadas, tendo uma grande diferença, sendo o material modificado de maior área. O material BN-NAT de origem comercial se destacou entre os materiais, com valor de 33 m² g⁻¹ em sua forma comercial e um valor de 229 m² g⁻¹ em sua forma pilarizada (BN-IC-PILC). Entre as amostras de origem natural, o material FCA-IC-PILC se destacou com maior área após o processo de inserção do íon de Keggín, com 201 m² g⁻¹ anteriormente apresentando 85 m² g⁻¹.

Observa-se que os materiais pilarizados apresentam maior área específica devido à formação de microporos durante o processo de pilarização. Isso também reflete no volume de microporos e totais medidos.

O aumento expressivo das propriedades texturais do material BN-IC-PILC é um indicativo da composição química inicial favorável ao processo de pilarização, que apresentou maior presença de Na₂O, favorecendo maior capacidade de troca catiônica e expansão interlamelar, facilitando a inter-

calação dos cátions utilizados como pilares (Jiménez De Haro *et al.*, 2004; Makaremi *et al.*, 2018). Por outro lado, amostras com maiores teores de Fe₂O₃ e menor quantidade de cátions trocáveis, como FCN-IC-PILC, apresentaram um aumento textural moderado após a pilarização. Este feito ocorre devido à presença de ferro estrutural e impurezas minerais, podendo reduzir a capacidade de expansão das lamelas e dificultar a difusão das espécies, resultando em menor microporosidade (Romero, 2025b). A FCI-IC-PILC também apresentou um aumento de área moderado que também é atribuído a presença de quartzo no material de partida.

Os resultados das isotermas de adsorção de CO₂ para as amostras naturais estão apresentados na Figura 4a. Os materiais FCA-NAT e FCN-NAT apresentaram capacidades de adsorção semelhantes em altas pressões. Este comportamento pode ser atribuído à sua maior heterogeneidade mineralógica e à presença de cátions alcalino-terrosos, evidenciada pela análise química inicial, criando porosidade irregular acessível em altas pressões, tendo adsorção de 1,5 mmol g⁻¹, isso ocorre devido a capacidade de interações eletrostáticas com molécula de CO₂, especialmente Na⁺, que apresenta momento quadrupolar significativo (Chen *et al.*, 2016;

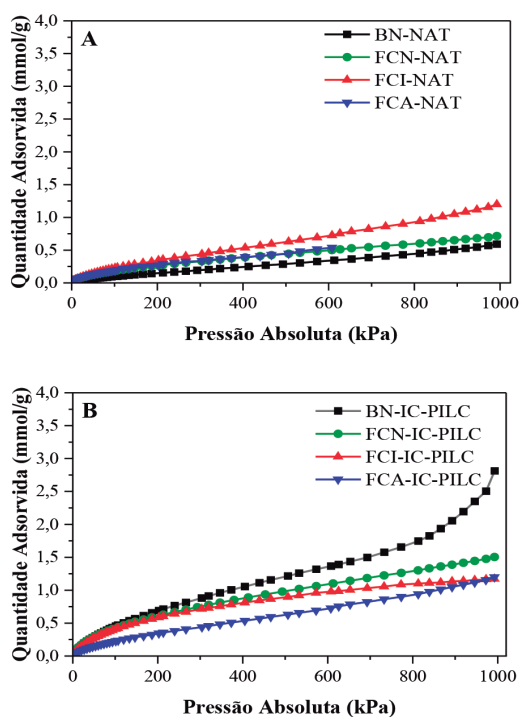
Tabela IV – Dados de análise textural N₂ para as amostras antes e depois do processo de pilarização.

Material	S_{BET} (m ² . g ⁻¹)	S_0 (m ² . g ⁻¹)	V_0 (cm ³ . g ⁻¹)	VT (cm ³ . g ⁻¹)
BN-NAT	33	10	0,004	0,08
FCI-NAT	82	25	0,010	0,10
FCN-NAT	100	39	0,017	0,09
FCA-NAT	85	27	0,011	0,12
BN-IC-PILC	229	177	0,070	0,16
FCI-IC-PILC	157	106	0,040	0,12
FCA-IC-PILC	201	145	0,050	0,14
FCN-IC-PILC	163	95	0,030	0,12

S_{BET} – área específica calculada pelo método BET; S_0 – área microporosa usando método t-plot; V_0 – volume de microporos calculado usando métodos t-plot; VT – volume total de poros calculado a $p/p^\circ = 0,98$.

Volzone *et al.*, 1999). O material FCI-NAT apresentou 1,2 mmol g⁻¹, e BN-NAT e FC-N-NAT apresentaram 0,3 e 0,4 mmol g⁻¹, respectivamente. É possível observar uma tendência de maior capacidade de adsorção para os materiais que apresentam maior área específica das amostras. Entre as amostras naturais, o comportamento de maior capacidade de adsorção está relacionado ao maior ordenamento do material, observado pela intensidade do pico 001 na difração de raios X.

Figura 4 – Isotermas de adsorção de CO₂ para matérias naturais (a) e pilarizados (b).



Para as amostras pilarizadas (Figura 4b), as maiores adsorções foram na amostra BN-IC-PILC, este material apresenta uma alta capacidade de adsorção, em torno de 3 mmol g⁻¹, enquanto os materiais de origem natural possuem valor próximo de 0,4 mmol g⁻¹. Embora o DRX tenha indicado redução da intensidade do pico 001 e certo grau de desordem lamelar, esse efeito não indica

uma perda funcional da estrutura, mas, sim, uma reorganização decorrente da inserção dos pilares de Al₁₃ (Zhang *et al.*, 2024). A inserção das espécies promove a separação permanente das lamelas, gerando uma rede de mesoporos/microporos acessíveis e aumentando significativamente a área específica (Patial *et al.*, 2025), assim este material possui maior acessibilidade em altas pressões superando a sua capacidade de adsorção em relação aos demais materiais.

A baixa capacidade de adsorção do material FCA-IC-PILC em relação aos demais materiais está relacionada à influência da composição química inicial, especialmente à maior presença de cátions como Ca⁺, que dificultam a troca iônica durante a etapa de intercalação (Asghari, Chittoori e Pierce, 2025; Chatterjee, Mizukami e Miyamoto, 2005). Esse fator específico tende a promover uma pilarização menos homogênea e uniforme, resultando em distribuição irregular dos pilares e formação de poros estruturalmente acessíveis, porém, com menor eficiência energética para adsorção (Hu *et al.*, 2025; Maes *et al.*, 1997).

Embora a análise textural indique aumento de área específica, parte dessa porosidade corresponde a cavidades mais amplas e energeticamente menos favoráveis à interação com moléculas de CO₂, reduzindo o efeito de confinamento e a densidade de sítios ativos (Klimek *et al.*, 2024; Wang, Yan e Komarneni, 2018). É observado um efeito da diminuição da capacidade de adsorção em amostras que apresentaram maior teor de ferro em sua composição química de partida, indicando que a presença destas espécies possa interferir no processo de adsorção, exceto material FCI-IC-PILC, que devido a desordem de suas lamelas capaz de criar cavidades de adsorção, após a inserção de pilares Al₁₃.

A Tabela V mostra os modelos teóricos de isotermas de adsorção aplicados para os

Tabela V – Parâmetros de modelos teóricos de adsorção de CO₂ em amostras de argila pilarizadas.

Modelo	Parâmetro	BN-IC-PILC	FCN-IC-PILC	FCI-IC-PILC	FCA-IC-PILC
<i>q_{exp}</i>	mmol g ⁻¹	2,80	1,510	1,15	1,21
<i>Sips</i>	<i>q_m</i> (mmol g ⁻¹)	6,566	2,881	1,878	3,249
	<i>K_s</i> (kPa ⁻ⁿ) (x10 ⁻⁴)	5,176	5,319	8,699	3,174
	<i>N</i>	1,065	0,655	0,615	0,804
	<i>R²_{Aj}</i>	0,979	0,998	0,999	0,983
<i>Freundlich</i>	<i>K_f</i> [(mmol g ⁻¹) (kPa) ^{1/n}]	0,014	0,035	0,044	0,006
	1/ <i>n</i>	1,354	1,843	2,074	1,329
	<i>R²_{Aj}</i>	0,966	0,986	0,996	0,993
<i>Langmuir</i>	<i>q_L</i> (mmol g ⁻¹)	8,677	2,025	1,445	3,048
	<i>K_L</i> (kPa ⁻¹) (x10 ⁻⁴)	3,518	2,235	3,591	5,683
	<i>R²_{Aj}</i>	0,956	0,982	0,992	0,983
<i>K_H</i>	mmol g ⁻¹ kPa ⁻¹ (x10 ⁻²)	1,214	1,224	1,002	0,563
	<i>R²_{Aj}</i>	0,992	0,998	0,995	0,992

dados experimentais. O modelo *Sips* apresenta melhores valores de *R²_{Aj}* indicando que este modelo descreve com clareza o comportamento dos materiais, indicando que a adsorção de CO₂ ocorre em uma superfície energeticamente heterogênea (Zardari *et al.*, 2024). Em relação a este modelo, o material BN-IC-PILC apresentou o maior valor para capacidade máxima de adsorção (*q_m*), isto está atrelado a maior acessibilidade interlamelar, melhor espaçamento basal e maior volume de poros intercalados, pois este material apresenta pilares bem distribuídos dando a este material uma maior área específica efetiva para adsorção de CO₂ (Tzabar e Brake, ter, 2016).

Outro parâmetro importante deste modelo é o parâmetro de heterogeneidade (*N*) em que os valores próximos a 1 são superfícies relativamente homogêneas e valores menores que 1 são indicativos de ampla distribuição energética, heterogeneidade na superfície (Kreijns e Kirschner, 2018). O material BN-IC-PILC apresentou valor maior que 1, indicando maior homogeneidade energética para adsorção, enquanto os demais materiais apresentaram valores menores que 1, em

que o material FCI se destacou pela maior heterogeneidade. Dessa forma a capacidade de adsorção é melhorada em superfície que apresentam maior homogeneidade e assim maior afinidade com a molécula.

Em relação ao modelo de Freundlich, é importante destacar que o parâmetro 1/*n* que indica se o processo de adsorção pode ser favorável quando for maior que 1 (Khayyun e Mseer, 2019). Neste caso, todos os materiais apresentam valores que indicam adsorção favorável e que a superfície heterogênea não impede que o processo de adsorção ocorra. Em relação aos modelos Langmuir, foram obtidos menores valores de *R²_{Aj}*, porém, este modelo ainda fornece informações importantes, como a constante de Langmuir indica a afinidade entre adsorbato-superfície, em que o material FCA-IC-PILC apresentou valor (Ghosal e Gupta, 2017; Znamenskaya Falk, Schmitt e Alfredsson, 2018). O coeficiente de Henry (*K_H*) está associado à afinidade do adsorbato em baixas pressões. (Li *et al.*, 2023), assim pode-se concluir que a ordem crescente entre os materiais é dada por FCN>BEM>FCI>FCA. Este dado é importante para que estes materiais possam ser usados

em processo de captura direto do ambiente, no processo chamado de DAC (*Direct Air Capture*) (Grimm, Kramer e Gazzani, 2024).

A Tabela VI apresenta comparações de quantidade máxima adsorvida entre o material comercial e natural deste trabalho com materiais da literatura. Os materiais BN-IC-PILC e FCN-IC-PILC foram os materiais que apresentaram melhor desempenho de adsorção, com 2,80 e 1,51 mmol g⁻¹, respectivamente. Estes materiais apresentam um desempenho superior a argila bentonita pilarizada com íon de TiO₂+SiO₂, em que este material apresentou alta área específica, porém, o recobrimento do íon de titânio usando silício pode dificultar interações superficiais e afetar o desempenho (Wang, Yan e Komarneni, 2018). Quando comparado o método de troca de cátion com o processo de pilarização, o material montmorilonita apresentou um bom desempenho de adsorção, porém, com baixa área específica, 1,70 mmol g⁻¹ e 110 m² g⁻¹, respectivamente (Mendel *et al.*, 2021).

Outros pilares podem ser utilizados para o processo de modificação da argila bentonita sódica Volclay das regiões do Wyoming (EUA), como pilares de zircônio (ZrO), em que o material apresentou uma área específica de 180 m² g⁻¹, com uma capacidade de adsorção de 1,26 mmol g⁻¹, indicando que pilares de alumínio ainda podem ser melhor

alternativa de estrutura (Pires, Saini e Pinto, 2008). Outro tipo de pilar que pode ser utilizado é o de Ferro (III) na mesma argila bentonita, em que o material apresentou boa área específica, 215 m² g⁻¹, porém, uma baixa capacidade de adsorção em temperatura de 25° e até 1000 kPa (Russamsi *et al.*, 2024). Uma forma de potencializar o processo de adsorção é a inserção de espécies alcalinas. Césio também pode ser usado como pilares em estruturas lamelares, uma alternativa atual e de potencial evidente como apresentado por Wu e seu colaboradores (Wu, Ye, Wu e Dai, 2020).

Conclusão

A pilarização com Al₁₃ foi realizada com sucesso, levando a alterações permanentes na estrutura das argilas e melhorando significativamente as suas propriedades texturais. A composição química dos materiais revelou-se um fator determinante na eficiência do processo, sendo destacada pela presença de Na₂O e por razões SiO₂/Al₂O₃ mais elevados, enquanto as espécies de Fe, Ca e Mg dificultaram a expansão interlamelar.

Os materiais pilarizados apresentaram aumentos nos valores de área específica, na microporosidade e no volume de poros, par-

Tabela VI – Comparação de capacidade de adsorção experimental em 25°C a 1000 kPa para materiais lamelares.

Material	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	Temp. (°C)	P_{max} (kPa)	S_{BET} (m ² /g)	Ref.
BN-IC-PILC	2,80	25	1000	229	Este trabalho
FCN-IC-PILC	1,51	25	1000	163	Este trabalho
Bentonita/TiO ₂ +SiO ₂	1,18	25	1000	437	(Wang, Yan e Komarneni, 2018)
Montmorilonita+Cs	1,70	25	1000 ^a	110	(Mendel <i>et al.</i> , 2021)
Volclay SPV-200/ZrO	1,26	25	1000	180	(Pires, Saini e Pinto, 2008)
Bentonita/Fe (III)	0,608	25	1000	215	(Russamsi <i>et al.</i> , 2024)
Bentonita/Cs+Al	2,31	25	1000	164	(Wu, Ye, Wu e Dai, 2020)

^aValor convertido de bar para kPa.

ticularmente a amostra comercial, cuja área superficial específica aumentou de 33 para 229 m² g⁻¹. No que diz respeito à adsorção de CO₂, as amostras BN-IC-PILC e FCN-IC-PILC apresentaram as maiores capacidades

de adsorção, com 2,80 e 1,50 mmol g⁻¹, respectivamente. Os resultados indicaram que a adsorção ocorre em superfícies energeticamente heterogêneas, tal como descrito pelo modelo de Sips.

REFERÊNCIAS

- ALTAF, F.; AHMED, S.; ALI, S.; MANSHA, M.; KOUSER, T.; KHAN, S. A. Transforming Natural Resources into Advanced Solutions: The Contribution of Clay-Based Adsorbents to Carbon Dioxide (CO₂) Adsorption. **Transactions of Tianjin University**, v. 31, n. 2, p. 74-130, 2025.
- ALVES, J. L.; ZANINI, A. E.; SOUZA, M. E. DE; NASCIMENTO, M. L. F. Study of selection and purification of Brazilian bentonite clay by elutriation: a XRF, SEM and Rietveld analysis. **Cerâmica**, v. 62, n. 361, p. 1-8, 2016.
- ANEJA, R.; CHAUHAN, A.; CHAUHAN, T.; VYAS, R.; SAINI, V. K. *Understanding adsorption selectivity in zirconium-pillared clays for biogas upgradation: the role of metal/clay ratio*. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-11, 2024.
- ASGHARI, S.; CHITTOORI, B. C. S.; PIERCE, J. Role of cation exchange and specific surface area in microbial calcite precipitation in clayey soils. **Discover Soil**, v. 2, n. 1, p. 55-, 2025.
- BALOYI, J.; NTHO, T.; MOMA, J. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. **RSC Advances**, v. 8, n. 10, p. 5197–5211, 2018.
- BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A.; NIBOU, L.; BONNET, J. P.; TANOUTI, B. Synthesis and characterization of pillared stevensites: application to chromate adsorption. **Environmental technology**, v. 32, n. 3-4, p. 363-372, 2011.
- BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; CLINARD, C.; BERGAYA, F. Static filtration of purified sodium bentonite clay suspensions. Effect of clay content. **Applied Clay Science**, v. 19, n. 1-6, p. 103–120, 2001.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 1-18, 2006.
- BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. C, p. 116-123, 2015.
- BORDEN, D.; GIESE, R. F. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 475-480, 2010.
- BORGES, O. H.; SANTOS, T.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Al₂O₃–CaO macroporous ceramics containing hydrocalumite-like phases. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5929-5936, 2020.
- BRAGG, W. L. The diffraction of X-rays by crystals. **Nobel Lecture**. 1922.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 19-86, 2006.
- CHATTERJEE, A.; MIZUKAMI, F.; MIYAMOTO, A. Effect of exchangeable cation and hydration layer on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite clay—a periodic density functional study. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 156, p. 335-342, 2005.

- CHEN, G.; LU, S.; ZHANG, J.; XUE, Q.; HAN, T.; XUE, H.; TIAN, S.; LI, J.; XU, C.; PERVUKHINA, M.; CLENNELL, B. Research of CO₂ and N₂ Adsorption Behavior in K-Illite Slit Pores by GCMC Method. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 37579-, 2016.
- CHOUIKHI, N.; CECILIA, J. A.; VILARRASA-GARCÍA, E.; BESGHAIER, S.; CHLENDI, M.; DURO, F. I. F.; CASTELLON, E. R.; BAGANE, M. CO₂ Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals: A Review. **Minerals**, v. 9, v. 9, n. 9, 2019a.
- CHOUIKHI, N.; CECILIA, J. A.; VILARRASA-GARCÍA, E.; BESGHAIER, S.; CHLENDI, M.; DURO, F. I. F.; CASTELLON, E. R.; BAGANE, M. CO₂ Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals: A Review. **Minerals**, v. 9, v. 9, n. 9, 2019b.
- ERDOGAN, F. O. Freundlich, Langmuir, Temkin, DR and Harkins-Jura Isotherm Studies on the Adsorption of CO₂ on Various Porous Adsorbents. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 17, n. 5, 2019.
- FARFAN-TORRES, E. M.; SHAM, E.; GRANGE, P. Pillared clays : preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite. **Catalysis Today**, v. 15, n. 3-4, p. 515-526, 1992.
- GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137-146, 2017.
- GIL, A.; KORILI, S. A.; VICENTE, M. A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 50, n. 2, p. 153–221, 2008.
- GÓMEZ-POZUELO, G.; SANZ-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; PIZARRO, P.; SANZ, R.; SERRANO, D. P. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, p. 38-47, 2019.
- GRIMM, A.; KRAMER, G. J.; GAZZANI, M. How Would Ideal Sorbents Improve the Technical and Economic Performance of Adsorption-Based Direct Air Capture? **Energy & Fuels**, v. 38, n. 19, p. 18781-18799, 2024.
- HAN, B.; CHAKRABORTY, A.; SAHA, B. B. Isosteric Heats and Entropy of Adsorption in Henry's Law Region for Carbon and MOFs Structures for Energy Conversion Applications. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 182, p. 122000, 2022.
- HAN, H.; RAFIQ, M. K.; ZHOU, T.; XU, R.; MAŠEK, O.; LI, X. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 780-796, 2019.
- HU, C.; TENG, F.; YIN, X.; WANG, P.; HE, B.; ZHU, L. Adsorption of heavy metals using cysteine-modified pillared montmorillonite: Mechanisms and characteristics. **Applied Clay Science**, v. 276, p. 107923, 2025.
- JIMÉNEZ DE HARO, M. C.; MARTÍNEZ BLANES, J. M.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; LERF, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. Effects of mechanical treatment and exchanged cation on the microporosity of vermiculite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 435–439, 2004.
- KHAYYUN, T. S.; MSEER, A. H. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. **Applied Water Science**, v. 9, n. 8, 2019.
- KLIMEK, A.; GAWĘŁ, A.; GÓRNIK, K.; TOMCZYK-CHMIEL, A.; SERWICKA, E. M.; BAHRANOWSKI, K. CO₂ Sorption on Ti-, Zr-, and [Ti,Zr]-Pillared Montmorillonites. **Materials**, v. 17, v. 17, n. 16, 2024.

- KREIJNS, K.; KIRSCHNER, P. A. Extending the SIPS-Model: A Research Framework for Online Collaborative Learning. *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, LNCS, v. 11082 p. 277-290, 2018.
- LI, H.; ZENG, Q.; KANG, J.; CHENG, G.; CHENG, J.; WANG, S. A Comparative Investigation of the Adsorption Characteristics of CO₂, O₂ and N₂ in Different Ranks of Coal. **Sustainability**, v. 15, n. 10, 2023.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.
- MAES, N.; HEYLEN, I.; COOL, P.; VANSANT, E. F. The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity. **Applied Clay Science**, v. 12, n. 1-2, p. 43-60, 1997.
- MAKAREMI, M.; JORDAN, K.; GUTHRIE, G.; MYSHAKIN, E. Multiphase Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Water and CO₂ Intercalation in Montmorillonite and Beidellite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 27, p. 15112-15124, 2018.
- MENDEL, N.; SÎRETANU, D.; SÎRETANU, I.; BRILMAN, D. W. F.; MUGELE, F. Interlayer Cation-Controlled Adsorption of Carbon Dioxide in Anhydrous Montmorillonite Clay. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 49, p. 27159-27169, 2021.
- MUÑOZ, H. J.; BLANCO, C.; GIL, A.; VICENTE, M. ÁNGEL; GALEANO, L. A. Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. **Materials**, v. 10, n. 12, 2017.
- OLIVEIRA, C. I. R. DE; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N. DA; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 272-277, 2016.
- OTUNOLA, B. O.; OLOLADE, O. O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100692, 2020.
- PARK, M.; KANG, Y. J.; JANG, J. H.; SEO, J. D.; KIM, J.; PAEK, S. M.; LIM, W. T.; KOMARNENI, S. Formation mechanism of an Al₁₃ Keggin cluster in hydrated layered polysilicates. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 15, p. 4920-4926, 2020.
- PARODIA, A.; PRASNISKI, J. A.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Keggin-Al₁₃ Polycations: Influence of Synthesis and Intercalation Parameters on the Structural Properties of Al-Pillared Clays. **Minerals**, v. 11, n. 11, 28 out. 2021.
- PARODIA, A.; SCHWANKE, A. J.; RIGOTI, E.; PRASNISKI, J. A.; C PERGHER, S. B.; PARODIA -ANDERSON SCHWANKE -EDUARDO RIGOTI -JANAINA A PRASNISKI -SIBELE B C PERGHER, A. J. Argilas modificadas para adsorção do corante Rodamina B. **Revista Perspectiva**, v. 46, n. 175, p. 35-40, 2022.
- PATIAL, B.; NAVDEEP; KUMAR, N.; BANSAL, A.; GUPTA, R.; MITTAL, S. K. Pillared interlayered clays in adsorption and advanced oxidation processes: A sustainable approach for green chemistry. **Applied Clay Science**, v. 275, p. 107869, 2025.
- PIRES, J.; SAINI, V. K.; PINTO, M. L. Studies on Selective Adsorption of Biogas Components on Pillared Clays: Approach for Biogas Improvement. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 23, p. 8727-8732, 2008.
- 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, n. 324, p. 260-263, 2006.

- ROMERO, R. Application of Pillared Clays for Water Recovery. **Catalysts**, v. 15, n. 2, 8 fev. 2025a.
- ROMERO, R. Application of Pillared Clays for Water Recovery. **Catalysts**, v. 15, n. 2, 8 fev. 2025b.
- RUSSAMSI, M. N. F.; NAINGGOLAN, F. J.; WUNGU, T. D. K.; SUPRIJADI. Carbon Dioxide Adsorption on Iron (III) Oxide Pillarized Na-Montmorillonite. **Sains Malaysiana**, v. 53, n. 2, p. 409-419, 2024.
- SANTOS, L. M. DOS; BARBOSA, F. F.; BIESEKI, L.; BRAGA, T. P.; PERGHER, S. B. C. Structural and Textural Properties of Al/Cu- and Al/Zn-Pillared Clays for Ethanol Conversion. **Crystals**, v. 15, n. 3, 2025.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- TINGELINHAS, J.; SARAGOÇA, C.; MOHTAR, A. AL; MATEUS, M.; PINTO, M. L. Pillared Clays as Cost-Effective Adsorbents for Carbon Capture by Pressure Swing Adsorption Processes in the Cement Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 13, p. 5613-5623, 2023a.
- TINGELINHAS, J.; SARAGOÇA, C.; MOHTAR, A. AL; MATEUS, M.; PINTO, M. L. Pillared Clays as Cost-Effective Adsorbents for Carbon Capture by Pressure Swing Adsorption Processes in the Cement Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 13, p. 5613-5623, 2023b.
- TRAN, H. N. Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient K_D (q_e/C_e) or Freundlich Constant (KF): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, 2022.
- TZABAR, N.; BRAKE, H. J. M. TER. Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. **Adsorption**, v. 22, n. 7, p. 901-914, 2016.
- VALVERDE, J. L.; CANIZARES, P.; SUN KOU, M. R.; MOLINA, C. B. Enhanced Thermal Stability of Al-Pillared Smectites Modified with Ce and La. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 4, p. 424-432, 2000.
- VENTURA, R. A.; CARVALHO, J. V. A.; SILVA, R. R. DA; PINTO, F. G. H. S.; FREITAS, J. C. O.; PERGHER, S. B. C. Palygorskite as an Extender Agent in Light Cement Pastes for Oil Wells: **Performance Analysis Minerals**, v. 15, v. 15, n. 6, 2025.
- VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, n. 5, p. 25-33, 2017.
- VOLZONE, C.; THOMPSON, J. G.; MELNITCHENKO, A.; ORTIGA, J.; PALETHORPE, S. R. Selective Gas Adsorption by Amorphous Clay-Mineral Derivatives. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 5, p. 647-657, 1999.
- WANG, G.; WANG, X.; CHAI, X.; LIU, J.; DENG, N. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 448-451, 2010.
- WANG, K.; YAN, X.; KOMARNENI, · SRIDHAR. CO₂ Adsorption by Several Types of Pillared Montmorillonite Clays. **Applied Petrochemical Research**, v. 8, n. 3, p. 173-177, 29 jun. 2018.

WANG, X.; ZHAO, H.; CHANG, L.; YU, Z.; XIAO, Z.; TANG, S.; HUANG, C.; FAN, J.; YANG, S. First-Principles Study on Interlayer Spacing and Structure Stability of NiAl-Layered Double Hydroxides. **ACS Omega**, v. 7, n. 43, p. 39169-39180, 2022.

WANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, H. The hydration characteristics of bentonite buffer barrier after joint sealing. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 29, n. 6, p. 100123, 2025.

WU, K.; YE, Q.; WU, R.; CHEN, S.; DAI, H. Carbon dioxide adsorption behaviors of aluminum-pillared montmorillonite-supported alkaline earth metals. **Journal of Environmental Sciences**, v. 98, p. 109-117, 2020.

WU, K.; YE, Q.; WU, R.; DAI, H. Alkali metal-promoted aluminum-pillared montmorillonites: High-performance CO₂ adsorbents. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, n. 38, p. 121585, 2020.

ZARDARI, Z. H.; MOHSHIM, D. F.; SARMADIVALEH, M.; MD YUSOF, M. A.; AFTAB, A. Comprehensive Review of CO₂ Adsorption on Shale Formations: Exploring Widely Adopted Isothermal Models and Calculation Techniques. **ACS Omega**, v. 9, n. 51, p. 50078-50096, 2024.

ZHANG, Q.; YE, C.; ZHOU, H.; CHEN, Y.; AO, F.; LUO, Y.; YANG, W.; MA, M.; CHEN, X. Active sites regulation and adsorption performance of Al-pillared bentonite for the removal of lead from aqueous phase. **Journal of Water Process Engineering**, v. 67, p. 106274, 2024.

ZNAMENSKAYA FALK, Y.; SCHMITT, J.; ALFREDSSON, V. Langmuir – Blodgett monolayers of SBA-15 particles with different morphologies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 256, p. 32-38, 2018.

