

Síntese e Caracterização de Bentonitas Pilarizadas com Al, Al/Fe e Impregnadas com Pd

Marcus Vinicius Costa Silva^{1,*}, Alejandro Herrero Pizarro², Carmen Belén Molina²

¹Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará – Rua Augusto Corrêa, 01, Guamá, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brasil

²Sección de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid – Ciudad Universitaria de Cantoblanco, CP: 28049, Madrid-Espanha

(Recebido em 27/11/2016; revisado em 05/06/2017; aceito em 28/06/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho, uma bentonita norte-americana foi pilarizada com polioxocátions de Al e Al/Fe, gerando a Al-PILC e Al-Fe-PILC, respectivamente. Em seguida o Pd foi impregnado aos materiais, gerando a Pd-Al-PILC e Pd-Al-Fe-PILC, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, análise térmica diferencial e termogravimétrica e adsorção de N₂ a 77 K para determinação da área superficial específica pelo método BET (Brunauer - Emmett - Teller). Houve um aumento do espaçamento basal da bentonita de 12,4Å na amostra original para 17,81Å na Al-Fe-PILC, 17,20Å na Pd-Al-PILC e 17,05Å na Pd-Al-Fe-PILC. A área superficial específica aumentou de 19,05m²/g na amostra original para 173,49m²/g na Al-Fe-PILC, 101,31m²/g na Pd-Al-PILC e 92m²/g na Pd-Al-Fe-PILC. O processo de pilarização ocorreu com sucesso e os materiais sintetizados possuem grande potencial para serem utilizados como catalisadores.

Palavras-chave: Argilas Pilarizadas; Bentonita; Catalisadores.

Abstract:

In this work, a north american bentonite was pillared with Al and Al/Fe, creating the Al-PILC and Al-Fe-PILC, respectively. Then the Pd was impregnated in the materials, generating Pd-Al-PILC and Pd-Al-Fe-PILC, respectively. The samples were characterized by x-ray diffraction, differential thermal analysis and thermogravimetric and N₂ adsorption at 77 K to determine the specific surface area by BET method (Brunauer - Emmett - Teller). There was an increase in the basal spacing of bentonite from 12.4Å in the original sample to 17.81Å in the Al-Fe-PILC, 17.20Å in Pd-Al-PILC and 17.05Å in the Pd-Al-Fe-PILC. The specific surface area increased from 19.05m²/g in the original sample to 173.49m²/g in Al-Fe-PILC, 101.31m²/g to Pd-Al-PILC and 92m²/g in Pd-Al-Fe-PILC. The pillaring process was successful and the synthesized materials have great potential for use as catalysts.

Keywords: Pillared Clays; Bentonite; Catalysts.

1. Introdução

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes ou pilares moleculares entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas [1].

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da esmectita com água; troca dos cátions interlamelares por complexos

metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico. Nessa última etapa, os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente [2].

Nos últimos anos, argilas pilarizadas têm sido bastante utilizadas como catalisadores de reações químicas, como por exemplo: oxidação de tartazina [3], síntese de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano [4], pirólise catalítica de polietileno [5] e hidroisomerização do heptano [6].

Argilas pilarizadas com pilares mistos são sintetizadas a fim de produzir materiais com estabilidade térmica mais elevada e para serem utilizadas em reações químicas mais específicas. Ultimamente diversos estudos estão sendo realizados com esses materiais, como por exemplo: Zr-Fe-

*Email: marcus.ufpa@yahoo.com.br (M. V. C. Silva)

PILC [7] e Fe-Cr-PILC [8] na oxidação catalítica de fenol, Al-Cu-PILC [9] na oxidação de alaranjado de metila, Al-Fe-PILC [10] para oxidação catalítica de 4-clorofenol e Cr-Al-PILC [11] na desidrogenação oxidativa de propano. Já argilas pilarizadas com Al e impregnadas com Pd são utilizadas em reações de hidrodesscloração catalítica de 4-clorofenol [12, 13].

A hidrodesscloração catalítica de 4-clorofenol é incapaz de promover a completa mineralização dos produtos restantes (fenol e ciclohexanona), que são tóxicos (porém menos que o 4-clorofenol), sendo necessário um tratamento adicional para essa remoção [12]. A oxidação catalítica de 4-clorofenol pode produzir subprodutos altamente tóxicos, persistentes e prejudiciais, assim como o composto original tratado, como a benzoquinona, a hidroquinona e clorocatecol [14, 15]. Diante dessas problemáticas, ultimamente alguns estudos avaliaram a realização simultânea de reações de oxidação e hidrodesscloração de 4-clorofenol, com o objetivo de produzir compostos bem menos contaminantes e evitar a formação de subprodutos tóxicos [16 a 18]. Para esses estudos, os autores utilizaram catalisadores que atuaram simultaneamente nas duas reações citadas.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivar sintetizar e caracterizar uma argila bentonítica com pilares mistos de Al/Fe, que é muito utilizada em reações de oxidação, outra com pilares de Al e impregnada com Pd, que é muito utilizada em reações de hidrodesscloração e outra com pilares mistos de Al/Fe e impregnada com Pd, que poderá ser utilizada como catalisador nas duas reações simultaneamente.

2. Materiais e métodos

2.1. Processos de pilarização com Al e Al/Fe e impregnação de Pd

A argila bentonítica utilizada nesse trabalho é proveniente da Fisher Scientific Company / USA. O método de pilarização utilizado nesse trabalho foi baseado no estudo realizado por Molina *et al.* [7], com algumas modificações. Para o processo de pilarização com Al, o primeiro procedimento foi a preparação da solução pilarizante, através da lenta adição de NaOH (0,2 M) a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M), sob agitação magnética à temperatura ambiente. A solução resultante permaneceu a uma temperatura de 90°C durante três horas e logo em seguida mantida à temperatura ambiente por duas horas.

Após a obtenção da solução pilarizante, a mesma foi adicionada lentamente à suspensão da bentonita (1% m/v), sob agitação magnética à temperatura ambiente, processo denominado de intercalação. Posteriormente a mistura foi lavada e centrifugada várias vezes até condutividade próxima à da água destilada. O material sólido obtido foi desidratado a 60°C por quinze horas e calcinado a 350°C por duas horas. Em seguida, o material foi desagregado em almofariz, classificado abaixo de 0,15 mm (100 mesh) em peneiramento manual e recebeu o nome de Al-PILC.

Para a pilarização com Al e Fe, a mesma metodologia anterior foi realizada, sendo que dessa vez a solução

pilarizante foi obtida com a adição lenta de NaOH a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) misturada com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O produto sólido recebeu o nome de Al-Fe-PILC.

O produto Al-PILC foi tratado com uma solução de PdCl_2 (dissolvido em HCl 1M), através do método da impregnação [19, 20]. Posteriormente a amostra foi desidratada a 25°C por duas horas e a 60°C durante quinze horas. Em seguida a amostra foi calcinada a 500°C por duas horas, recebendo o nome de Pd-Al-PILC.

A impregnação de Pd na argila pilarizada Al-Fe-PILC seguiu a mesma metodologia anterior. O material sintetizado recebeu o nome de Pd-Al-Fe-PILC.

2.2. Técnicas de caracterização

A amostra natural e os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de N_2 a 77 K e análise térmica diferencial e termogravimétrica.

2.2.1. Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ / θ), tubo de raios-X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598\text{Å}$), modelo PW3373/00 com foco fino (2200W / 60kV), e filtro $K\beta$ de Níquel. As condições instrumentais utilizadas foram as seguintes: varredura de 3 a 75° em 2θ , voltagem de 40kV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02° em 2θ , tempo/passos de 81s, fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°, máscara de 10mm e movimentação circular da amostra com frequência de 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore.

2.2.2. Adsorção de N_2 a 77 K (BET)

A área superficial específica (ASE) foi obtida a partir de medidas de adsorção de N_2 a 77 K, usando analisador QUANTACHROME/Nova – 1200. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção, a partir das quais foram calculados os valores de ASE pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller). Antes das medidas de adsorção, as amostras passaram por pré-tratamento térmico a 200°C por duas horas, sob vácuo.

2.2.3. Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

As análises foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador. As amostras foram depositadas em cadinhos de alumina. A varredura iniciou na faixa de temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O

registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

3. Resultados e discussão

Na bentonita utilizada nesse trabalho, há a presença predominante da montmorillonita (principal representante do grupo esmectita), com a identificação dos seus três picos principais: em 12,4; 4,47 e 1,497 Å (Figura 1). O primeiro está associado ao plano cristalográfico principal da estrutura do argilomineral, o (001), o segundo corresponde ao plano (100), enquanto o último, o pico (060), é considerado a impressão digital da montmorillonita [21, 22]. A amostra também apresenta traços de K-feldspato (3,23 e 2,56 Å), quartzo (4,25 e 3,34 Å) e cristobalita (4,04 Å).

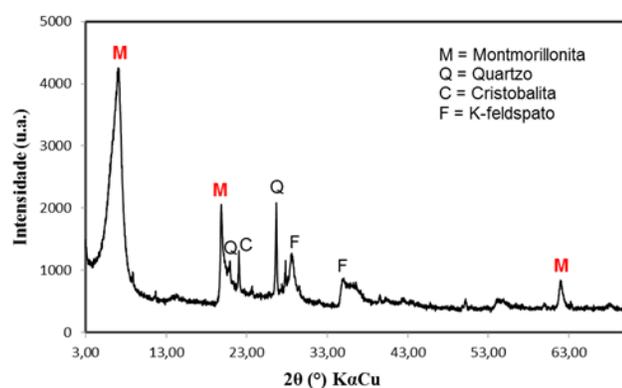


Figura 1. Difratograma da bentonita natural.

A Figura 2 mostra os difratogramas da bentonita natural e dos materiais sintetizados. Nota-se que o espaçamento basal – $d(\text{Å})$ – das reflexões d_{001} passa de 12,4Å na natural para 18Å na Al-PILC. O valor de d_{001} alcançado para a Al-PILC é similar aos obtidos por outros trabalhos: Mnasri-Ghimi e Frini-Srasra [23] obtiveram 17,4Å e Jalil *et al.* [24] alcançaram 18,2Å. Na Al-Fe-PILC, o espaçamento basal foi de 17,8Å, valor também similar aos obtidos por outros trabalhos: Bankovic *et al.* [3] alcançaram 17,4Å, Catrinescu *et al.* [10] obtiveram 16,8Å e De Stefanis *et al.* [5], 17,3Å. Esse aumento no espaçamento basal é um indicativo de que os polioxocátions de Al (na Al-PILC) e de Al-Fe (na Al-Fe-PILC) foram, depois da calcinação, fortemente fixados nos espaços interlamelares da montmorillonita, comprovando a eficiência do método de pilarização.

A Al-PILC e Al-Fe-PILC, mesmo com elevados valores de espaçamento basal, apresentaram grande diminuição da intensidade do pico principal e uma perda de cristalinidade (Figura 2). Três dos trabalhos citados no parágrafo anterior [3, 23, 24], assim como vários outros na literatura, também identificaram esse comportamento, que pode ser explicado pela heterogeneidade do tamanho dos pilares [25, 26].

Analisando ainda a Figura 2, verifica-se que após a impregnação do Pd, os materiais apresentaram uma pequena diminuição do espaçamento basal, com o valor de 17,2Å na Pd-Al-PILC e 17 Å na Pd-Al-Fe-PILC. Apesar da diminuição, esses valores ainda são considerados elevados, indicando que

esses materiais possuem potencial de aplicação em catálise. Houve também uma grande redução da cristalinidade e da intensidade, indicando uma heterogeneidade do tamanho dos pilares e um possível colapso de uma parte dos mesmos, possivelmente devido a alta acidez da solução de PdCl_2 utilizada. Esse mesmo comportamento foi obtido por Oliveira *et al.* [27], que sintetizaram argilas pilarizadas e impregnadas com paládio.

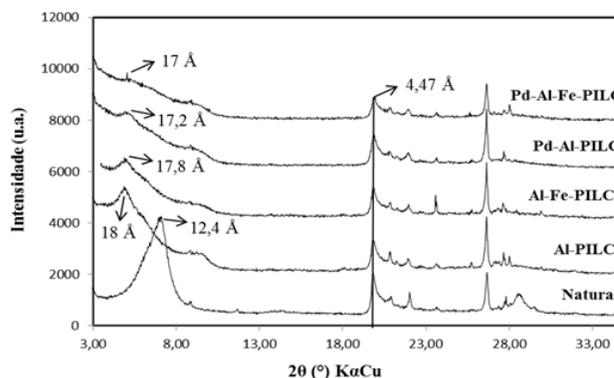


Figura 2. Difratogramas da bentonita natural e dos materiais sintetizados.

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que com a pilarização o valor da área superficial específica (ASE) apresentou um grande aumento em relação ao valor da argila natural, passando de 19,05 a 158,30 m^2/g na Al-PILC e a 173,49 m^2/g na Al-Fe-PILC, comprovando o sucesso do experimento. Essa é uma consequência da criação de microporos entre as lamelas da argila após a pilarização, surgindo uma porosidade regular. O valor de 173,49 m^2/g obtido nesse trabalho para a Al-Fe-PILC foi ligeiramente maior do que os alcançados por Bankovic *et al.* [3] e Catrinescu *et al.* [10], com valores de ASE de 151 m^2/g e 160 m^2/g , respectivamente.

Tabela 1. Valores de ASE para a bentonita natural e materiais sintetizados.

Amostra	ASE (m^2/g)
Natural	19,05
Al-PILC	158,30
Al-Fe-PILC	173,49
Pd-Al-PILC	101,31
Pd-Al-Fe-PILC	92,00

Após a impregnação do Pd, houve uma significativa diminuição da ASE, com um valor de 101,31 m^2/g na Pd-Al-PILC e 92 m^2/g na Al-Fe-PILC (Tabela 1). Esse mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos, em que após a impregnação de metais como Pd, Ce, Au, Cr, Pt e Rh, o valor da ASE diminuiu. Esse fato possivelmente ocorre devido aos metais se introduzirem nas camadas da argila e se depositarem nos poros [12, 13, 23, 27, 28].

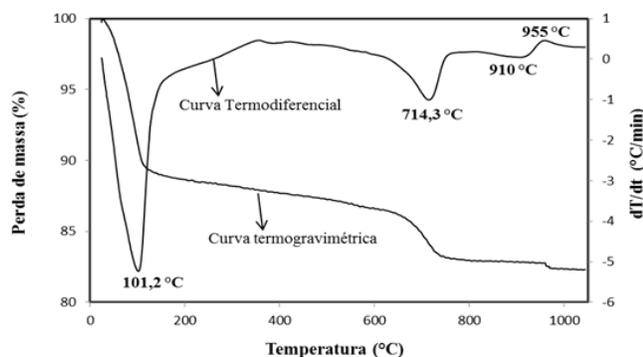


Figura 3. Curvas termodiferencial e termogravimétrica da bentonita natural.

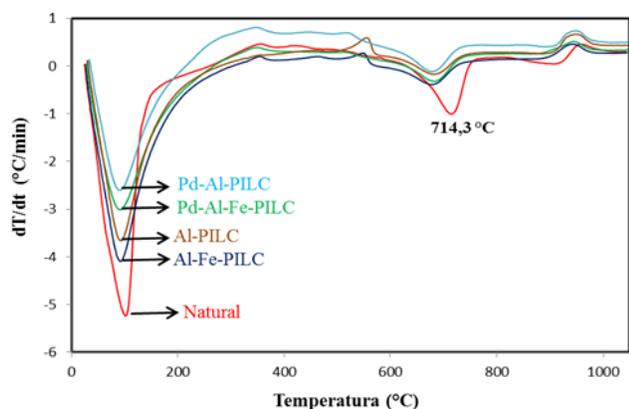


Figura 4. Curvas termodiferenciais da bentonita natural e dos materiais sintetizados.

As curvas termodiferencial e termogravimétrica da bentonita utilizada nesse trabalho estão apresentadas na Figura 3. A curva termodiferencial apresenta picos típicos de argilas esmectíticas: a perda de massa endotérmica em 101,2°C corresponde à perda de umidade, enquanto a perda de massa endotérmica em 714,3°C corresponde a desidroxilação de esmectita pobre em ferro octaédrico, com colapso parcial da estrutura. Após essa temperatura, certamente o material perde parte de suas propriedades e suas aplicações catalíticas ficam comprometidas. Os picos em 910°C e 955°C constituem o chamado pico duplo endo-exotérmico. O primeiro (endotérmico) corresponde à destruição total do retículo cristalino da esmectita e o segundo (exotérmico) à formação de novas fases [29]. A curva termogravimétrica apresenta etapas de perda de água higroscópica e grupos hidroxilas, respectivamente. A perda de massa total foi de aproximadamente 17,7 %.

Após o processo de pilarização e a impregnação de Pd, não se observaram grandes mudanças nos picos, porém existem certos deslocamentos na posição dos mesmos, como pode ser observado na Figura 4. O pico endotérmico em 101,2°C na bentonita natural deslocou-se para aproximadamente 95°C nos materiais sintetizados. O pico em 714,3°C na bentonita natural deslocou-se para

aproximadamente 678°C nos outros materiais. Já o último pico endotérmico em 910°C na bentonita natural, que representa a destruição total do retículo cristalino, apresentou uma ligeira diminuição nos materiais modificados. Apesar dessas pequenas diminuições das temperaturas de perda de umidade, de desidroxilação e de destruição total da estrutura, as amostras sintetizadas continuam apresentando elevada estabilidade térmica, propriedade fundamental para a catálise.

Conclusões

Os materiais sintetizados apresentaram grandes espaçamentos basais, elevadas áreas superficiais específicas e estabilidades térmicas consideráveis. Os melhores resultados foram para a Al-Fe-PILC, indicando que esse material possui grande potencial de aplicação como catalisador de reações de oxidação, por exemplo. A Pd-Al-PILC e a Pd-Al-Fe-PILC apresentaram valores de ASE menores que a Al-Fe-PILC e pelos seus difratogramas, pode-se inferir que boa parte dos seus pilares se encontram colapsados. Entretanto, os espaçamentos basais da Pd-Al-PILC e Pd-Al-Fe-PILC continuaram sendo elevados, assim como suas estabilidades térmicas, indicando que esses materiais possivelmente também possuem potencial de aplicação como catalisadores de reações de hidrodesscloração e de reações simultâneas de oxidação e hidrodesscloração, respectivamente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] Luna, J. F.; Schuchardt, U. Argilas pilarizadas – uma introdução. *Química Nova*, 22, 104-109, 1999.
- [2] Teixeira-neto, E.; Teixeira-neto, A. M. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32, 809-817, 2009.
- [3] Bankovic, P.; Milutinovic-Nikolic, A.; Mojovic, Z.; Jovic-Jovicic, N.; Zunic, M.; Dondur, V.; Jovanovic, D. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. *Applied Clay Science*, 58, 73–78, 2012.
- [4] Mnasri, S.; Besbes, N.; Frini-Srasra, N.; Srasra, E. Étude de l'activité catalytique des argiles pontées aluminium, zirconium et cérium dans la synthèse du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane. *Comptes Rendus Chimie*, 15, 437-443, 2012.
- [5] De Stefanis, A.; Cafarelli, P.; Gallese, P.; Gallese, F.; Borsella, E.; Nana, A.; Perez, G. Catalytic pyrolysis of polyethylene: A comparison between pillared and restructured clays. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 479-484, 2013.
- [6] Kooli, F. Porous clay heterostructures (PCHs) from Al13-intercalated and Al13-pillared

- montmorillonites: Properties and heptane hydroisomerization catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 184-192, 2014.
- [7] Molina, C. B.; Casas, J. A.; Zazo, J. A.; Rodríguez, J. J. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 118, 29-35, 2006.
- [8] Tomul, F. Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 380-390, 2012.
- [9] Galeano, L. A.; Gil, A.; Vicente, M. A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 271-281, 2010.
- [10] Catrinescu, C.; Arsene, D.; Apopei, P.; Teodosiu, C. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Applied Clay Science*, 58, 96-101, 2012.
- [11] León, M. A. D.; Santos, C. D. L.; Latrónica, L.; Cesio, A. M.; Volzone, C.; Castiglioni, J.; Sergio, M. High catalytic activity at low temperature in oxidative dehydrogenation of propane with Cr-Al pillared clay. *Chemical Engineering Journal*, 241, 336-343, 2014.
- [12] Molina, C. B.; Calvo, L.; Gilarranz, M. A.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Pd-Al pillared clays as catalysts for the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 214-223, 2009.
- [13] Molina, C. B.; Pizarro, A. H.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Aqueous-phase hydrodechlorination of chlorophenols with pillared clays-supported Pt, Pd and Rh catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149, 330-338, 2014.
- [14] Poerschmann, J.; Trommler, U.; Górecki, T.; Kopinke, F. Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol. *Chemosphere*, 75 (6), 772-780, 2009.
- [15] Munoz, M.; Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 993-1000, 2011.
- [16] Yalfani, M. S.; Georgi, A.; Contreras, S.; Medina, F.; Kopinke, F. Chlorophenol degradation using a one-pot reduction-oxidation process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 161-168, 2011.
- [17] Munoz, M.; Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. Chlorophenols breakdown by a sequential hydrodechlorination-oxidation treatment with a magnetic Pd-Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Water Research*, 47, 3070-3080, 2013.
- [18] Silva, M. V. C.; Pizarro, A. H.; Molina, C. B.; Zamian, J. R.; Carvalho, S. M. L. Remoção de 4-clorofenol de soluções aquosas empregando argilas pilarizadas: ação combinada de Hidrodescloração catalítica e Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio. *Scientia Plena*, 10 (1), 1-12, 2014.
- [19] Moreno, S.; Sun Kou, R.; Poncelet, G. Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A comparative study. *Journal of Catalysis*, 162 (2), 198-208, 1996.
- [20] Vicente, M. A.; Lambert, J. F. Synthesis of Pt pillared clay nanocomposite catalysts from [Pt(NH₃)₄]Cl₂ precursor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 4843-4852, 2001.
- [21] Moore, D. M.; Reynolds, R. C. X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press; 1989.
- [22] Emmerich, K.; Wolters, F.; Kahr, G.; Gerhard, L. Clay profiling: the classification of montmorillonites. *Clay and Clay Minerals*, 57 (1), 104-114, 2009.
- [23] Mnasri-ghnimi, S.; Frini-srasra, N. Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al-Zr pillared clay. *Applied Clay Science*, 88-89, 214-220, 2014.
- [24] Jalil, M. E. R.; Baschini, M.; Rodríguez-castellon, E.; Infantes-molina, A.; Sapag, K. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, 87, 245-253, 2014.
- [25] Maes, N.; Heylen, I.; Cool, P.; Vansant, E. F. The relation between the synthesis of pillared clays and their resulting porosity. *Applied Clay Science*, 12, 43-60, 1997.
- [26] Colin, J. A.; De Los Reyes, J. A.; Vazquez, A.; Montoya, A. Pillar effects in MoS₂ catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction. A preliminary study. *Applied Surface Science*, 240, 48-62, 2005.
- [27] Oliveira, L. C. A.; Lago, R. M.; Fabris, J. D.; Sapag, K. Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. *Applied Clay Science*, 39, 218-222, 2008.
- [28] Alvarez, A.; Moreno, S.; Molina, R.; Ivanova, S.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Gold supported on pillared clays for CO oxidation reaction: Effect of the clay aggregate size. *Applied Clay Science*, 69, 22-29, 2012.
- [29] Aranha, I. B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Faculdade de Química da UFRJ; 2007.