

PILARIZAÇÃO DE ESMECTITA BRASILEIRA PARA FINS CATALÍTICOS. EMPREGO DE ARGILA PILARIZADA NA ALQUILAÇÃO DE BENZENO COM 1-DODECENO

Sidnei Quezada M. Leite^a, Lidia Chaloub Dieguez^{b,*}

Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ - CP - 68502 - 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

Rosane A. S. San Gil^c

Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UFRJ - Rio de Janeiro - RJ

Sônia M. C. de Menezes

Departamento Química Orgânica - Divisão de Química - CENPES/Petrobrás

Recebido em 19/6/98; aceito em 15/9/99

PILLARIZATION OF BRAZILIAN SMECTITE FOR THE CATALYTIC OF PURPOSE. USE OF PILLARED CLAY IN THE ALKYLATION OF BENZENE WITH 1-DODECENE. Al-pillared clay was prepared with a Brazilian bentonite from the Campina Grande region (Paraíba, BRAZIL). It was intercalated at 298 K, during 48 hours, with a solution containing $[Al^{3+}] = 0.10$ mol/L and molar ratio OH/Al = 2.0 prepared at 333 K, and was calcined at 773K. The catalytic activity was evaluated by alkylation of benzene with 1-dodecene. The characterization methods were: X-ray fluorescence and diffraction analysis; ^{27}Al , ^{29}Si and ^{23}Na MAS NMR and textural analysis by N_2 adsorption. The thermal stability of the natural clay was improved by the pillaring procedure, as well as the catalytic activity. The intercalated clay presented the highest initial rate of reaction among the systems tested.

Keywords: pillared clays; alkylation of benzene; linear alkylbenzene.

INTRODUÇÃO

Esmectitas são argilas do tipo 2:1 (Figura 1) cuja estrutura é formada por duas camadas tetraédricas contendo normalmente silício, alumínio e ferro (III), que envolvem uma camada octaédrica contendo alumínio, magnésio, ferro (II e III), além de outros elementos. Estas estruturas possuem capacidade de troca catiônica da ordem de 1,0 meq/g de argila, e também possuem a propriedade de inchamento, quando estão em suspensão aquosa, o que propicia um aumento do espaçamento basal da argila¹⁻³.

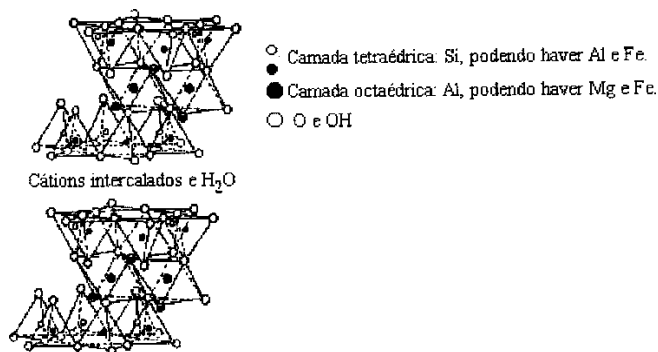


Figura 1. Estrutura da argila esmectita proposta por Hofmann et al.³

O processo de pilarização (Figura 2) consiste na intercalação de complexos catiônicos, seguida de calcinação. Complexos catiônicos inorgânicos podem ser obtidos pela hidrólise de metais do grupo 13 ou de metais de transição.

^a Endereço permanente: Escola Técnica Federal de Química, Rio de Janeiro - RJ

^b e-mail: lidia@peq.coppe.ufrj.br

^c Centro de Ciências Biológicas da Saúde, Uni-Rio - Rio de Janeiro - RJ

Esses macrocátions podem alterar o espaçamento basal da argila de 12 Å para 18 a 30 Å⁴⁻⁷.

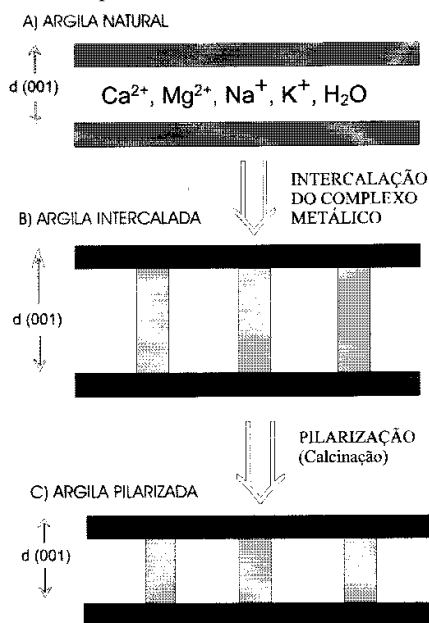


Figura 2. Esquema do processo de pilarização de argilas⁴.

Vários cátions são relatados na literatura como agentes pilarizantes, como por exemplo Al, Ti, Zr, Si e Fe. No entanto, o chamado íon de Keggin de alumínio, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (normalmente representado por Al_{13}), é o mais utilizado e estudado⁵⁻¹¹.

As argilas pilarizadas com complexos de alumínio podem apresentar atividade em reações do tipo ácido-base, como esterificação, eterificação, alquilação, acilação e craqueamento, dentre outros processos, por apresentarem sítios ácidos de

Brønsted-Lowry e Lewis^{4,6,12-14}. No caso da reação de alquilação de benzeno com 1-dodeceno, além do produto almejado, 2-dodecil-benzeno, outros produtos são formados, tais como isômeros do dodecil-benzeno, compostos dialquilados e dímeros do dodeceno^{12,15-17}. Os processos industriais produzem a fração de monoalquilados, chamada de alquilbenzeno linear (LAB), que é o intermediário da produção do tensoativo aniônico alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS)^{12,16}.

Já é conhecido que catalisadores homogêneos empregados tradicionalmente na alquilação de benzeno com 1-dodeceno, tais como o cloreto de alumínio e o ácido fluorídrico, podem promover também a formação de produtos de cicloalquilação como o 1,3-dialquil-indano e o 1,4-dialquil-tetralina. Tais compostos são considerados nocivos ao homem, conferindo riscos ambientais, e afetam o valor agregado do tensoativo final^{12,16,17}. Devido a essas desvantagens da catálise homogênea, alguns sólidos ácidos têm sido propostos, tais como zeólitas^{19,20}, argilas ativadas^{17,18} e argilas pilarizadas^{12,15,17}.

Neste trabalho, foi avaliada a influência do processo de intercalação e pilarização na estabilidade térmica do material final, como também na atividade catalítica para a alquilação de benzeno com dodeceno. Foi empregada uma esmectita brasileira como material de partida. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, ressonância magnética nuclear (RMN) de ²³Na, ²⁷Al e ²⁹Si no estado sólido e avaliação textural por adsorção de N₂.

PARTE EXPERIMENTAL

Material de Partida

A argila empregada foi uma esmectita natural (ARG-Natural) da região de Campina Grande (Paraíba, BRASIL), que possui capacidade de troca catiônica (CTC) de 0,96 meq/g e espaçamento basal d(001) de 1,52 nm. O difratograma de raios X (Figura 3) apresentou principalmente o padrão de esmectita, além de quartzo e feldspato como impurezas. Esse material foi enriquecido com íons sódio (ARG-Sódio), com trocas diárias de solução de NaCl 2,0% durante quatro semanas, seguido de lavagens, sedimentação e centrifugação. Este procedimento permitiu aumentar a concentração de partículas inferiores a 5 µm, o que foi comprovado por medida de difração de laser.

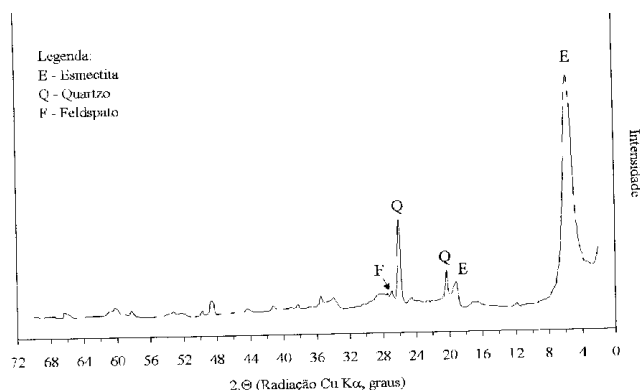


Figura 3. Difratograma de raios-X da esmectita natural empregada na síntese das argilas intercalada e pilarizada.

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Solução Intercalante de Al

A solução intercalante foi preparada a partir de soluções 0,20 mol/L de AlCl₃.6H₂O e de NaOH, que foram misturadas até uma razão molar de OH/Al = 2,0, obtendo uma concentração de

Al final igual a 0,10 mol/L. Esta solução foi preparada a 333 K e envelhecida à temperatura ambiente por uma noite. Após este tempo, a solução apresentou um pH igual a 4,0 e foi caracterizada por RMN de ²⁷Al. O resultado de pH foi concordante com o observado por Botero et al.⁹.

Intercalação e Pilarização

A etapa de intercalação da esmectita com o complexo de alumínio (ARG-2,0) foi efetuada a 298 K durante 48 horas, usando uma concentração de argila na faixa de 2% (m/v), conforme o procedimento adotado por Pesquera et al.²². Com o objetivo de minimizar o teor de cloreto, o catalisador foi lavado até que a medida de condutividade da água resultante atingisse valor igual ou inferior a 30 µS.

O material foi, em seguida, seco em estufa por uma noite a 333 K, e então calcinado à temperatura de 773 K por 3 horas com fluxo de ar (ARG-2,0-773). Para melhor evidenciar o efeito da intercalação, uma amostra de esmectita natural foi calcinada nas mesmas condições (ARG-773).

Caracterização das Amostras

A composição química da argila de partida foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um instrumento Philips 1480, com tubo de Cu.

O espaçamento basal das amostras foi obtido por difração de raios X (DRX), pelo método do pó, em instrumento Philips 1710, com tubo de Cu e monocromador de grafite, a 40 KV e 35 mA.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidas após tratamento a vácuo a 343 K, por 5 horas. Empregou-se o equipamento Micromeritics A.S.A.P. 2000. Determinou-se o volume total de poros (V) a p/po=0,98, área específica (A) pelo método de BET e o diâmetro de poro (D_p) através da relação entre o volume de poros e a área específica: D_p = V/4A. O volume de microporos bem como a área externa foram estimados a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio, utilizando como forma de tratamento dos dados o método t, conhecido como "t-Plot". O valor de t, espessura estatística da camada adsorvida, foi calculado utilizando a expressão de Harkins & Jura²³.

A distribuição de tamanho de partícula, obtida por difração de laser da suspensão de argila resultante da purificação e enriquecimento com íons sódio, foi realizada no equipamento MALVERN 3600e.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos no instrumento Varian, modelo VXR 300 (7,05 T). As amostras de catalisadores foram analisadas após transferência para rotores de óxido de zircônio com 7,0 mm de diâmetro externo. Foi utilizado uma sonda para amostras sólidas, com rotação no ângulo mágico (MAS), observando-se os núcleos de ²⁷Al (78,2 MHz), ²³Na (79,4 MHz) e ²⁹Si (59,6 MHz). Os espectros de RMN-MAS de ²⁷Al e ²³Na foram obtidos com comprimento de pulso PW (π/2) = 0,7 µs, tempo de aquisição AQ = 0,050 s, intervalo entre os pulsos D1 = 0,3 s, número de transientes NT = 3000 e as referências foram AlCl₃.6H₂O (δ = 0 ppm) e NaCl (δ = 0 ppm), respectivamente. Os espectros de ²⁹Si foram obtidos com PW (π/2) = 8,0 µs, AQ = 0,049 s, D1 = 20 s, NT = 500 e a referência empregada foi Caulim (δ = -91,5 ppm). Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente com as frequências de rotação de 3 kHz para o Si e de 7 kHz para o Al e Na. O espectro de RMN de ²⁷Al da solução intercalante foi obtido com uma sonda multinuclear para tubos de 5 mm de diâmetro externo e capilar interno contendo água deuterada, empregando solução de AlCl₃ 1,0 M como referência.

Atividade Catalítica

Os testes catalíticos foram efetuados na alquilação de benzeno com 1-dodeceno, à temperatura de refluxo do benzeno (T = 353 K), utilizando um micro-reator a batelada, em leito de lama.

Utilizou-se benzeno (MERCK, PA) e 1-dodeceno (Etil Corporation, 99,9%), mantendo-se a razão molar [benzeno]/[olefina] igual a 215 e a razão mássica [olefina]/[catalisador] igual a 1,0. Assegurou-se que a reação ocorria sob regime cinético, realizando testes preliminares para estabelecer a faixa de concentração de catalisador que é proporcional à velocidade inicial da reação. A partir dos resultados foram estimadas a conversão em mol de 1-dodeceno para 6 horas e as velocidades iniciais de reação por unidade de massa de catalisador (V_A) e por unidade de volume de microporos (V_M).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Solução Intercalante

A solução intercalante obtida com razão molar OH/Al igual a 2,0 foi analisada por RMN de ^{27}Al (Figura 4), cujo espectro apresentou sinais na região de 63 ppm e 0 ppm, correspondentes aos átomos de alumínio em posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente. Este resultado indicou a presença do íon $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, representado por Al_{13} , na solução^{8,9}.

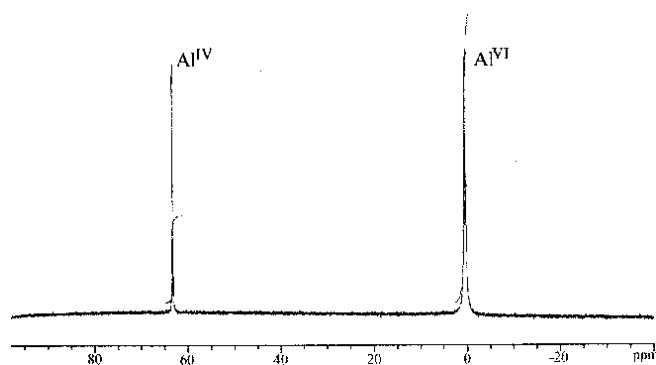


Figura 4. Espectro de RMN de ^{27}Al da solução cloreto de alumínio hexa-hidratado preparada com a mistura de solução de hidróxido de sódio numa razão molar OH/Al = 2,0.

No caso da solução de alumínio sem NaOH (razão molar OH/Al = 0), o espectro de RMN de ^{27}Al apresentou somente um sinal intenso em 0 ppm, o que pode ser atribuído principalmente ao sítio de alumínio octaédrico do monômero $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que está presente em maior quantidade nesta solução^{8,10}.

Vale ressaltar que o íon Al_{13} contém um átomo de alumínio em posição tetraédrica com 12 átomos de alumínio em posições octaédricas, o que justifica o aparecimento do sinal tetraédrico à medida que esse íon é formado. Conforme estudos anteriores¹⁰, em soluções com razões molares OH/Al maiores do que 2,0 pode haver a formação de espécies polioxicatiônicas de alumínio, provenientes da polimerização do íon Al_{13} .

Obtenção da Argila Enriquecida com Íons Sódio

Devido ao alto teor de íons cálcio e magnésio apresentado

pela argila natural (Tabela 1), foi necessário um pré-tratamento do material de partida para enriquecê-lo com íons sódio, a fim de se obter uma argila homoiônica. Após o pré-tratamento, a análise química feita por FRX evidenciou o aumento do teor de sódio, indicando que o procedimento de enriquecimento foi satisfatório.

Tabela 1. Análise química obtida por FRX das argilas natural e enriquecida com íons sódio.

Componentes	ARG-Natural (%)	ARG-Sódio (%)
SiO_2	63,70	63,71
Al_2O_3	20,18	19,90
Fe_2O_3	8,57	8,59
Na_2O	0,53	2,96
K_2O	0,54	0,56
CaO	0,98	0,08
MgO	4,22	2,96
P_2O_5	0,05	0,06

O espectro de RMN-MAS de ^{23}Na (Figura 5) da argila enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio) apresentou um sinal alargado (largura a meia altura do pico: $\Delta\nu_{1/2} = 24,5$ kHz) com um máximo em -17 ppm, confirmando ter sido satisfatória a troca iônica efetuada, já que a argila natural não apresentou sinal de RMN-MAS de ^{23}Na . A eficiência da lavagem posterior ficou evidenciada pela ausência do sinal correspondente em torno de 0 ppm.

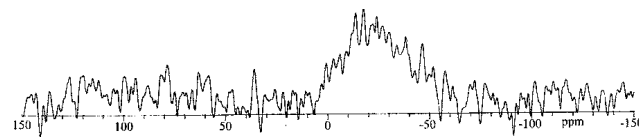


Figura 5. Espectro de RMN-MAS de ^{23}Na obtido para a argila enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio).

É importante ressaltar que o pré-tratamento, para enriquecer a argila natural com íons sódio, não alterou a textura do material (Tabela 2). Além disso, possibilitou obter uma suspensão final contendo partículas com tamanho médio na faixa de 5 μm , indicando que a fração argila havia sido concentrada.

INTERCALAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA

Difração de Raios-X

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de espaçamento basal $d(001)$ e cristalinidade, obtidos a partir dos difratogramas de raios-X. Após a intercalação da argila, foi observado um sensível aumento do espaçamento $d(001)$ na amostra intercalada (ARG-2,0) em relação àquela enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio), em que o espaçamento passou de 1,34 nm para 1,84 nm. Este resultado indicou que a intercalação com os íons Al_{13} ocorreu com sucesso, já que o valor de $d(001)$ encontrado foi coerente com os relatados pela literatura^{22,24}.

Tabela 2. Avaliação textural das argilas natural e enriquecida com íons sódio.

Amostra	Área específica BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Volume de microporos (cm^3/g)	Área específica externa (m^2/g)
ARG-Natural	88	0,087	0,031	24
ARG-Sódio	87	0,086	0,032	19

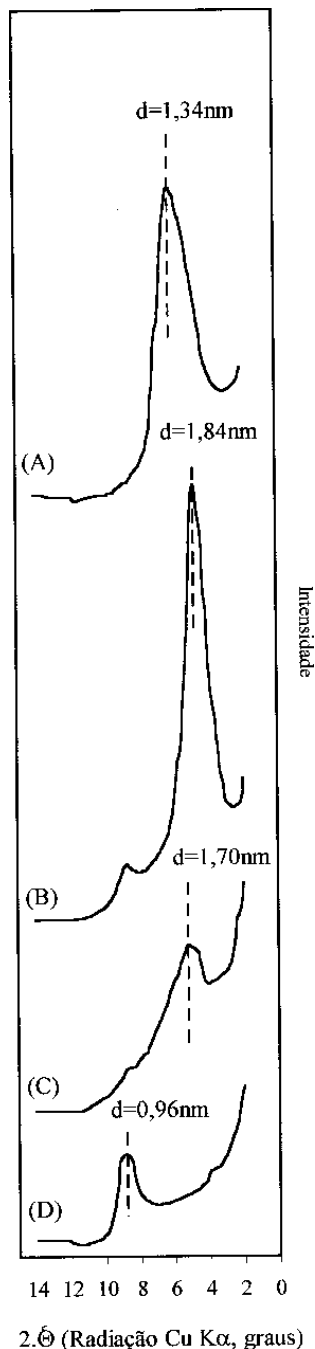


Figura 6. Difratogramas de raios-x das amostras: (A) argila enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio), (B) intercalada (ARG-2,0), (C) pilarizada a 773 K (ARG-2,0-773) e (D) calcinada a 773K sem intercalação (ARG-773). Irradiação de Cu K α .

A amostra calcinada à temperatura de 773 K, após a intercalação, apresentou uma pequena variação no valor de $d(001)$, passando a medir 1,70 nm além de perder cerca de 40% da cristalinidade. Por outro lado, a amostra calcinada (ARG-773), sem prévia intercalação, apresentou um colapso de estrutura: o valor de $d(001)$ passou a medir 0,96 nm, e houve uma queda brusca da cristalinidade.

Os resultados indicaram que a argila brasileira adquiriu estabilidade térmica mediante a pilarização com íons Al_{13} . Este processo também proporcionou maior acessibilidade aos poros, devido ao aumento do $d(001)$ da argila^{22,24}. O valor de $d(001)$ encontrado para o material calcinado (ARG-773) corresponde à espessura de camada da argila²⁵.

Avaliação Estrutural de ^{29}Si e ^{27}Al por RMN-MAS

Na Figura 7 está apresentado o espectro de RMN-MAS de ^{27}Al obtido para a amostra enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio). Este resultado revelou um teor de 5% de átomos de alumínio em posição tetraédrica ($\delta = 55$ ppm), e cerca de 95% em sítio octaédrico ($\delta = 0$ ppm), o que indicou a possível deficiência de carga na camada tetraédrica, devido às substituições de silício por alumínio. Entretanto, deve-se considerar que o teor de ferro pode causar um alargamento dos sinais, dificultando a avaliação.

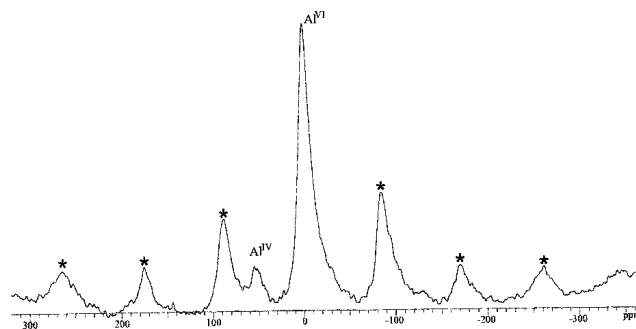


Figura 7. Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al da argila enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio). * Bandas Laterais.

Após a intercalação com Al_{13} , não foi observada mudança no perfil do espectro de RMN-MAS de ^{27}Al da amostra ARG-2,0, quando comparado com aqueles das amostras ARG-Natural e ARG-Sódio. No entanto, foi observado um pequeno sinal de alumínio tetraédrico em 63,7 ppm, o que pode estar relacionado com a presença do macrocátion Al_{13} nas intercâmadas. Não foram observadas mudanças significativas no espectro de RMN-MAS de ^{27}Al da amostra contendo o complexo Al_{13} , após a calcinação (ARG-2,0-773).

Por outro lado, o espectro de ^{27}Al da amostra calcinada a 773 K (Figura 8), sem prévia intercalação, revelou a presença de átomos de alumínio com coordenação pentaédrica, na região de 20 ppm, além dos outros sinais anteriormente observados na amostra natural. Este resultado está relacionado com as mudanças estruturais da argila natural, sofridas durante o aquecimento a temperaturas superiores àquela de desidroxilação³.

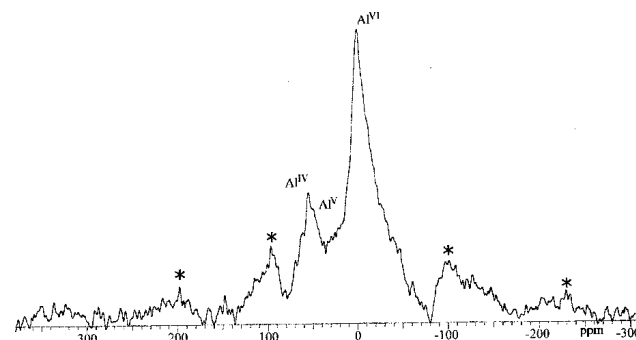


Figura 8. Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al da amostra natural calcinada a 773 K (ARG-773). * Bandas Laterais.

O espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da amostra enriquecida com íons sódio (Figura 9) revelou sinais na região de -80 a -105 ppm referentes à rede cristalina da esmectita, e outro em -107 ppm atribuído à presença de quartzo na amostra^{27,28}. Após a intercalação e pilarização não foram observadas diferenças significativas nos espectros de RMN-MAS de ^{29}Si .

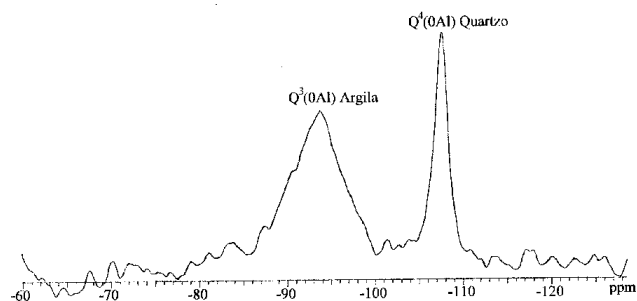


Figura 9. Espectro de RMN-MAS de ^{29}Si da argila enriquecida com íons sódio (ARG-Sódio).

Avaliação Textural

Na Figura 10 encontram-se as isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio obtidas a partir das amostras ARG-Natural, ARG-2,0 e ARG-2,0-773. A isoterma de adsorção de nitrogênio apresentou um perfil do tipo IV segundo a classificação de BDDT, que é característica de materiais mesoporosos. A histerese, observada em altas pressões relativas, foi do tipo B na classificação de Boer²³.

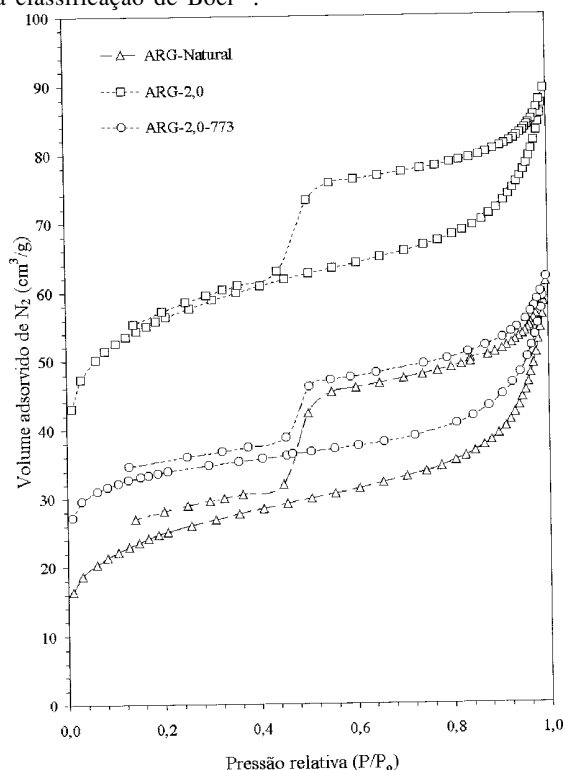


Figura 10. Isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio obtidas para o material natural (ARG-Natural), intercalada (ARG-2,0) e pilarizada (ARG-2,0-773).

Tabela 3. Avaliação textural por adsorção de nitrogênio obtida com as argilas natural, enriquecida com íons sódio, intercalada e pilarizada a 773 K.

Catalisador	Área específica BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	D_p (Å)	Volume de Microporos (cm^3/g)	Área específica externa (m^2/g)
ARG-Natural	88	0,087	40	0,031	24
ARG-Sódio	87	0,086	40	0,032	19
ARG-2,0	183	0,132	20	0,080	25
ARG-2,0-773	117	0,089	23	0,047	15
ARG-773	11	0,040	145	0,001	13

O afastamento de curva observado em baixas pressões relativas na amostra de partida foi maior do que o apresentado na amostra intercalada. Esse tipo de efeito está relacionado com o fenômeno de inchamento que é característico de materiais lamelares cujo grau de expansão do sólido, durante a adsorção, depende da rigidez do mesmo²³. A diminuição da intensidade deste efeito na amostra intercalada pode estar relacionada com a presença dos íons Al_{13} nas interlamelas.

Por outro lado, o material calcinado diretamente (ARG-773) apresentou uma queda brusca nos valores de área específica, volumes de poros e de microporos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por DRX, que indicaram a baixa estabilidade térmica do material natural.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de avaliação textural obtidos por adsorção de nitrogênio. Após a intercalação, foi verificado um aumento da área específica e do volume de microporos em relação à amostra de partida sódica. Este resultado indicou que a intercalação do íon Al_{13} promove a formação de microporos, o que modifica a textura do material natural e enriquecido com íons sódio.

Após a calcinação do material intercalado (ARG-2,0-773), foi observada uma queda nos valores de área específica, volumes de poros e de microporos, indicando uma diminuição dos microporos. Isto pode ser atribuído ao teor de ferro contido na argila, evidenciado por análise química, o que segundo a literatura¹⁻³ diminui a temperatura de desidroxilação estrutural da argila. No entanto, quando comparado com o resultado obtido com a amostra calcinada sem tratamento, que apresentou perda sensível de área específica, conclui-se que a etapa de intercalação com íon Al_{13} promove o aumento da estabilidade térmica do material natural.

Atividade Catalítica

Na Tabela 4 estão mostrados os resultados de avaliação catalítica obtidos com os catalisadores estudados. Dentre os materiais testados, o catalisador ARG-2,0 foi o mais ativo, o que sugere a existência de maior concentração de sítios de Brønsted nesse catalisador. Estes sítios podem ter sido provenientes dos complexos de Al intercalados e também devido à troca dos cátions da argila com íons H_3O^+ , durante a etapa de intercalação⁵.

Após a pilarização a 773 K, foi verificada uma diminuição da atividade em relação ao catalisador intercalado, indicada tanto pelos valores de taxa inicial de reação quanto pela conversão de 1-dodeceno. Estes resultados estão coerentes com os relatados por Ming-Yuan et al.²¹, que sugeriram uma diminuição dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis com o aumento da temperatura de pilarização, em argilas intercaladas com o complexo Al_{13} e pilarizadas. Segundo esses autores, a perda de sítios ácidos de Brønsted ocorre numa taxa maior em relação àquela de sítios ácidos de Lewis.

É importante ressaltar que a condição de reação empregada nos testes catalíticos favoreceu a formação de produtos monoalquilados e, portanto, não foi observada a formação de produtos de cicloalquilação.

Foi observada uma conversão em produtos dialquilados na ordem de 2%. Por outro lado, é possível que o tamanho médio

Tabela 4. Conversão de 1-dodeceno para 6,0 horas de reação e velocidades iniciais por unidade de massa de catalisador (V_A) e por volume de microporos (V_M).

Catalisador	Conversão de 1-dodeceno (%)	Velocidade inicial V_A (mmol/kg.h)	Velocidade inicial V_M (mmol/cm ³ .h)
ARG-Natural	<1	1	0,03
ARG-Sódio	<1	2	0,06
ARG-2,0	49,8	555	6,94
ARG-2,0-773	1,2	11	0,23
ARG-773	<1	10	—

de poro do material intercalado tenha contribuído para esse nível de conversão, já que essa molécula apresenta um tamanho razoável. Conforme tem sido sugerido^{12,19}, catalisadores sólidos ácidos com tamanhos de poros adequados podem proporcionar um bom desempenho catalítico para produção de alquilbenzeno linear (LAB).

CONCLUSÕES

O processo de intercalação de argilas brasileiras propicia um aumento da área específica e do volume de poros em relação ao material de partida. O material calcinado a 773 K, sem prévia intercalação, apresentou o colapso da estrutura ao contrário do material pilarizado na mesma temperatura. O processo de pilarização proporcionou ao material lamelar melhoria da estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada, embora tenha sido observada uma pequena queda dos valores obtidos por DRX e avaliação textural por adsorção de nitrogênio. Argilas pilarizadas com complexos de alumínio são catalisadores sólidos ácidos com tamanhos de poros adequados que podem proporcionar um bom desempenho catalítico para produção de alquilbenzeno linear (LAB).

AGRADECIMENTOS

O autores agradecem a MPL do grupo UBM, pelo fornecimento da bentonita natural; aos químicos Dr. Hosan A. A. A. Rehin, Lucia M. Limoeiro Geraldo e Najla M. Estrada (Diquim/CENPES/Petrobrás), pela colaboração nas análises de DRX e FRX; e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Santos, P. de S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.1, 2a. edição revisada e ampliada, editora Edgard Blücher, São Paulo, 1989.
- Gomes, C. F.; *Argilas - O que são e para que servem?*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
- Grim, R. E.; *Clay Mineralogy*, second edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1968.
- Figueras, F.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1988**, 30, 457.
- Burch, R.; *Catal. Today* **1988**, 2, 185.
- Ohtsuka, K.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2035.
- Leite, S. Q. M.; San Gil, R. A. S.; Dieguez, L. C.; *Información Tecnológica* **1998**, 9, 243.

- Kloppogge, J. T.; Seykens, D.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 142, 94.
- Bottero, J. Y.; Axelos, M.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fripiat, J. J.; Fiessinger, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 117, 47.
- Fu, G.; Nazar, L. F.; Bain, A. D.; *Chem. Mater.* **1991**, 3, 602.
- Parker, W. O.; Millini, R.; Kiricsi, I.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 571.
- Leite, S. Q. M.; *Dissertação de Mestrado*, PEQ/COPPE-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.
- Nongyue, He; Bao, Shulin; Xu, Qinhua; *Appl. Catal.* **1998**, 169, 29.
- Coudary, B. M.; Kantam, M. L.; Sateesh, M.; Rao, K. K.; Santhi, P. L.; *Appl. Catal.* **1997**, 149, 257.
- Casal, B.; Merino, J.; Ruiz-Hitzky, E.; Gutierrez, E.; Alvarez, A.; *Clay Minerals* **1997**, 32, 41.
- Davidsohn, A. S. and Milwidsky, B.; *Synthetic Detergents*, Seventh edition, Longman Scientific & Technical, New York, 1987.
- Adams, J. M.; *Appl. Clay Science* **1987**, 2, 309.
- Leite, S. Q. M.; Menezes, S. M. C.; Rehin, H. A. A.; Estrada, N. M.; San Gil, R. A. S.; *Anais do 5º Congresso Brasileiro de Petroquímica*, 1992.
- Almeida, J. L. G.; Dufaux, M.; Taarit, Y. B.; Naccache, C.; *Appl. Catal.* **1994**, 114, 141.
- Zinner, L. B.; Zinner, K.; Ishige, M.; Araujo, A. S.; *J. Alloys Compd.* **1993**, 193, 65.
- Ming-Yuan, H.; Zhonghi, L.; Enze, M.; *Catal. Today* **1988**, 2, 321.
- Pesquera, C.; Gonzalez, F. Benito, I.; Mendioroz, S.; Pajares, J. A.; *Appl. Catal.* **1990**, 69, 97.
- Gregg, S. J. & Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface area and Porosity*, Acad. Press., London, 1982.
- Plee, D.; Borg, F.; Gatineau, L.; Fripiat, J. J.; *Clays Clay Miner.* **1987**, 35, 81.
- McBride, M. B.; Pinnavaia, T. J.; Mortland, M. M.; *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2430.
- Sobolik, J. L.; Ludlow, D. K.; Henssevic, W. L.; *Fuel* **1992**, 71, 1195.
- Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4889.
- Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1987.