

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200029>

Oxidação de ciclohexano em fase gasosa catalisada por argilas pilarizadas com ferro e cromo

Cyclohexane oxidation in gas phase using iron and chromium pillared clays as catalysts

Wagner Alves Carvalho

Curso de Bacharelado em Química - Instituto de Ciências Biológicas e Química - PUC - 13059-900
- Campinas - SP - Brasil

RESUMO

Argilas pilarizadas formadas pela intercalação de óxidos de metais de transição, capazes de prevenir o colapso da estrutura, constituem materiais micro- e mesoporosos com diferentes atividades catalíticas e estabilidades. Argilas pilarizadas com cromo e com ferro foram utilizadas como catalisadores em reações de oxidação do ciclohexano em fase gasosa. Os resultados indicam que os catalisadores são ativos e seletivos na produção de ciclohexanona e ciclohexanol. Entretanto, especial atenção deve ser dada à acidez superficial dos sólidos, responsável pela formação de ciclohexeno no meio reacional, com conseqüente redução dos produtos de interesse.

Palavras-chave: catalisadores redox, oxidação de alcanos, argilas pilarizadas, peneiras moleculares mesoporosas

ABSTRACT

Pillared clays formed by intercalation of transition metal oxides, capable of preventing the collapse of the structure, gives micro- and mesoporous materials with different catalytic activities and stabilities. Chromium and iron pillared clays were tested as catalysts in the gas phase cyclohexane oxidation. The results showed that the catalysts are active and selective in the oxidation reaction to produce cyclohexanone and cyclohexanol, but special attention must be done to the surface acidity of

this materials, responsible by cyclohexene formation.

Keywords: redox catalyst, alkane oxidation, pillared clays, mesoporous molecular sieves

Introdução

As zeólitas e outras peneiras moleculares com estruturas similares (zeotipos)²² são praticamente indispensáveis no refino de petróleo e na manufatura de produtos petroquímicos, sendo largamente empregadas como catalisadores ácidos sólidos.^{18,24} Mais recentemente tem se explorado também seu uso na química fina.¹⁹ A utilidade das zeólitas, argilas e demais peneiras moleculares tem sido ampliada através da incorporação de centros redox metálicos em suas estruturas.^{6,20} As peneiras resultantes catalisam uma variedade de oxidações seletivas, em fase líquida, sob condições brandas.^{2,1,5} Suas variedades estruturais, incluindo a variação do metal redox, a incorporação de complexos metálicos e o tamanho e a polaridade dos poros (hidrofilicidade), permitem a obtenção de catalisadores sólidos feitos sob medida ("enzimas minerais")^{2,4} para oxidações em fase líquida com oxidantes limpos, como oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e alquil-hidroperóxidos, que não geram sub-produtos indesejáveis no processo, principalmente cátions metálicos. Assim, as peneiras moleculares redox têm um enorme potencial na síntese orgânica industrial, substituindo as oxidações tradicionais, que empregam sais de metais de transição em quantidades estequiométricas como oxidantes inorgânicos, como uma forma de proteção ao meio ambiente.^{12,13,14}

A primeira peneira molecular do tipo redox, a titanossilicalita TS-1 ou Ti-ZSM-5, com diâmetro de poros (λ) de *ca.* 5,5 Å, foi desenvolvida nos anos 80 por pesquisadores da Enichem, Itália, e já é empregada em processos industriais como hidroxilação de fenol e amoxidação de ciclohexanona para oxima de ciclohexanona.¹¹

Após o grande impulso dado na área de oxidações seletivas pela introdução da TS-1, vários estudos têm sido feitos no sentido de se obter novos materiais que possuam metais de transição incorporados em peneiras moleculares com poros grandes o suficiente para permitir o acesso de moléculas volumosas. Devido às dificuldades encontradas na síntese de zeólitas com cavidades e canais extra-grandes, a síntese de argilas contendo pilares separando as camadas que compõem sua estrutura tem sido estudada.⁹ As argilas pilarizadas são materiais microporosos, obtidos pela inserção de óxidos metálicos que atuam como pilares. Estes óxidos são formados pela decomposição térmica de espécies (hidr)óxido que são inicialmente introduzidas, na forma catiônica, por processos de troca iônica com as argilas. A separação permanente fornece regiões interlamelares que podem ser consideradas como galerias, tornando esses materiais semelhantes a zeólitas, com uma estrutura organizada bidimensional.²⁵ A intercalação de íons de metais redox em esmectitas, como a montmorilonita, pode levar à formação de "argilas pilarizadas redox" contendo espécies oxometálicas no espaço interlamelar, com diferentes atividades catalíticas e estabilidades. Entretanto, especial atenção deve ser dada à acidez desses materiais, pois a introdução dos pilares

contribui para a acidez da estrutura, o que deve influenciar na composição dos produtos obtidos em reações catalíticas de compostos orgânicos.

Pretendemos utilizar argilas pilarizadas com ferro e cromo na oxidação de cicloexano em condições brandas. Os produtos de maior interesse são os que estão envolvidos como intermediários na produção de ácido adípico e seus derivados, dentre os quais cicloexanol e cicloexanona. Esses produtos, utilizados em larga escala na fabricação de poliamidas e poliésteres, são de difícil obtenção, quer seja através da oxidação do cicloexano ou da hidrogenação e oxidação do benzeno.

Material e métodos

A argila utilizada nas sínteses foi o produto comercializado pela Fluka (Montmorilonita K10, CAS n^o1318-93-0). Amostras da argila K10 foram mantidas em suspensões aquosas (30 g/L) durante intervalos de tempo variáveis, de modo que fossem obtidas suspensões contendo somente partículas de diâmetro inferior a 2 mm. O tamanho das partículas foi determinado por microscopia eletrônica de varredura. Amostras de K10 foram mantidas em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, sob agitação, por 72 h. O sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado até pH neutro. O material foi então, mantido em suspensão aquosa até o momento da pilarização.

Pilarização da argila com ferro:¹⁷ 1000 mL de FeCl₃ 0,2 mol L⁻¹ foram mantidos sob agitação por 24 h, com adição lenta de 21,2 g de Na₂CO₃. Uma alíquota de 700 mL desta solução foi adicionada, sob agitação vigorosa, a uma suspensão contendo 2,5 g de K10 em 250 mL de água. Após 2 h sob agitação a temperatura ambiente, o material sólido foi separado por centrifugação e lavado pelo processo centrifugação, decantação, adição de água deionizada e redispersão do sólido por agitação vigorosa. O material assim obtido, identificado como Fe-Mont, foi seco ao ar, a temperatura ambiente.

Pilarização da argila com cromo:²³ 33 mL de Cr(NO₃)₃.9H₂O 2 mol L⁻¹ foram mantidos sob agitação com adição lenta de 7,1 g de Na₂CO₃ (pH final de 2,45). Após refluxo por 41 h, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e adicionada, sob agitação vigorosa, a uma suspensão contendo 5,0 g de K10 em 500 mL de água. Após 14 h sob agitação à temperatura ambiente, o material sólido foi separado por centrifugação e lavado pelo processo centrifugação, decantação, adição de água deionizada e redispersão do sólido por agitação vigorosa, totalizando 10 ciclos. O material assim obtido, identificado como Cr-Mont, foi seco ao ar, a temperatura ambiente.

Calcinação: os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico sob fluxo (50 mL.min⁻¹) de nitrogênio até 200°C e de ar sintético de 200°C a 500°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹ e manutenção da temperatura final por 3 h, sendo então identificados como Fe-PILC e Cr-PILC. Nas amostras calcinadas, Fe-PILC apresentou 11,7% de metal, distância interplanar de 15,6 Å e área superficial de 217 m².g⁻¹, enquanto em Cr-PILC temos 15,1% de cromo, 17,5 Å de distância interplanar e 270 m².g⁻¹ de área superficial, valores semelhantes aos indicados nas respectivas literaturas.

Espectroscopia na região do infravermelho: pastilhas contendo 10 mg das argilas pilarizadas

calcinadas foram preparadas sob pressão de 10 t.cm^{-2} por 15 min. As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 500°C , por 2 h, sob vácuo. Após serem resfriadas à temperatura ambiente, foram submetidas a um fluxo de nitrogênio (50 mL.min^{-1}) saturado com vapores de piridina durante 2 h. O excesso de piridina que permeou as pastilhas foi removido sob vácuo por 1 h. As pastilhas foram submetidas a subsequentes tratamentos térmicos de 1 h a 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C , sob vácuo. Após cada etapa do tratamento, os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrômetro Nicolet modelo Protégé 460.

Os catalisadores Fe-PILC e Cr-PILC foram testados em reações de oxidação do cicloexano em fase gasosa. O sistema é composto por uma linha de gases que alimenta o reator e conduz os produtos de reação a um cromatógrafo a gás, permitindo a sua análise *on line*. A linha de gases de alimentação do reator é constituída de tubulações em aço inoxidável de 1/8", válvulas de esfera de aço e válvulas eletrônicas de controle de fluxo mássico para cada um dos gases utilizados. As tubulações acopladas à saída do reator foram envolvidas e aquecidas por fios resistores para evitar a deposição de produtos pouco voláteis nas condições ambientais. Um cromatógrafo a gás Varian série 3800 dotado de detectores por condutividade térmica (TCD) e ionização em chama (FID) e válvulas pneumáticas para injeção em linha dos gases foi utilizado nas análises dos produtos. As reações foram realizadas em um reator tubular de quartzo de 10 mm de diâmetro, cujo volume morto foi preenchido com quartzo moído para minimizar os efeitos dos processos que ocorrem no espaço vazio. As reações foram feitas sob pressão ambiente e a vazão total dos gases (3,6% cicloexano; 10,0% O_2 ; 86,4% He) foi de 100 mL.min^{-1} para uma massa de catalisador de cerca de 200 mg (pesadas com precisão de 0,1 mg). A adição do cicloexano foi feita através de uma seringa acoplada à uma bomba injetora, à vazão de $1,0 \text{ mL.h}^{-1}$. Para efeito de comparação da atividade dos catalisadores, amostras de sílica Aerosil[®] com área superficial de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, obtida da Degussa S. A., foram submetidas a impregnação com os mesmos sais de ferro e cromo utilizados nas sínteses de argilas pilarizadas. Uma amostra de 1,0 g da sílica foi adicionada a 100 mL de solução 1 mol L^{-1} do metal desejado e mantida sob agitação por 24 h. Após serem separadas por filtração, lavadas com água e secas em estufa, as amostras foram calcinadas conforme procedimento descrito para as argilas pilarizadas.

Os produtos líquidos da reação foram recolhidos em um balão mantido em banho de gelo e identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), utilizando um cromatógrafo HP 5890-II dotado de uma coluna capilar HP-5 de $50 \text{ m} \times 0,3 \text{ mm} \times 0,33 \text{ m m}$, acoplado a um espectrômetro de massas HP5970B. A identificação dos produtos foi feita comparando o espectro obtido para cada substância com padrões fornecidos pela biblioteca eletrônica Wiley database e determinando seu índice de similaridade.

Resultados e discussão

Os testes catalíticos em fase gasosa foram realizados para todos os catalisadores nas mesmas condições (200 mg de catalisador, 430°C , vazão total de 100 mL.min^{-1} , 3,6% de cicloexano : 10,0% de O_2 : 86,4% de He). A escolha da temperatura do processo, 430°C , ocorreu em função da energia de ativação da reação, relacionada à clivagem da ligação C-H e à formação da ligação C-O. A

reação gera uma grande variedade de produtos. Parte destes compostos é formada por gases como CO e CO₂, provenientes da oxidação total do substrato e que não foram quantificados devido a problemas com o detector por condutividade térmica. A presença de produtos da oxidação parcial do cicloexano foi verificada com o auxílio de um detector por ionização em chama. Para verificar a influência dos catalisadores na reação, foi feito um teste em branco, com o reator preenchido somente com quartzo moído.

Os resultados das análises de CG-EM, apresentados na [Tabela 1](#), mostram que a reação forma uma grande variedade de produtos, provenientes da combinação de radicais alquil, alcoxi e peroxi, de acordo com o mecanismo de Haber-Weiss.²¹ A formação de produtos de desidrogenação, favorecida pela acidez do material, foi confirmada pela presença de produtos da oxidação do cicloexeno, como cicloexenona e cicloexenol. Não foram considerados os picos referentes a compostos com índice de similaridade inferior a 75%.

Tabela 1—Produtos de oxidação do cicloexano identificados por CG-EM.

Composto	Tempo de retenção (min)	Índice de similaridade (%)
5-Hexenal	4,25	86
Hexanal	4,54	80
Cicloexanol	7,68	91
Cicloexanona	8,11	91
Cicloexen,3-ol	12,16	78
Cicloexen,3-ona	12,46	83
1,2,3-trimetilbenzeno	14,31	89
Bicicloexila	26,09	94

As análises dos produtos realizadas *on line* foram feitas com o auxílio de um detector por ionização em chama, utilizando uma coluna Carbowax 20M, adequada para separação de produtos polares. A quantidade de produtos formada foi estimada em função da área do cicloexano nos cromatogramas, considerando que a massa de cicloexano injetada foi de $7,1 \cdot 10^{-4}$ g ou 8,45 mmol.

A injeção de padrões cromatográficos dos produtos nas condições de análise permitiu a determinação dos tempos de retenção. Na [Tabela 2](#) são mostrados os resultados das razões entre as áreas dos produtos e do cicloexano obtidos nos testes catalíticos e os respectivos tempos de retenção.

Tabela 2 – razões entre as áreas dos produtos e do cicloexano.*

Catalisador	Eno (1,56 min)	Ona (12,05 min)	OI (14, 88 min)	Ona/OI
branco	–	0,0000012	0,0000010	–
Cr/SiO ₂	–	0,00169	0,000339	5,0
Cr-PILC	0,00816	0,00319	0,00301	1,1
Fe/SiO ₂	0,0392	0,0000377	0,0000471	0,8
Fe-PILC	0,0505	0,0000394	0,0000225	0,2

* Eno = cicloexeno, Ona = cicloexanona, OI = cicloexanol, Ona/OI = seletividade cicloexanona/cicloexanol

Os resultados obtidos a partir dos cromatogramas gerados nas análises de CG-EM indicam que Cr-PILC fornece uma quantidade de cicloexanona e cicloexanol cerca de três vezes superior àquela obtida com cromo impregnado sobre sílica. Também foi possível quantificar o cicloexeno, cuja formação não foi detectada com o uso da sílica impregnada. Nestas mesmas condições, um catalisador com cromo obtido por um procedimento de troca iônica no estado sólido e utilizando zeólita Y (Wessalith^â) como suporte, forneceu resultados muito inferiores (eno = 0,00376, ona = 0,000498, ol = 0,00159).¹⁶ Este comportamento deve estar relacionado, em parte, às restrições de acesso aos sítios metálicos ativos impostas pela estrutura do suporte que, na zeólita Y, apresenta dimensões bem mais reduzidas do que nas argilas pilarizadas. Portanto, Cr-PILC favorece a manutenção dos cátions Cr(III) em um ambiente adequado à aproximação do substrato e do oxidante, à ocorrência da reação e à saída dos produtos de oxidação.

Em relação ao uso de catalisadores à base de ferro, o catalisador Fe-PILC favoreceu a obtenção de cicloexeno, enquanto tornou a reação menos seletiva na formação de cicloexanona e cicloexanol, além de reduzir a seletividade ona/ol. Um outro aspecto a ser considerado na análise dos resultados é o tempo necessário para a obtenção de uma quantidade mínima dos produtos líquidos necessária para a análise por CG-EM. Como a alimentação é de 1,0 mL.h⁻¹ de cicloexano, é necessário um período de 2 h para coletar um volume suficiente para a análise. Durante este período, o catalisador pode sofrer alterações como o acoplamento dos produtos da reação aos sítios metálicos, o que leva a uma possível diminuição da atividade catalítica inicial. De acordo com os resultados obtidos, temos uma indicação clara da influência da acidez das argilas pilarizadas na formação dos produtos. As reações de desidratação promovidas pelos sítios ácidos do material, presentes na temperatura de trabalho, diminuem a obtenção dos principais produtos de interesse, cicloexanona e cicloexanol, enquanto favorecem a formação de cicloexeno no meio reacional. Assim, a quantidade de cicloexeno obtida é substancialmente superior a dos produtos de interesse.

As análises de infravermelho realizadas com Cr-PILC-1 impregnada com piridina e submetida a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, forneceram os espectros apresentados na [Figura 1](#).

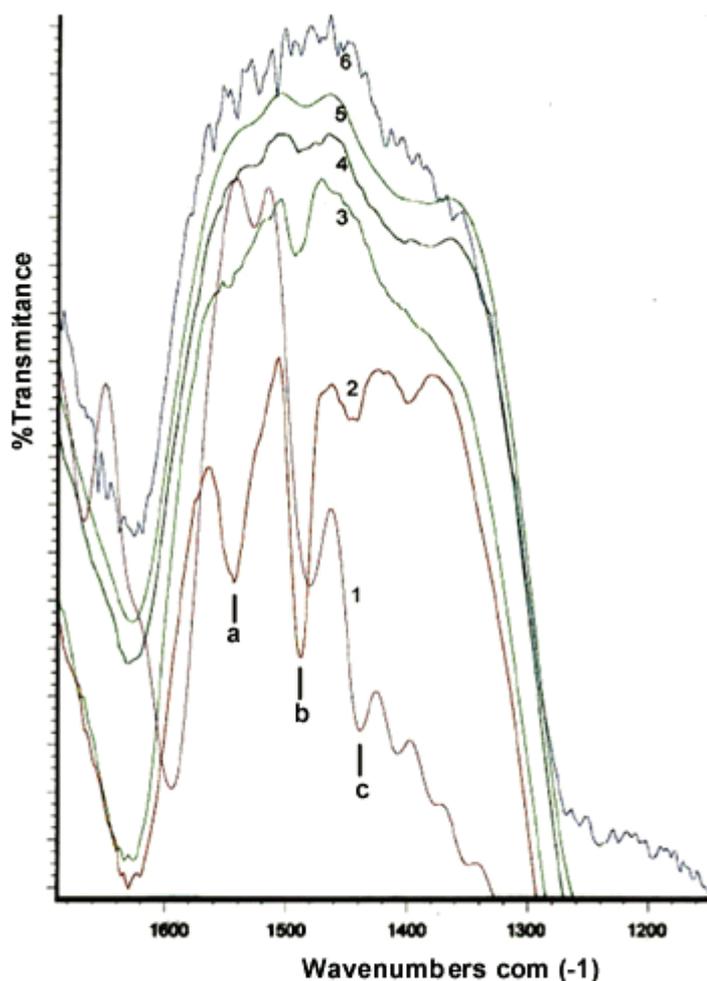


Figura 1-espectros de IV da amostra de Cr-PILC impregnada com piridina, após tratamento a 1) 100°C, 2) 200°C, 3) 300°C, 4) 400°C, 5) 500°C e 6) 600°C.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido utilizada com frequência na caracterização da acidez superficial de argilas, uma vez que é possível observar diferentes bandas no espectro em função de interações de uma molécula sonda, geralmente amônia ou piridina, com os sítios ácidos. Em particular para a piridina, na região de 1700 a 1400 cm^{-1} podem ser observadas as bandas de vibração do anel, correlacionando-as com a natureza do sítio ácido de Bronsted ou de Lewis do material, enquanto a força dos sítios pode ser relacionada com a capacidade de retenção da base em função do aumento da temperatura. Em argilas pilarizadas temos, além das camadas do suporte, a contribuição dos pilares de óxidos metálicos para com a acidez do material, levando a formação de estruturas que apresentam tanto acidez de Bronsted quanto de Lewis.¹⁰ A origem desses sítios está geralmente associada aos grupos estruturais OH presentes nas camadas do suporte, no caso da acidez de Bronsted, enquanto os sítios ácidos de Lewis estão presentes principalmente nos óxidos metálicos que formam os pilares.⁸ Entretanto, Bodoardo *et al.*⁷ têm demonstrado que os pilares também podem contribuir significativamente com sítios ácidos de Bronsted. Vários procedimentos têm sido utilizados para controlar a acidez de argilas pilarizadas, entre os quais temos alterações no tipo de suporte utilizado,¹⁵ no seu tratamento prévio e na composição dos pilares.¹⁰

Nos espectros da argila pilarizada com cromo ([Figura 1](#)) podemos observar as bandas (a), relativas à interação da piridina com os sítios ácidos de Bronsted, as bandas (c), relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e as bandas (b), onde ocorre a contribuição dos dois tipos de sítios ácidos presentes no material.³ Com os tratamentos térmicos realizados ocorre uma drástica redução na intensidade das bandas, relacionada à força dos sítios ácidos presentes. Assim, em temperaturas próximas à de trabalho nas reações em fase gasosa, não são favorecidas interações fortes o bastante entre os sítios ácidos e os produtos de oxidação, para que ocorra a formação de cicloexeno em quantidades apreciáveis.

O mesmo não ocorre com a amostra de Fe-PILC, onde podemos observar que, mesmo após o tratamento térmico a 600°C, ainda temos uma presença considerável de sítios ácidos ([Figura 2](#)). Deste modo, a obtenção de cicloexeno foi favorecida, em detrimento dos produtos de interesse, cicloexanona e cicloexanol.

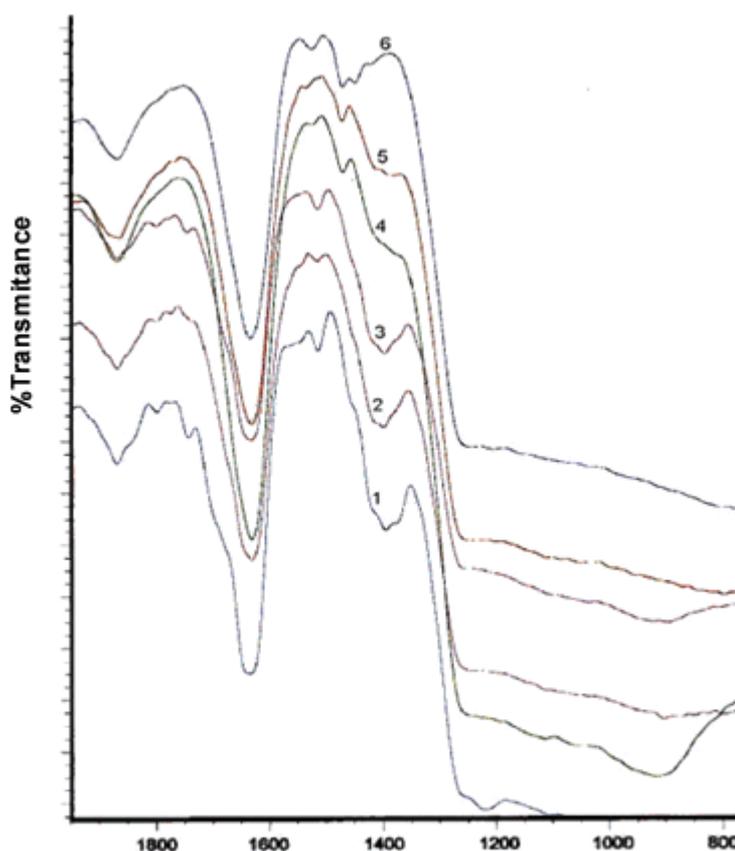


Figura 2—espectros de IV da amostra de Fe-PILC impregnada com piridina, após tratamento a 1)100°C, 2)200°C, 3)300°C, 4)400°C, 5) 500°C e 6) 600°C.

Conclusões

A pilarização de montmorilonita com cromo e ferro pode ser obtida através de métodos de síntese que envolvem a hidrólise parcial do cátion metálico, sendo que os materiais pilarizados apresentaram elevadas distâncias interplanares e áreas específicas, além de demonstrarem estabilidade frente ao tratamento térmico utilizado. As argilas contendo cromo e ferro em seus

pilares puderam ser testadas em reações de oxidação de cicloexano em fase gasosa. Os produtos da reação são formados de acordo com o mecanismo de Haber-Weiss. A reação também ocorre com o uso de sílica impregnada com os metais, mas Cr-PILC demonstrou uma atividade superior à do cromo impregnado em sílica. Por outro lado, Fe-PILC não apresentou resultados satisfatórios devido à sua acidez, responsável pela conversão de parte significativa da cicloexanona e do cicloexanol produzidos, em cicloexeno e sub-produtos de sua oxidação.

Agradecimentos

O autor agradece à FAPESP pelo auxílio financeiro (processo 97/13077-7) e ao programa PIBIC/CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica concedidas.

Referências Bibliográficas

- 1 ARENDS, I.W.C.E.; SHELDON, R.A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.36, p.1144-1163, 1997. [[Links](#)]
- 2 AWATE, S.V.; WAGHMODE, S.B.; PATIL, K.R.; AGASHE, M.S.; JOSHI, P.N. Influence of preparation parameters on characteristics of zirconia-pillared clay using ultrasonic technique and its catalytic performance in phenol hydroxylation reaction. *Korean J. Chem. Eng.*, v.18, p.257-262, 2001. [[Links](#)]
- 3 BAGSHAW, S.A.; COONEY, R.P. FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species. *Chem. Mater.*, v.5, p.1101-1109, 1993. [[Links](#)]
- 4 BAHRANOWSKI, K.; KIELSKI, A.; SERWICKA, E.M.; WISLA-WALSH, E.; WODNICKA, K. Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Microp. Mesop. Mat.*, v.41, p.201-215, 2000. [[Links](#)]
- 5 BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHOULE, C.; MAJESTE, A.; TATIBOUET, J.M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B-Environ.*, v.27, p.L225-L230, 2000. [[Links](#)]
- 6 BELLUSSI, G.; RIGUTTO, M.S. Metal-ions associated to the molecular sieve framework - possible catalytic-oxidation sites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.85, p.117-213, 1994. [[Links](#)]
- 7 BODOARDO, S.; FIGUERAS, F.; GARRONE, E. IR study of Bronsted acidity of Al-pillared montmorillonite. *J. Catal.*, v.147, p.223-230, 1994. [[Links](#)]
- 8 BRADLEY, S. M.; KYDD, R. A. A comparison of the catalytic activities of Ga¹³-, Al¹³-, GaAl¹²-, and chromium pillar interlayered clay-minerals and Ga-H-ZSM-5 zeolite in the dehydrocyclodimerization of propane. *J. Catal.*, v.142, p.448-454, 1993. [[Links](#)]
- 9 CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, v.97, p.2373-2419, 1997. [[Links](#)]
- 10 FIGUERAS, F. Pillared clays as catalysts. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.30, p.457-499, 1988.

[[Links](#)]

11 HÖNICKE, D.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. Technical chemistry 1995. *Nachr. Chem. Technik. Lab.*, v.44, p.214-218, 1996. [[Links](#)]

12 KLOPROGGE, J.T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *J. Porous Mat.*, v.5, p.5-41, 1998. [[Links](#)]

13 KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A.; PETRAKIS, D.E.; POMONIS, P.J. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe-Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. *Water Res.*, v.34, p.3123-3136, 2000. [[Links](#)]

14 LONG, R.Q.; YANG, R.T.; ZAMMIT, K.D. Superior pillared clay catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen oxides for power plant emission control. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, v.50, p.436-442, 2000. [[Links](#)]

15 MOLINA, R.; SCHUTZ, A.; PONCELET, G. Transformation of m-xylene over Al-pillared clays and ultrastable zeolite-Y. *J. Catal.*, v.145, p.79-85, 1994. [[Links](#)]

16 PEREIRA, R. Comunicação pessoal, 2001. [[Links](#)]

17 PINNAVAIA, T. J.; RIGHTOR, E. G.; TZOU, M-S. Iron-oxide pillared clay with large gallery height - synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst. *J. Catal.*, v.130, p.29-40, 1991. [[Links](#)]

18 ROLAND, E.; KLEINSCHMITT, P. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers, S. Hawkins eds.), vol. A 28, VCH, Weinheim, p. 497-504, 1996. [[Links](#)]

19 SHELDON, R.A.; ARENDS, I.W.C.E.; LEMPERS, H.E.B. Activities and stabilities of redox molecular sieve catalysts in liquid phase oxidations. A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, v.63, p.1724-1742, 1998. [[Links](#)]

20 SHELDON, R.A.; ARENDS, I.W.C.E.; LEMPERS, H.E.B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments. *Catal. Today*, v.41, p.387-407, 1998. [[Links](#)]

21 SOLACHE, M.; GARCIA, I.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S.; BLUMENFELD, A.; FRIPIAT, J. Effect of the cation mobility on the X-ray diffraction pattern and the Si MAS NMR spectra of Na,CoY zeolites. *Microp. Mesop. Mat.*, v.21, p.19-25, 1998. [[Links](#)]

22 SZOSTAK, R. *Molecular sieves*. New York: van Nostrand. 1989. [[Links](#)]

23 SYCHEV, M.V.; KOSTOGLD, N.Y.; ASTRELIN, I.M.; ROZWADOWSKI, M.; VAN OERS, E.M. Study of porous structure of pillared clays: 1. Montmorillonite fixed by chromium(III) oxide. *Kinet. Catal.-Engl.Tr.*, v.39, p.106-113, 1998. [[Links](#)]

24 TANABE, K.; HÖLDERICH, W.F. Industrial application of solid acid-base catalysts *Appl. Catal. A-Gen*, v.181, p.399-434, 1999. [[Links](#)]

25 WANG, J.; MERINO, J.; ARANDA, P.; GALVÁN, J.C.; RUIZ-HITZKY, E. Reactive nanocomposites based on pillared clays. *J. Mater. Chem.*, v.9, p.161-168, 1999. [[Links](#)]

Recebido em 24.01.2002

Aceito em 19.03.2002