

Preparação, Caracterização e Avaliação Catalítica do Sistema Fe/Nb₂O₅ na Reação de Oxidação do Corante Azul de Metileno via Reação de Fenton

Preparation, Characterization and Catalytic Evaluation of Niobium Oxide and Fe/ Nb₂O₅ based-catalysts towards Blue Dye Oxidation by using Fenton reaction

Dayana P. B. Santos, Caroline T. Silva e Rodrigo V. T. de Albuquerque

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45208-409, Jequié-Bahia, Brasil.

dayana_pbs@hotmail.com, rolzinha_16@hotmail.com e rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Resumo

O processo Fenton Heterogêneo tem se destacado como promissor no tratamento de efluentes industriais, principalmente rejeitos da indústria têxtil. Os catalisadores mais usados têm sido os óxidos de ferro mássico e/ou suportados. Dentre os suportes, o óxido de nióbio tem demonstrado notoriedade e sido considerado promissor. Nesse trabalho, foi preparado e caracterizado um catalisador à base de ferro suportado em uma matriz de óxido de nióbio e sua atividade foi medida na reação de decomposição do corante Azul de Metileno (AM) na presença de peróxido de hidrogênio (Reação de Fenton). Os resultados mostraram que o precursor do óxido de nióbio, quando aquecido, mantém-se como fase amorfa até cerca de 500 °C e a amostra cristalina apresentou fase cúbica. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da área específica e da acidez dos materiais. A deposição do ferro sobre o óxido de nióbio levou a materiais ativos na reação de Fenton, sendo promissores para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Óxido de ferro, óxido de nióbio, Reação de Fenton.

Abstract

Heterogeneous Fenton reaction has emerged as promising in the treatment of industrial effluents, mainly wastewater of textiles industry. The most commonly used catalysts have been iron oxides and/or supported-based iron catalysts. Among the supports, niobium oxide has shown notoriety and been considered promising. In this work, it was prepared, wherein an iron-based catalyst supported on a niobium oxide matrix and its activity was measured in the Blue dye decomposition reaction in the presence of hydrogen peroxide (Fenton reaction). The results showed that the precursor of the niobium oxide when heated, and remains amorphous phase until 500 °C and the crystalline one had cubic phase. Increasing calcination temperature led to a decrease in specific area and acidity of the material. The deposition of iron with niobium oxide led to an active materials to the Fenton reaction being promising for technological applications.

Keywords: Iron Oxide, Niobium Oxide, Fenton Reaction.

Introdução

Ano após ano, órgãos de proteção ambiental em todo o mundo, têm exigido diminuições significativas nos limites de emissão de contaminantes orgânicos em efluentes urbanos e industriais [1]. Nesse contexto, os processos biológicos e físico-químicos ganharam destaque no que tange ao tratamento desses efluentes, principalmente os industriais [2]. No entanto, alguns corantes têxteis, devido à sua complexidade química, são de difícil degradação por processos biológicos. Além disso, os processos físico-químicos tradicionais como coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado e o uso de diversos tipos de membranas, não resolvem de imediato o problema, visto que somente transferem o contaminante de uma fase à outra [3]. Nesse contexto, tem-se dedicado muitos estudos no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que possam ser aplicados nos Processos Oxidativos Avançados (POA), pois esses seriam capazes de converter toda a matéria orgânica em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e nitrogênio (N_2) ou quando usado como uma etapa de pré-tratamento [2,4-6].

Um grande número de trabalhos tem sido desenvolvidos destacando a eficiência de catalisadores mássicos, onde destaca-se a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e suportados à base de ferro na reação de Fenton Heterogênea [2,4]. A principal vantagem desses materiais é a possibilidade de utilização de materiais com um custo menor, que opere em pH mais próximo da região neutra, que possa ser reciclado e que diminua a formação de lodos [7]. Além disso, recentemente tem se dado atenção especial à utilização do óxido de nióbio como promotor e suporte para esse e muitos outros processos catalíticos. Além disso, o desenvolvimento de tecnologias que usem o óxido de nióbio como material demonstra interesse estratégico, visto que o Brasil produz atualmente, cerca de 60% de todo o nióbio mundial [1,8]. Nesse contexto, nesse trabalho foi preparado, caracterizado e avaliado o desempenho de um catalisador à base de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na reação de Fenton heterogênea.

Experimental

Preparação do suporte

Utilizou-se como suporte nesse trabalho o ácido nióbico, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, conhecido comercialmente como HY 340, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineralogia (CBMM). O material precursor foi lavado com água deionizada visando à remoção de impurezas por decantação, sendo posteriormente seco em estufa a 120°C por 12 h. Posteriormente, esse material foi submetido a tratamentos térmicos, em forno mufla, em diferentes temperaturas: 150, 250, 350, 450 e 550°C por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , sendo obtido, dessa forma, o óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Preparação do $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Na preparação do material contendo ferro suportado em óxido de nióbio ($\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$), o suporte obtido foi impregnado com solução de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Foi utilizado um volume de solução impregnante de $1,5 \text{ mL.g}^{-1}$ de suporte e o teor metálico foi ajustado para a obtenção de 5% (m/m) de teor metálico. O material foi seco a 120°C por 12 h e calcinado a uma taxa fixa de aquecimento de 5°C.min^{-1} , sendo gerada a amostra $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Caracterização do Óxido de Nióbio e Material Suportado

O suporte e os catalisadores foram caracterizados por Análise Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Medidas de Área Específica (Sg), Medidas de Acidez Superficial, Difractometria de Raios X (DRX) e Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H_2 -TPR).

As medidas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras foram conduzidas em um aparelho TG/DTA 851 da METTLER – TOLEDO. Os experimentos foram realizados com todos os precursores das amostras, a fim de estabelecer a temperatura ideal de calcinação das mesmas. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 10 mg e os experimentos foram conduzidos desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético (50 mL·min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente a partir de difratômetro Rigaku (Multiflex) modelo XRD 6000. Foram utilizados um filtro de níquel em fonte de radiação do tipo CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$, atenuação de 1000 cps entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Foi realizado um experimento em uma câmara de aquecimento entre as temperaturas de 150-550 °C, visando a identificar a temperatura de cristalização do suporte.

As áreas específicas dos sólidos foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,250 g, foram ativados por aquecimento a 190 °C por 2 h, sob vácuo de 10^{-6} torr e os experimentos de adsorção de nitrogênio foram realizados a 77 K.

A quantidade de sítios ácidos de Bronsted dos materiais foi estimada por meio da técnica de titulação ácido-base. Nessa análise, 0,200 g de material foi pesado e imerso em 10 ml de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração 3,50 mol.L⁻¹ e mantido por agitação em evaporador rotativo por 24 h. Após esse período, a suspensão foi filtrada e titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,05 mol.L⁻¹, sendo monitorada por meio de um pH metro. O ponto final da titulação foi determinado quando a suspensão atingia um valor igual a 7,0. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Os perfis de redução por hidrogênio a temperatura programada (H₂-TPR) foram obtidos em um equipamento Chemisorb 2705 da Micromeritics. Visando o tratamento preliminar das amostras, 0,15 g do material foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido sob fluxo de nitrogênio (30 mL·min⁻¹) até 200 °C por 1h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Logo após, os sólidos foram aquecidos sob uma atmosfera de 5% de hidrogênio (v/v), em nitrogênio como balanço, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ de 25 até 1000 °C.

Avaliação da Atividade Catalítica

A atividade catalítica do óxido de nióbio (Nb₂O₅) e do material contendo ferro suportado (Fe/Nb₂O₅) foi avaliada reação modelo de decomposição do corante Azul de Metileno (AM) na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), reação de Fenton.

Os testes de degradação do composto Azul de Metileno (AM) foram realizados utilizando 10 mL de solução de AM, 25 mg.L⁻¹, 0,1 mL de H₂O₂ a 30% (v/v) e 30 mg do material, sob agitação constante de cerca de 100 rpm. A taxa de conversão do AM foi acompanhada via Espectrometria UV-Vis, em que alíquotas eram retiradas em intervalos de 15 min e a absorvância foi medida no comprimento de onda de 645 nm.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a curva de Análise Termogravimétrica (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) do óxido de nióbio hidratado (precursor), HY-340.

O perfil de perda de massa observado mostrou-se acentuada, de cerca de 21 %, quando a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até cerca de 300 °C. Para temperaturas maiores, não foi observada perda de massa significativa. Essa perda de massa está relacionada à saída de água e material volátil na superfície do material e posteriormente a saída de água de coordenação, presente no interior (bulk) do precursor que irá gerar área específica e porosidade no sólido após o processo de tratamento térmico [9]. O cálculo da fórmula molecular do óxido de nióbio hidratado levou à fórmula molecular de Nb₂O₅·3,9H₂O, resultado semelhante ao observado anteriormente por RODRIGUES e SILVA [10].

Pode observar, pelo perfil da curva de Análise Térmica Diferencial, um evento endotérmico entre 80 e 200 °C, com máximo em 143 °C, relacionado à saída do material volátil do sólido durante o aquecimento. Observa-se também um pico exotérmico e intenso entre 500 e 600 °C, com máximo em 543 °C, relacionado à cristalização do óxido de nióbio [11].

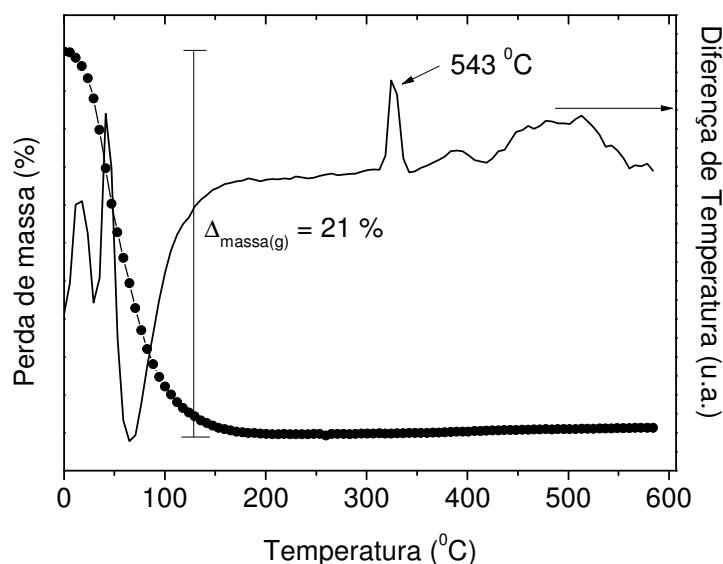


Figura 1: Perfis de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do ácido nióbico (HY 340).

A Figura 2 mostra os difratogramas do óxido de nióbio calcinados entre 150 e 550 °C. Os resultados mostraram que o precursor do óxido de nióbio mantém uma forma amorfa aos raios X quando aquecido até 450 °C. No entanto, quando o material é calcinado a 550 °C, o sólido adquire cristalinidade, como pode ser notado pela presença de picos de difração característicos e bem definidos entre 20 e 70°. A análise do perfil do difratograma de raios X da amostra calcinada a 550 °C mostrou a presença da fase monoclinica do óxido de nióbio (fase T) [12].

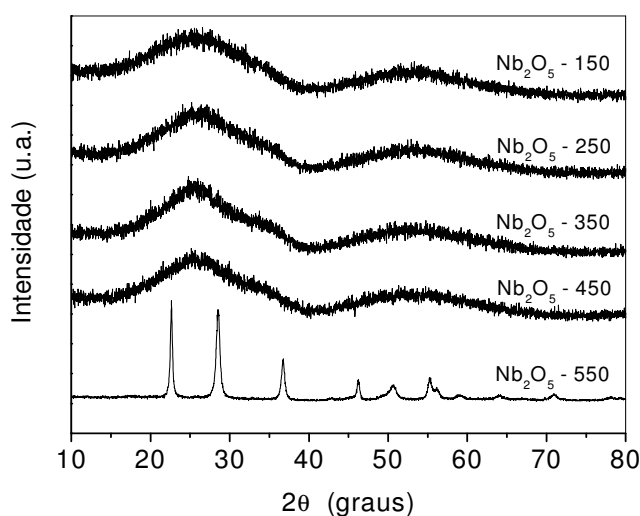


Figura 2: Difratogramas de Raios X do Ácido Nióbico (HY 340) calcinados em diferentes temperaturas.

A Figura 3 mostra o perfil de difração do óxido de nióbio impregnado com 5 % (m/m) de ferro, calcinado a 550 °C. Como observado no óxido de nióbio puro formou-se, a fase monoclinica (fase T) no material impregnado com ferro, mas não foram observadas fases de compostos de ferro, fato que deve estar relacionado à presença de fases amorfas aos raios X, com baixo grau de cristalinidade ou ao baixo teor de ferro presente nessas amostras.

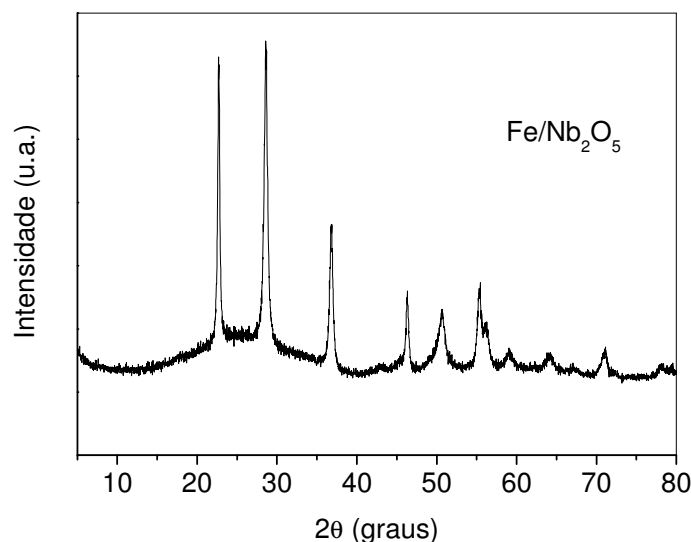


Figura 3: Difratograma de Raios X da amostra de ferro suportada em óxido de nióbio ($\text{Fe/Nb}_2\text{O}_5$), calcinado a 550 °C.

Os perfis de redução por hidrogênio a temperatura programada do suporte e do catalisador calcinado a 550 °C, são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente. O óxido de nióbio mostrou-se redutível nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho. No termograma de redução, pode ser observado um pico de redução do óxido de nióbio com início em cerca de 850 °C, com máximo em 952 °C, relacionado à redução superficial do material [13,14]. De acordo com os mesmos autores, em temperaturas próximas a 1300 °C ocorre a redução do interior do óxido de nióbio (bulk). No entanto, devido a limitações experimentais, não foi observado esse evento. A amostra contendo ferro apresentou alta redutibilidade, Figura 5. As espécies superficiais de ferro foram reduzidas já em temperaturas próximas a 300 °C, com máximo do primeiro pico, relacionado à redução de espécies de Fe^{3+} a Fe^{2+} , seguidas pela redução a ferro metálico, quando a temperatura foi de cerca de 570 °C, seguido pela redução do suporte a 840 °C [15]. Foi observado um deslocamento do pico de redução do suporte, que no óxido de nióbio puro aparece em cerca de 952 °C, para 840 °C, no material de contendo ferro suportado. Esse fenômeno pode ser explicado considerando a formação de vacâncias estruturais na superfície do óxido de nióbio devido à introdução de cátions metálicos com raios iônicos menores do que o Nb^{5+} (0,79 Å), contra 0,64 Å do íon Fe^{3+} . É conhecido na literatura que a introdução de cátions com cargas iônicas menores e os menores valores de raios iônicos promovem um aumento na mobilidade de espécies de oxigênio superficiais, facilitando a redução e consequentemente, deslocando os picos de redução para temperaturas menores [16].

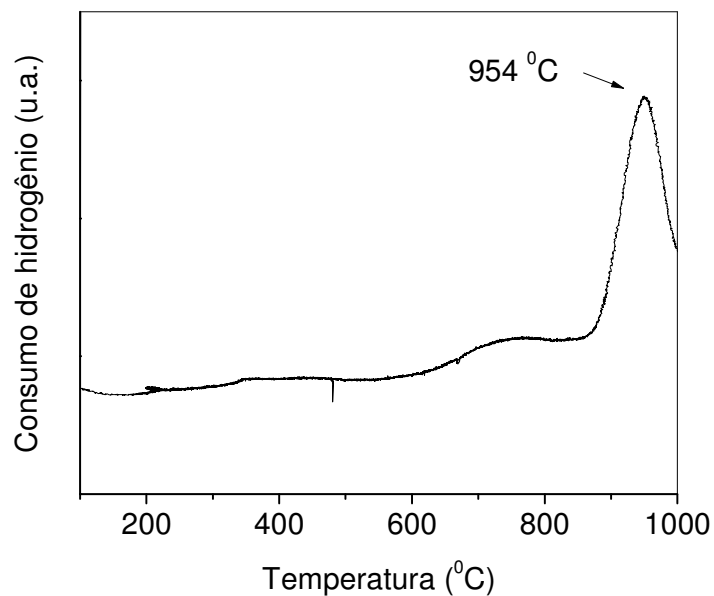


Figura 4: Termograma de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H₂-TPR) do ácido nióbico (HY 340).

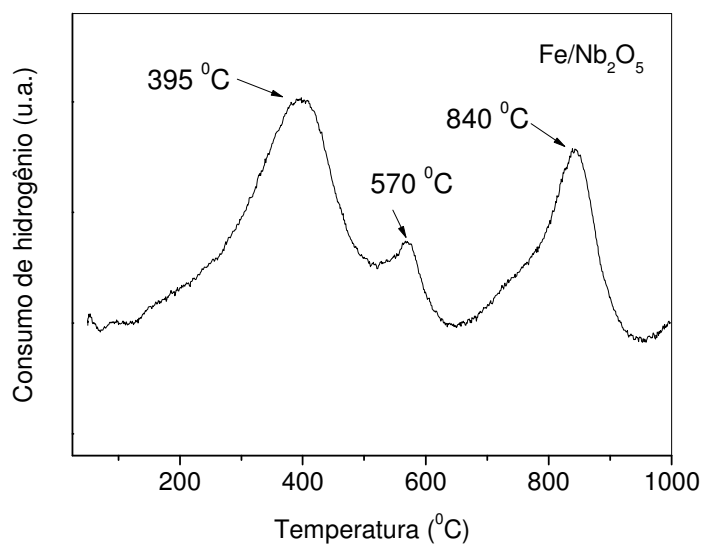


Figura 5: Termograma de Redução por Hidrogênio a Temperatura Programada (H₂-TPR) do sistema ferro suportado em óxido de nióbio.

A Tabela 1 mostra os resultados de Área Específica dos Suportes Calcinaados em Diferentes Temperaturas, bem como do catalisador calcinaado a 550 °C. Os resultados mostram que o aumento da

temperatura de calcinação promove uma diminuição nos valores da Área Específica do óxido de nióbio de $105 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Observou-se também que a deposição da fase ativa no suporte calcinado a 550°C levou a uma diminuição desse parâmetro, o que pode estar relacionado ao segundo tratamento térmico a que esse material foi submetido, após a impregnação do ferro, que pode ter ocasionado um aumento do tamanho médio nas partículas expostas à superfície ou uma diminuição da porosidade do material.

Tabela 1: Resultados de Área Específica (Sg) do óxido de nióbio calcinados em diferentes temperaturas.

Amostra	Sg / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 150$	105
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 250$	87
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 350$	65
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 450$	50
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 550$	34
$\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5 (550^\circ\text{C})$	28

A Tabela 2 mostra os resultados de densidade de sítios ácidos de Bronsted para o óxido de nióbio calcinado a 350 e 550°C , bem como do catalisador contendo ferro suportado. Valor semelhante foi observado por Pupo *et. al.* [17]. Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação de 350°C para 550°C promoveu uma diminuição significativa no valor da acidez total de Bronsted do óxido de nióbio de $36 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ para $14 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Esse comportamento é esperado visto que o aumento da temperatura de calcinação promove a retirada de grupos hidroxila superficiais por desidratação do suporte [18]. No entanto, a adição de 5 % (m/m) de ferro ao óxido de nióbio não levou à alterações significativas na acidez do catalisador em relação ao suporte, calcinado na mesma temperatura.

Tabela 2: Resultados de Densidade de Sítios Ácidos.

Amostra	Acidez/ $\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 350$	36 ± 5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 550$	14 ± 3
$\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5 (550^\circ\text{C})$	11 ± 5

A Figura 6 mostra o resultado de atividade catalítica do óxido de nióbio puro e do catalisador contendo ferro, ambas calcinadas a 550°C , na oxidação do Azul de Metileno com peróxido de hidrogênio.

No entanto, o óxido de nióbio apresentou baixa atividade para a descoloração do corante Azul de Metileno (AM) quando o mesmo reagiu com peróxido de hidrogênio, a temperatura ambiente, após 120 min de reação, apresentando um valor médio de cerca de 15% de remoção de cor.

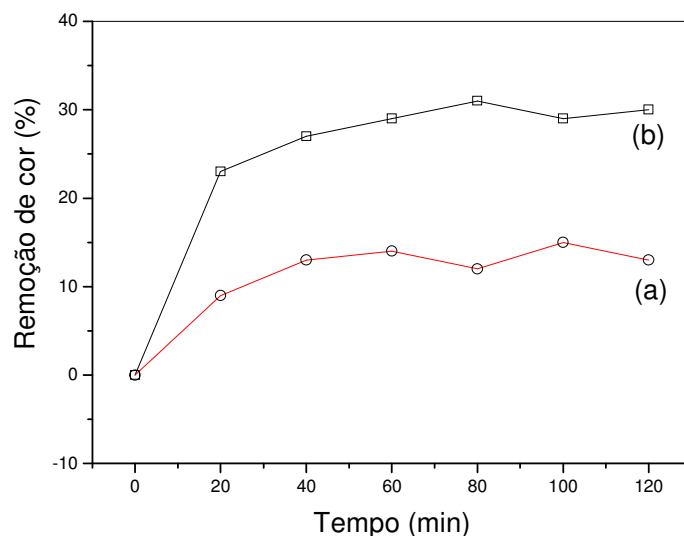


Figura 6: Produção de oxigênio via degradação do corante AM com peróxido de hidrogênio sobre: a) Nb₂O₅ e b) Fe/Nb₂O₅

A presença de ferro aumentou a velocidade de descoloração do Azul de Metileno, mas o perfil manteve-se o mesmo do óxido de nióbio puro, ou seja, observou-se uma atividade elevada no início do processo (40 min de reação), estabilizando-se após 60 min de reação. Logo após 20 min de reação o catalisador foi capaz de converter cerca de 22% do Azul de Metileno, sofrendo um pequeno aumento até cerca de 30% a 80 min e alcançando o estado de equilíbrio.

A atividade do óxido de nióbio puro na reação entre o Azul de Metileno e o peróxido de hidrogênio pode ser explicada considerando a natureza das espécies superficiais formadas. As moléculas de peróxido de hidrogênio interagem com os centros do tipo Nb⁵⁺, na superfície do suporte, gerando um novo complexo superficial. Essas novas espécies são potencialmente capazes de gerar novos tipos de radicais livres, com elevado poder oxidante que irão atacar substratos orgânicos em meio aquoso [8,19].

Por outro lado, a presença de espécies de ferro superficiais na Amostra Fe/Nb₂O₅ pode promover reações similares para o processo de Fenton Heterogêneo, com a ativação inicial da molécula do peróxido de hidrogênio por um sítio ativo de ferro, seguido da transferência de um radical OH* para o meio reacional que irá atacar o substrato orgânico e promover a descoloração da solução. Pode ser observado que o método de preparo do catalisador à base de ferro, suportado em óxido de nióbio, obtido a partir do precursor ácido nióbico (HY-340), apresentou atividade na reação de Fenton, sendo um promissor material para aplicações catalíticas nesse sistema. No entanto, por meio de comparação com outros trabalhos na literatura [1,20] que destacam o mesmo sistema Fe-Nb pode ser notado que o material presente nesse trabalho apresentou atividade catalítica mais baixa. Pode-se inferir que essa diferença de desempenho pode estar relacionada à baixa carga metálica e a baixa área específica devido à elevada temperatura de calcinação a que esses materiais foram submetidos.

Considerações Finais

Os resultados aqui apresentados mostraram que o sistema Fe/Nb₂O₅ preparado por meio da decomposição térmica do precursor HY 340 (ácido nióbico) mostra-se como um sistema catalítico promissor para aplicações na oxidação de corantes orgânicos em meio aquoso. Estudos posteriores devem destacar o efeito de outros teores de ferro nos materiais, bem como o efeito da temperatura de calcinação no desempenho desses materiais catalíticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM pelo fornecimento do óxido de nióbio (HY 340).

Referências

- [1] REZENDE, C.C.; NETO, J.L.; SILVA, A.C.; LIMA, V.M.; PEREIRA, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A., Synthesis and Characterization of iron/niobium composites: Catalysts for dye wastewater treatment, Catalysis Communications, 26 (2012) 209-213.
- [2] L.C.A. Oliveira; M.Gonçalves; D.Q.L.Oliveira; A.L.N. Guarieiro; M.C. Pereira, Síntese e Propriedades Catalíticas em Reações de Oxidação de Goethitas Contendo Nióbio, Química Nova, 30(4), (2007) 925 – 929.
- [3] F.V.F. Araújo, L. Yokoyama; L.A.C. Teixeira, Remoção de Cor em Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H_2O_2 /UV, Química Nova, 29(1), (2006) 11 – 14.
- [4] L.C.A. Oliveira; J.D. Fabris; M.C. Pereira, Óxidos de Ferro e suas Aplicações em Processos Catalíticos: uma Revisão, Química Nova, 36(1), (2013) 123-130.
- [5] M. Gonçalves; C.S.C. Castro; L.C.A. Oliveira; M.C. Guerreiro, Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro Suportadas em Matriz Carbonácea: Remoção do Corante Orgânico Azul de Metileno em Água, Química Nova, 32(7) (2009) 1723 – 1726.
- [6] A. Aguiar; A. Ferraz; D. Contreras; J. Rodriguez, Mecanismo e Aplicações da Reação de Fenton Assistida por Compostos Fenólicos Redutores de Ferro, Química Nova, 30(3) (2007) 623 – 628.
- [7] RAMIRES, J.M.; LAMPINEM, M.; VICENTE, M.A.; COSTA, C.A.; MADEIRA, L.M., Experimental Design to Optimize the Oxidation of Orange II Dye Solution Using a Clay-based Fenton-like Catalyst, Industrial Engineering Chemical Research, 47 (2008) 284-294.
- [8] ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; GONÇAVES, M.; ANASTACIO, A.S.; CARVALHO, H.W.P., New materials based on modified synthetic Nb_2O_5 as photocatalyst for oxidation of organic contaminants, Catalysis Communications, 10 (2008) 330-332.
- [9] JEHNS, J-M; WACHS, E.I., In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO_2 Supported Surface Metal Oxides. The Journal Physical Chemistry C, 111 (2007) 14410–14425
- [10] L.A. Rodrigues; M.L.C.P. Silva, Adsorção de íons Fosfato em hidróxido de nióbio hidratado, Química Nova, 32(5), (2009) 1206 – 1211.
- [11] BRAGA, V. S.; Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Pentóxidos de Nióbio e Óxidos de Cobre (II) Aplicados em reações de Esterificação e Transesterificação, Tese, Universidade de Brasília, 2007.
- [12] O.F. Lopes; V. R. Mendonça; F.B.F. Silva; E.C. Paris; C. Ribeiro, Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em Fotocatálise Heterogênea, Química Nova, Vol. 38 (1), (2015) 106-117.

- [13] WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; JEHNG, J. M.; BURCHAM, L.; GAO, X., Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catalysis Today*, 57 (2000) 323-330.
- [14] ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; DOS SANTOS, O. A. A.; MACHADO, N. R. C. F., Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of hydrogen energy*, 34 (2009) 3333-3341.
- [15] SIERRA-PEREIRA, C.M.; URQUIETA-GONZALEZ, E.A., Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam, *Fuel*, 118 (2014) 137-147.
- [16] BALDUCCI, G.; ISLAN, M.S.; KASPAR, J.; FORNASIEIRO, P.; GRAZIANNI, M., Reduction Process in CeO₂-MO and CeO₂-M₂O₃ mixed oxides: a computer simulation study, *Chemical Materials*, 15 (2003) 3781-3785.
- [17] PUPO, M.M.S.; ALMEIDA, A.R.; MAIA, W.A.; RAMOS, A.L., Seleção de um Catalisador Ácido Heterogêneo para a hidrólise do óleo de soja, em “Anais do 16^o CBCat: Congresso Brasileiro de Catálise”, Campos do Jordão-Brasil. 2011.
- [18] MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K., Desafios da Acidez em Catálise no Estado Sólido, *Química Nova*, 32 (2), (2009) 538-542.
- [19] MAGALHÃES, F.; PEREIRA, M.C.; BOTREL, S.E.C.; FABRIS, J.D.; MACEDO, W.A.; MENDONÇA, R.; LADO, R.M.; OLIVEIRA, L.C.A., Cr-containing magnetites Fe_{3-x}Cr_xO₄: The role of Cr³⁺ and Fe²⁺ on the stability and reactivity towards H₂O₂ reactions. *Applied Catalysis A: General*, 332 (2007) 115-123.
- [20] OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K., A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms, *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 117-124.