

NIÓBIA SINTÉTICA MODIFICADA COMO CATALISADOR NA OXIDAÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO: UTILIZAÇÃO DE H₂O₂ E O₂ ATMOSFÉRICO COMO OXIDANTES

Kele T. G. Carvalho*, Adilson C. Silva, Luiz C. A. Oliveira, Maraisa Gonçalves e Zuy M. Magriotis

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 22/2/08; aceito em 28/1/09; publicado na web em 25/6/09

MODIFIED SYNTHETIC NIOBIA AS CATALYST IN THE OXIDATION OF ORGANIC DYE: UTILIZATION OF H₂O₂ AND ATMOSPHERIC O₂ AS OXIDANTS. In this work synthetic niobia was used to promote the oxidation of methylene blue dye in aqueous medium. The niobia was characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD and TG measurements. The presence of reactive species on the niobia surface strongly increased the oxidation rate of the methylene blue dye. The reaction mechanism was studied by ESI-MS suggesting that the oxidation of the organic dye involve oxidizing species generated mainly after previous treatment with H₂O₂. It can be observed that the catalyst is a good material in the activation of gas (atmospheric oxygen) or liquid (hydrogen peroxide) oxidant agent with a total discoloration of the dye solution after only 1 h of reaction.

Keywords: niobia; ESI-MS; oxidation process.

INTRODUÇÃO

Os corantes têxteis representam a principal fonte de poluição por compostos coloridos, uma vez que aproximadamente 15% são perdidos nos efluentes durante o processo de tingimento. A contaminação por esses compostos provoca efeitos danosos à vida aquática, causando sérios problemas ambientais.¹

Atualmente, as indústrias têxteis utilizam uma combinação de processos físicos envolvendo coagulação e sedimentação dos corantes com subsequente adsorção em carvão ativado. Esses sistemas de tratamento têm recebido diversas críticas, uma vez que não promovem a destruição do composto orgânico, ocorrendo apenas a transferência de fase. Dessa forma, diferentes trabalhos têm sido desenvolvidos empregando técnicas oxidativas visando mineralizar esses compostos.

Inicialmente os poluentes orgânicos eram oxidados utilizando-se principalmente compostos inorgânicos e metálicos como agentes oxidantes. Por razões ecológicas, nos últimos anos esses agentes têm sido substituídos quimicamente por peróxido de hidrogênio e O₂.² Entre esses processos destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs),³ que consistem na geração de radicais ·OH, que apresentam alta capacidade oxidativa. Os POAs apresentam diversas vantagens com relação a outras tecnologias como: introduzem importantes modificações no substrato, em grande número de casos levando a sua mineralização completa (CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos); podem ser aplicados no tratamento de contaminantes em concentrações muito baixas e, por fim, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos oxidativos avançados não geram resíduos.⁴ Dentre os POAs, o sistema Fenton convencional (H₂O₂ e íons Fe²⁺) é largamente empregado no tratamento de efluentes. No entanto, esse sistema apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a formação de grande quantidade de lodo e o rigoroso controle de pH do meio reacional para evitar a precipitação dos íons férricos e garantir a eficiência do processo.^{5,6}

Na busca de novos catalisadores, que apresentem eficiência e baixo custo, os materiais contendo nióbio têm despertado grande interesse nas últimas décadas devido às suas características especiais, tais como:

propriedade redox, fotosensibilidade e elevada acidez.^{7,8} Assim, os catalisadores à base de nióbio são eficazes em processos de controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, fotoquímica, eletroquímica e polimerização.^{9,10} Além disso, sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre (aproximadamente 20 mg kg⁻¹) propiciam seu uso como um material de baixo custo.¹¹ No Brasil, a nióbia vem ganhando lugar de destaque no campo de pesquisa como suporte catalítico ou mesmo como catalisador.

Desse modo, o presente trabalho apresenta uma nova rota sintética para um óxido de nióbio (Nb₂O₅). Além disso, modificou-se a superfície do óxido para a geração de grupos oxigenados visando maximizar sua capacidade de remoção do poluente orgânico. Foram testados agentes oxidantes em meio aquoso (H₂O₂) e em fase gasosa (O₂ atmosférico) na degradação do corante azul de metileno.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e modificação da nióbia

A nióbia foi preparada gotejando-se lentamente 20 mL de NaOH (1 mol L⁻¹) em um becker de Teflon 500 mL contendo 100 mL de solução do sal [NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n] (CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá-MG) (0,26 mol L⁻¹) a 70 °C sob agitação vigorosa. Em seguida filtrou-se a vácuo e lavou-se com água destilada até pH 7. O material foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

A nióbia sintética (nióbia pura) foi submetida ao tratamento com peróxido de hidrogênio a fim de gerar sítios superficiais mais ativos. É relatado na literatura que alguns elementos dos grupos V e VIB, dentre eles o nióbio, formam espécies superficiais com o peróxido de hidrogênio (peroxo-metal, hidroperoxo-metal). Essas espécies são potencialmente doadoras de oxigênio para substratos orgânicos em fase líquida.¹² Esse tratamento foi realizado adicionando-se a cada 300 mg de nióbia, 4 mL de H₂O₂ (30% V/V) e 80 mL de H₂O destilada, deixados em contato por 30 (nióbia/H₂O₂ 30) e 60 min (nióbia//H₂O₂ 60). Em seguida, os materiais foram filtrados a vácuo, lavados com H₂O destilada e secos em estufa por 12 h a 60 °C.

*e-mail: kele_quimica@yahoo.com.br

Caracterização dos materiais

Os materiais foram analisados por difratometria de raios X (DRX), Philips, com variação angular de 15-60° (2 θ), radiação de CuK α ($\lambda=1,5406$ Å) e velocidade de exposição de 1°2 θ min⁻¹. Análise termogravimétrica, TG, utilizando-se o aparelho TGA-DTA Shimadzu MOD 8065 D1, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar; a textura foi caracterizada por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K utilizando-se um equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. As amostras foram desgasificadas a 473 K por 12 h. A área superficial específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultraalto vácuo (cerca de 10⁻⁹ Torr). Como fonte excitadora foi empregada a radiação K α do magnésio (hv = 1253,6 eV). Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 160 eV, enquanto que os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,6 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H). Os espectros de EPR, na banda X (frequência: 9,5 GHz), foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Bruker ESP300E.

Reação de oxidação

Os estudos de oxidação do corante azul de metileno (AM) foram realizados utilizando-se dois diferentes agentes oxidantes: H₂O₂ (30%) ou O₂ atmosférico.

Os testes de oxidação foram realizados a 25 °C, utilizando 10 mL de uma solução contendo o corante AM (50 mg L⁻¹) e 10 mg de catalisador, na presença de H₂O₂ (0,1 mL) e na presença de O₂ atmosférico. Nesse último caso, utilizou-se uma bomba para borbulhar o O₂ atmosférico diretamente na solução. A cinética de descoloração do corante AM foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC) no comprimento de onda característico do corante, 665 nm.

Estudos por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

Para se observar a formação de possíveis intermediários durante os testes catalíticos, a degradação do corante AM foi monitorada por ESI-MS em modo positivo em um espectrômetro de massas com ionização por electrospray Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 15 μ L min⁻¹, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 325 °C e fluxo de 5 L min⁻¹, com potencial de extração de íons de - 3.500 V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

As nióbias foram caracterizadas por difratometria de raios X, análise termogravimétrica em atmosfera de ar, adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Difratometria de raios X (DRX)

Pelos difratogramas de raios X da Figura 1S (Material Suplementar) observa-se a ausência de difrações para todas as amostras de nióbia, característica de materiais amorfos.

Adsorção/dessorção de nitrogênio

As características texturais das nióbias foram determinadas por adsorção/dessorção de N₂. As isotermas para a nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60 estão apresentadas na Figura 2S (Material Suplementar).

Os materiais apresentaram valores de área superficial específica de 19, 15 e 11 m² g⁻¹ para a nióbia pura, nióbia//H₂O₂ 30 e nióbia//H₂O₂ 60, respectivamente. O perfil das isotermas da Figura 2S sugere um material não poroso com isotermas do tipo III segundo classificação da IUPAC.¹³

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

O espectro XPS para o O1s foi analisado para a nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60. Os resultados estão apresentados na Figura 1.

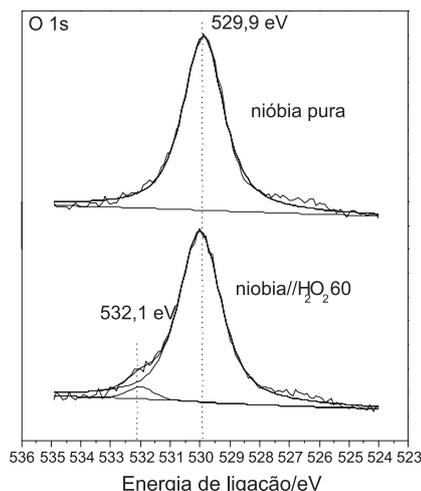


Figura 1. Espectros XPS na região O 1s para nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60

O espectro da nióbia pura apresenta somente um pico intenso centrado em 529,9 eV típico de oxigênio em óxidos.¹⁴ Para a nióbia//H₂O₂ 60 houve o aparecimento de um segundo pico com maior energia de ligação centrado em 532,1 eV, que pode ser atribuído aos grupos oxigenados na superfície da nióbia formados após o tratamento prévio com H₂O₂.⁵

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Essa técnica pode fornecer evidências da presença de elétrons desemparelhados (radicais) presentes na superfície de catalisadores. Em todas as amostras ocorre a formação de radical livre em átomo leve (linha em campo magnético de ~ 350 mT). No entanto, nos materiais tratados com peróxido de hidrogênio esse sinal é mais intenso, sugerindo um número maior de elétrons desemparelhados na superfície.

Vários trabalhos na literatura envolvendo reações de oxidação de substratos orgânicos com H₂O₂ e metais de transição atribuem a atividade catalítica à formação do grupamento estável metal-peroxo, que pode estar parcialmente em equilíbrio com espécies radiculares. Em todos esses trabalhos há o aparecimento de um sinal em torno de 2 g (~350 mT), típico de espécies O₂.^{15,16}

Análise térmica (TG)

As curvas de análise termogravimétrica da Figura 3S (Material Suplementar) apresentam um perfil semelhante para os materiais até 300 °C. A perda de massa nessa faixa de temperatura corresponde à saída de grupos hidroxilas presentes na superfície dos materiais,

além de água adsorvida. Após essa temperatura, a nióbia pura ainda apresenta diminuição de massa provavelmente devido aos grupos hidroxilas remanescentes. As nióbias previamente tratadas com H_2O_2 não apresentam variação de massa a partir de 300 °C, possivelmente devido à substituição dos grupos hidroxilas superficiais por grupos “peroxo”,⁵ como sugerido pelas análises de XPS e EPR.

Oxidação do corante azul de metileno usando H_2O_2

Cinética de oxidação

A cinética de remoção do corante AM com as nióbias adicionando à reação o H_2O_2 como oxidante foi estudada por espectroscopia UV-visível e os resultados são mostrados na Figura 2.

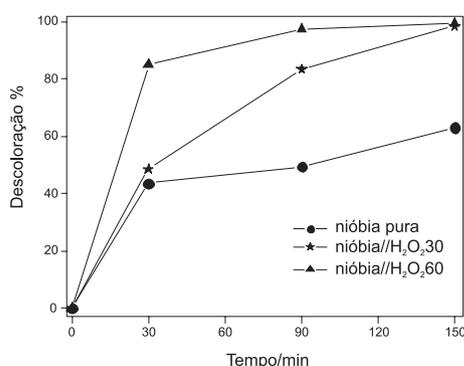


Figura 2. Cinética de oxidação do corante AM utilizando H_2O_2 como oxidante monitorada por espectroscopia UV-Visível (665 nm)

Pode-se observar uma elevada capacidade de descoloração da solução contendo o corante AM para todos os materiais. Em apenas 30 min de reação houve a quase completa descoloração da solução utilizando-se a nióbia previamente tratada com H_2O_2 por 60 min (nióbia/ H_2O_2 60). Para a reação utilizando-se a nióbia/ H_2O_2 30 obteve-se a total descoloração apenas após 150 min de reação, ao passo que a nióbia pura mostrou-se menos eficiente no processo de descoloração, apresentando cerca de 60% de remoção ao longo da reação. Esses resultados mostram que o prévio tratamento das nióbias com peróxido de hidrogênio melhora significativamente a atividade catalítica das nióbias, possivelmente devido à formação de grupos superficiais altamente oxidantes, caracterizados por XPS e EPR. Além disso, têm sido relatados na literatura que grupos “peroxo” formados com metais de transição, V^{5+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} e Nb^{5+} , são espécies doadoras de oxigênio para moléculas orgânicas em meio aquoso. Eles podem atuar como oxidantes estequiométricos ou como catalisadores na presença de agentes oxidantes, como o H_2O_2 , usados para regenerar in situ as espécies “peroxo”.¹⁷ A maior atividade para a nióbia/ H_2O_2 60 comparada com a nióbia/ H_2O_2 30 sugere a maior formação desses grupos devido ao maior tempo de tratamento.

É interessante observar ainda que esses materiais apresentaram uma diminuição progressiva da acidez com o tratamento prévio com peróxido de hidrogênio, com valores de 1,63, 1,50 e 1,43 mmol H^+ / $g_{nióbia}$ para a nióbia pura, nióbia/ H_2O_2 30 e nióbia/ H_2O_2 60, respectivamente. Esses resultados mostraram que a diminuição da acidez é acompanhada pelo aumento da atividade catalítica devido à formação dos grupos “peroxo”. A Figura 4S apresenta um esquema simplificado da modificação superficial da nióbia com o prévio tratamento com H_2O_2 , bem como o mecanismo de oxidação do corante AM.

Estudo ESI-MS

A diminuição da coloração não significa que houve a oxidação do corante, portanto, a reação também foi acompanhada por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para se obter informações sobre os possíveis intermediários e o mecanismo da reação. Os resultados para todos os materiais em diferentes tempos de reação são mostrados na Figura 3.

Os espectros de ESI-MS obtidos para solução padrão (50 mg L^{-1}) do corante AM exibiram apenas um forte sinal em $m/z = 284$ referente ao íon azul metileno. Observa-se, para a reação com a nióbia pura (Figura 3a), que a remoção do corante ocorre principalmente por adsorção, visto que apenas ocorre uma diminuição do sinal em $m/z = 284$, com a formação de sinais pouco intensos com valores $m/z = 270$ e 300. Essas razões m/z são referentes, respectivamente, a uma desmetilação e à entrada de uma hidroxila na estrutura do corante AM, indicando um início de oxidação.⁵

Empregando a nióbia/ H_2O_2 30 (Figura 3b), observam-se, após 90 min de reação, sinais pouco intensos com $m/z = 300$, 332 e 354, possivelmente devido à oxidação sucessiva da molécula orgânica. Esses resultados estão de acordo com dados apresentados por Oliveira et al.⁵ Após 150 min de reação pôde-se observar o desaparecimento do sinal do corante AM. Para esse tempo de reação, picos intensos com $m/z = 300$, 304, 316, 332, 348 e 354 são observados, atribuídos à entrada de grupos oxigenados no anel. Os sinais $m/z = 130$ e 149 são referentes à ruptura do anel devido à instabilidade provocada pelas hidroxilações na estrutura do corante AM.^{11,18}

Para a amostra nióbia/ H_2O_2 60 (Figura 3c), observa-se um perfil semelhante à nióbia/ H_2O_2 30 (Figura 3b) em 150 min de reação. Porém, o maior tempo de tratamento torna o catalisador mais ativo na oxidação do corante, sendo que em apenas 90 min de reação houve o aparecimento de picos de oxidação bastante intensos.

Esses resultados mostram que o tratamento prévio da nióbia com H_2O_2 potencializa a atividade catalítica do material, uma vez que a diminuição do sinal do corante AM ($m/z = 284$) é acentuada se comparada à nióbia pura (sem prévio tratamento com H_2O_2). É interessante observar ainda que o desaparecimento do sinal $m/z = 284$ corrobora os dados obtidos por espectroscopia UV-visível (Figura 2), com a total descoloração da solução. Entretanto, não significa que houve remoção total da matéria orgânica como evidenciado pelos demais sinais via ESI-MS. A primeira evidência de oxidação do anel do corante AM é o aparecimento do sinal $m/z = 300$, devido à entrada de oxigênio transferido da superfície do catalisador para a molécula orgânica.

Oxidação do AM com O_2 atmosférico

Cinética de oxidação

Além do uso do H_2O_2 como agente ativante, foi testada a ação das nióbias como catalisadores empregando O_2 atmosférico, uma vez que o uso de um gás oxidante pode facilitar e desonerar o processo de tratamento de poluentes em escala industrial.

A cinética de oxidação do corante AM com as nióbias com fluxo de O_2 (100 mL min^{-1}) foi estudada por espectroscopia UV-visível e os resultados são mostrados na Figura 4.

Todos os materiais (nióbia pura, nióbia/ H_2O_2 30 e nióbia/ H_2O_2 60) apresentaram mesma capacidade de remoção do corante AM nas reações da Figura 4. É interessante observar ainda que os três materiais apresentaram capacidade de descoloração da solução semelhante ao catalisador mais ativo (nióbia/ H_2O_2 60) quando se utilizou H_2O_2 como oxidante. Esses resultados sugerem a versatilidade do catalisador em ativar O_2 atmosférico, que funcionaria como regenerador das espécies superficiais oxidantes, atuando em mecanismo Mars van Krevelen.¹⁹ Um esquema (Figura 5S) simplificado do processo de ativação do O_2 pela nióbia está disponível como material suplementar.

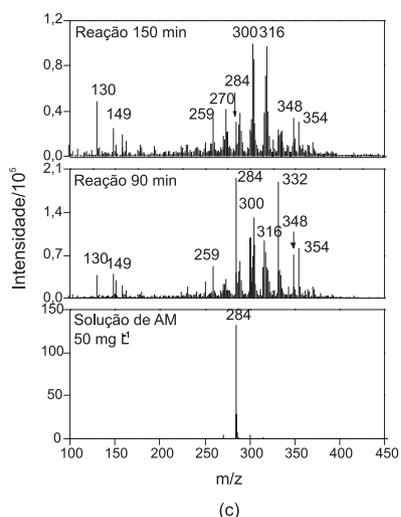
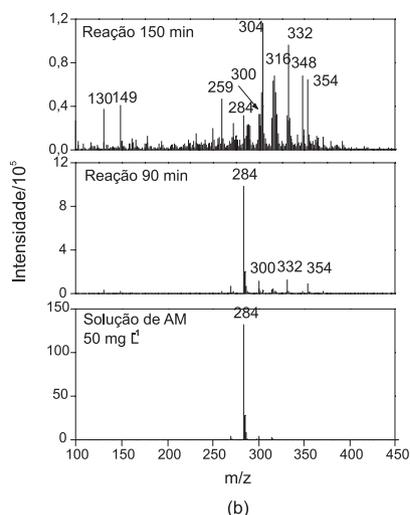
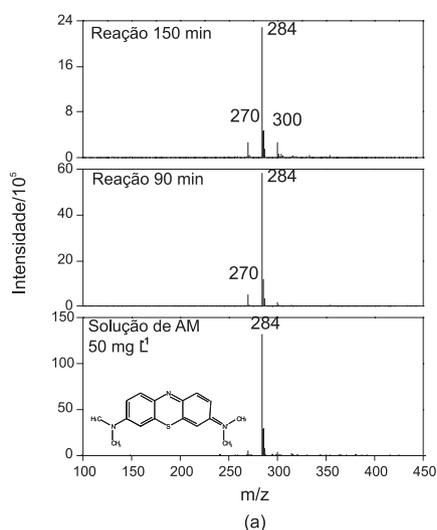


Figura 3. Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando os catalisadores nióbia pura (a), nióbia/ H_2O_2 30 (b) e nióbia/ H_2O_2 60 (c) na presença de H_2O_2 , em diferentes tempos de reação

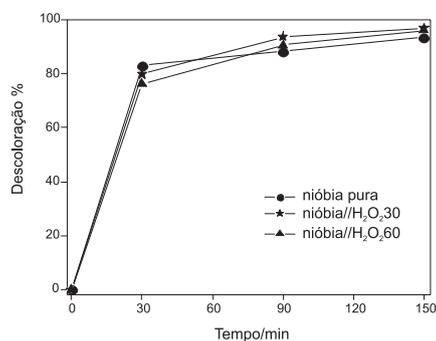


Figura 4. Cinética de oxidação do corante AM utilizando O_2 atmosférico como oxidante monitorada por espectroscopia UV-Visível (665 nm)

Novos experimentos estão sendo realizados envolvendo o uso de O_2 atmosférico a fim de otimizar as reações, já que se trata de um processo menos oneroso comparado àquele empregando H_2O_2 como agente oxidante.

Estudos por ESI-MS

Para a identificação de possíveis intermediários durante as reações com O_2 atmosférico, as amostras foram analisadas por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS). Os resultados em diferentes tempos de reação (nióbia/ H_2O_2 30) são mostrados na Figura 5. Foram realizados testes apenas para a amostra previamente tratada com H_2O_2 por 30 min (menor tempo de tratamento), uma vez que os testes de cinética (Figura 4) mostram atividades semelhantes para todos os materiais.

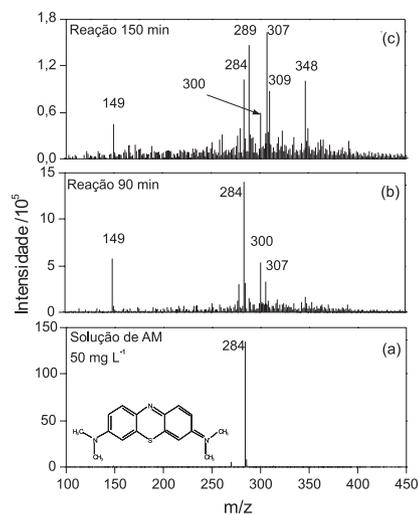


Figura 5. Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando nióbia/ H_2O_2 30 como catalisador e O_2 atmosférico como oxidante, em diferentes tempos de reação

É interessante observar que a total decoloração da solução mostrada nas análises por espectroscopia UV-visível (Figura 4) não corresponde ao desaparecimento do sinal do corante AM, como mostrado no ESI-MS da Figura 5. Após 150 min de reação (Figura 5c), diversos sinais m/z aparecem indicando a oxidação do corante orgânico. É importante ressaltar que alguns intermediários foram observados tanto na reação usando O_2 como oxidante, como nas reações adicionando H_2O_2 . Esses resultados podem esclarecer o mecanismo

envolvido no processo, sugerindo a transferência de oxigênio atômico da superfície do catalisador para a molécula orgânica.^{12,20}

CONCLUSÃO

Os catalisadores apresentaram elevada capacidade de oxidação do corante orgânico azul de metileno em presença de H₂O₂, principalmente após o tratamento prévio da nióbia com H₂O₂ por 30 e 60 min, confirmado por ESI-MS. Além disso, o uso de O₂ atmosférico como oxidante também apresentou resultados promissores na oxidação do corante AM.

Os resultados dos testes catalíticos e os dados de área BET e TG mostraram que essa elevada capacidade de oxidação dos materiais foi devida, principalmente, aos grupos altamente oxidantes gerados na superfície da nióbia e pela capacidade de regeneração desses sítios empregando os agentes oxidantes H₂O₂ e O₂ atmosférico. Análises por XPS e EPR confirmaram a geração dessas espécies superficiais que podem oxidar compostos orgânicos em água por transferência de oxigênio para o poluente orgânico.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S a 5S encontram-se no material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. Nelas são representados os difratogramas de raios X dos materiais (Figura 1S), as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para nióbia pura e nióbia/H₂O₂ 60 (Figura 2S), a análise termogravimétrica dos materiais obtidos em atmosfera de ar (Figura 3S), um esquema simplificado da modificação superficial da nióbia após tratamento com H₂O₂ e da oxidação do corante AM (Figura 4S) e um esquema simplificado do processo de ativação de O₂ e oxidação da molécula orgânica (Figura 5S).

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química, ao CNPq, à CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro e à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento do material precursor da síntese.

REFERÊNCIAS

1. El-Sharkawy, E. A.; Soliman, A. Y.; Al-Amer, K. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 498.
2. Shishkin, V. N.; Kudrik, E. V.; Makarov, S. V.; Shaposhnikov, G. P.; *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 660.
3. Riga, A.; Soutsas, K.; Ntampeglitis, K.; Karayannis, V.; Papapolymerou, G.; *Desalination* **2007**, *211*, 72.
4. Moraes, J. L.; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
5. Melero, J. A.; Calleja, G.; Martínez, F.; Molina, R.; *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 478.
6. Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Gonçalves, M.; Cereda, F.; Carvalho, K. T.; Nazzarro, M. S.; Sapag, K.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 133.
7. Petre, A. L.; Perdigón-Melón, J. A.; Gervasini, A.; Auroux, A.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 377.
8. Ziolk, M.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 47.
9. Nowak, I.; Ziolk, M.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
10. Tanabe, K.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 65.
11. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Ramalho, T. C.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Sapag, K.; Pereira, M.; *Appl. Catal., A* **2007**, *117*, 316.
12. Mandelli, D.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
13. IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, 1982, vol. 54, n. 11, p. 2201.
14. Wojcieszak, R.; Jasik, A.; Monteverdi, S.; Ziolk, M.; Bettahar, M. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 225.
15. Maurya, M. R.; Arya, A.; Adão, P.; Pessoa, J. C.; *Appl. Catal., A* **2008**, *351*, 239.
16. Kala Raj, N. K.; Ramaswamy, A.V.; Manikandan, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *227*, 37.
17. Bayot, D.; Degand, M.; Tinant, B.; Devillers, M.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1390.
18. Souza, W. F.; Guimarães, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Guarieiro, A. L. N.; Carvalho, K. T. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 145.
19. Mars, P.; van Krevelen, D. W.; *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
20. Bayot, D.; Devillers, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2610.