

CONVERSÃO QUÍMICA DE NO E CO SOBRE CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS DE COBALTO OU DE FERRO**Andreza A. Longati^a, Willian C. Ferreira^a, Cristiane M. Finzi Quintão^a, Maikel L. Maloncy^b e Marcelo S. Batista^{a,*}**^aDepartamento de Engenharia Química e Estatística, Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João Del Rei, 36420-000 Ouro Branco – MG, Brasil^bProcess and Food Technology, The Hague University of Applied Sciences, Johanna Westerdijkplein 75, 2521 En, The Hague – The Netherlands

Recebido em 15/04/2013; aceito em 14/09/2013; publicado na web em 24/10/2013

CHEMICAL CONVERSION OF NO AND CO ON CATALYSTS BASED ON COBALT OR IRON OXIDES. Cobalt or iron oxides supported or not on zeolite Hbeta were prepared and evaluated in the reduction reaction of NO by CO in presence of O₂, SO₂ or H₂O. XRD results evidenced the Hbeta structure and the formation of Co₃O₄ and Fe₂O₃. TPR-H₂ analysis showed complete reduction of cobalt oxide at lower temperatures than for iron oxide. The catalysts are quite active and the activity depends on the reaction temperature. The highest conversions rates were observed for pure iron oxide, which can be a relatively low cost catalyst for reduction of NO by CO, with high selectivity towards the N₂ formation.

Keywords: catalyst; nitrogen oxide; iron oxide.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas vem aumentando fortemente a preocupação com a poluição do ar devido às graves consequências geradas pela chuva ácida, “smog” urbano, o efeito estufa e a depleção de ozônio da atmosfera. Esses fenômenos são causados por emissões de gases poluentes e provocam danos ao meio ambiente, à saúde humana, à flora e à fauna. A preocupação com os efeitos da poluição tem levado os órgãos de controle ambiental a revisar a legislação em vigor, estipulando limites mais rigorosos para as emissões de poluentes atmosféricos.¹ Dentre as substâncias causadoras da poluição atmosférica, os óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (VOL_s) destacam-se pela abundância em que são liberados pelos exaustores industriais.² Em particular, o grupo de gases altamente reativos, que contém nitrogênio e oxigênio em proporções variadas na sua composição, recebe a denominação genérica de óxidos de nitrogênio (NO_x).³

Várias tecnologias vêm sendo propostas para redução de NO_x (95% NO e 5% NO₂) na presença de NH₃, CO, H₂ ou hidrocarbonetos, bem como a decomposição de NO.⁴ A reação de NO com CO presente na mistura gasosa poluente é bastante relevante, uma vez que ambos os reagentes são poluentes atmosféricos.⁵

Vários tipos de catalisadores têm sido estudados na tentativa de se acelerar a velocidade da reação de redução de NO a N₂ e, assim, evitar a formação de N₂O. Dentre os sólidos pesquisados podem ser citados: metais nobres, óxidos metálicos, perovskitas, metais suportados e metal/zeólitas.^{4,5} Os catalisadores que possuem na sua composição cobre, ferro e/ou cobalto destacam-se por serem mais baratos e ativos para a reação.⁶ Na redução de NO com CO sobre os óxidos de cobre, cobalto ou ferro suportados sobre a zeólita USY ou ZSM-5, o óxido de ferro, sobre ambos os suportes, mostrou-se mais ativo e seletivo a N₂.⁷ Embora a utilização da zeólita beta como suporte para o óxido de ferro seja atraente devido à sua estrutura com ampla abertura de poros, sistema de canais tridimensionais e elevada área superficial, poucos estudos são encontrados.⁸ A literatura mostra que

Fe/Hbeta apresenta maior atividade para redução de NO com NH₃ que o catalisador comercial V₂O₅/WO₃/TiO₂.⁹ Além disso, o resultado do catalisador de óxido de ferro suportado não tem sido comparado com o óxido de ferro puro, ou seja, não está claro se o óxido de ferro necessariamente precisa estar dispersos sobre o suporte. O catalisador Co-beta também se destaca devido à sua estabilidade catalítica para redução de NO com metano na ausência de SO₂.¹⁰ Entretanto, em unidades industriais, diante da complexa mistura gasosa, os catalisadores devem ser, além de ativos e seletivos na redução de NO a N₂ com CO, estáveis na presença de oxigênio, vapor de água e compostos de enxofre.

Neste artigo, procurou-se avaliar o comportamento de catalisadores à base de óxidos de ferro ou cobalto suportados em zeólita Hbeta e, também, do óxido de ferro puro, na reação de redução de NO com CO. Durante a reação procurou-se avaliar, ainda, o efeito da adição de O₂, SO₂ e H₂O, comumente presentes nas misturas gasosas poluentes em fontes fixas.

PARTE EXPERIMENTAL**Preparação dos catalisadores**

A zeólita beta comercial foi produzida pela Tricat (beta standart products B-25). A forma ácida da zeólita beta (Hbeta) utilizada como suporte foi obtida por trocas iônicas com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ na proporção de 50 mL de solução ácida para cada grama de zeólita. Foram realizadas três trocas iônicas consecutivas de 8 h cada uma, à temperatura ambiente, sob agitação magnética constante. Após cada intervalo, a suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada para remover o resíduo de HCl. Em seguida, o sólido foi secado em estufa a 110 °C por aproximadamente 1 h. Após o término das trocas iônicas, o material foi calcinado a 600 °C por 2 h (taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹).

Os catalisadores foram obtidos por impregnação incipiente, utilizando solução de sais de cobalto e de ferro sobre a zeólita Hbeta. Foram utilizados nitrato de cobalto [Co(NO₃)₂.6H₂O] e nitrato de ferro [Fe(NO₃)₃.9H₂O], devido à alta solubilidade desses sais em água e à maior disponibilidade no laboratório. A massa de sal foi

*e-mail: marcelobatista@ufsj.edu.br

calculada a corresponder a 10 % m/m de metal no catalisador. A massa necessária de nitrato de cobalto ou de ferro foi dissolvida em uma quantidade mínima de água destilada; a solução obtida era gotejada aos poucos sobre zeólita Hbeta e macerada, para se obter uma mistura homogênea. O sólido foi secado em estufa a 110 °C por 1 h e, posteriormente, submetido à calcinação a 600 °C (taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹) sob fluxo de ar durante 2 h, para a obtenção de óxidos metálicos. A amostra de óxido de ferro puro foi preparada por calcinação do nitrato de ferro III nas condições supracitadas.

Caracterização dos catalisadores

As amostras preparadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂). A formação do óxido de cobalto ou de ferro foi verificada por DRX, comparando-se as posições dos picos com difratogramas publicados na literatura.¹¹ As análises por DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Shimadzu 6000 com tubo de Cu e filtro de Ni, operado com radiação CuK α . A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° (2 θ) min⁻¹, com variação do ângulo na faixa de 10° a 80° (2 θ). As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920, em que 30 mg de amostra ou 5 mg de óxido de ferro puro foram acondicionados em um reator de quartzo tipo "U" e aquecidos a 10 °C min⁻¹ sob um fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂ até 200 °C, por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada, para então ser aquecida (10 °C min⁻¹) da temperatura ambiente (25 °C) até a temperatura de 1000 °C, sob fluxo de mistura gasosa de 5 % de H₂ em N₂ (V/V). Para o acompanhamento do consumo de hidrogênio foi utilizado um detector de condutividade térmica.

AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Nos ensaios catalíticos foi utilizado um reator tubular de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador misturado com 100 mg de carvão de silício, usado para se evitar a formação de pontos quentes. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo de 30 mL min⁻¹, contendo 0,5 % NO e 0,5 % CO com balanço em He. A reação foi realizada entre 150 °C e 600 °C, com intervalo de 50 °C. Em cada temperatura, os produtos eram analisados em duplicata utilizando-se um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N₂, CO e CO₂ foram separados a 50 °C, usando-se duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma peneira molecular 13X operadas com sistema de fluxo reverso.

Na reação em estudo, avaliou-se o efeito da adição de SO₂, O₂ ou vapor de água sobre o desempenho do catalisador de óxido de ferro. No ensaio, foram adicionados ao fluxo gasoso 16 ppm de SO₂, 0,25% (V/V) de O₂ ou 10% (V/V) de vapor de água, que eram arrastados ao reator pela mistura gasosa de alimentação. A temperatura da reação foi mantida fixa em 600 °C para os testes nessas condições.

A atividade catalítica dos catalisadores nas reações de redução de NO com CO foi avaliada em função da conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂.¹² Os cálculos da eficiência de conversão foram efetuados de acordo com as equações 1 e 2.

$$X\%(NO \rightarrow N_2) = \left[\frac{2 * (N_2)_{produzido}}{(NO)_{entra}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$X\%(CO \rightarrow CO_2) = \left[\frac{(CO)_{entra} - (CO)_{sai}}{(CO)_{entra}} \right] \times 100 \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X do suporte Hbeta e dos catalisadores FeHbeta e CoHbeta preparados com 10% m/m de metal são apresentados na Figura 1. A identificação das estruturas cristalinas foi realizada com base na comparação dos difratogramas em estudo com os dados da literatura.^{8,13,14} Os picos mais intensos que caracterizam a zeólita Hbeta estão em 2 θ = 7,4° e 22,4°. Como as análises foram realizadas na faixa de 2 θ = 10° a 80°, só foi possível identificar o pico em 2 θ = 22,4°. Ao se comparar o difratograma da zeólita Hbeta com dados descritos por Valencia¹⁴ e Malvesti et al.,¹³ é possível observar que se trata da zeólita beta cristalina e não se observa a presença de outras estruturas cristalinas. Esse pico foi observado em todas as amostras, indicando que a carga de metal no catalisador e o tratamento térmico não mudaram a estrutura cristalina do suporte Hbeta.

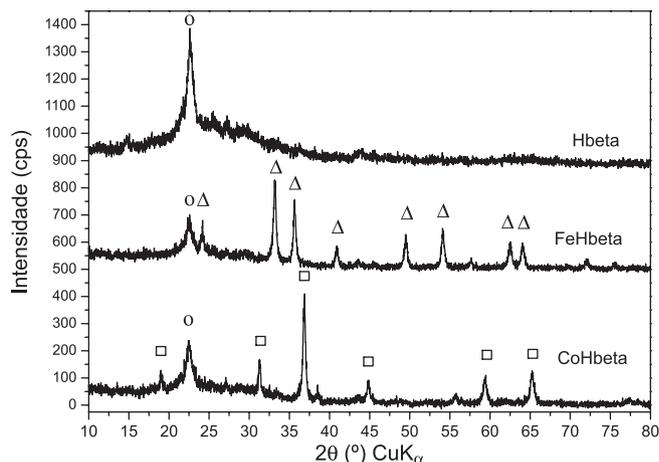


Figura 1. Difratogramas de raios X do suporte Hbeta (o) e dos catalisadores FeHbeta e CoHbeta (picos dos óxidos de ferro (Δ) e de cobalto (□))

No difratograma dos catalisadores FeHbeta e CoHbeta pode-se observar a presença de óxido de ferro ou de cobalto, formados após a calcinação das amostras. É possível observar que o pico da zeólita Hbeta (2 θ = 22,4°) diminui a sua intensidade na presença do óxido de cobalto ou de ferro.

Sabe-se que, na ausência de suporte, a decomposição de acetato de cobalto II leva à formação, principalmente, de CoO, em atmosfera de nitrogênio, ou de Co₃O₄, em ar. Já na decomposição de nitrato de cobalto II, o Co₃O₄ é o principal produto formado em atmosfera de nitrogênio ou de ar.¹⁵ No catalisador CoHbeta, os principais picos identificados, referentes ao óxido de cobalto, estão em 2 θ = 18,9°; 31,3°; 36,8°; 38,5°; 44,8°; 59,3° e 65,2°.¹¹ Esses picos confirmam a presença de Co₃O₄ (Ficha n° 80-1541 JCPDS, 1994).¹¹ Não foi observado pico em 2 θ = 42,4°, referente ao CoO (Ficha n° 78-0431 JCPDS, 1994).⁷

O difratograma do catalisador FeHbeta apresentou picos em 2 θ = 24,1°; 33,1°; 35,6°; 40,9°; 49,4°; 54,0°; 62,8° e 64,1°, que são característicos da hematita (Fe₂O₃).

Na Figura 2 são apresentados os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores FeHbeta e CoHbeta, do suporte Hbeta e, também do óxido de ferro puro (Fe₂O₃). Como se pode observar, o suporte Hbeta não apresenta picos de redução na faixa de temperatura de 25 a 1000 °C. Portanto, o consumo de hidrogênio observado para os catalisadores FeHbeta e CoHbeta refere-se à redução dos óxidos (Co₃O₄ e Fe₂O₃) presentes na superfície da Hbeta.

No perfil de RTP-H₂ do catalisador CoHbeta, observa-se um pico a 323 °C e outro a 348 °C, com um ombro em 366 °C. Esses dois estágios de redução, de acordo com dados da literatura, indicam que

a redução do Co_3O_4 ocorre em duas etapas: inicialmente, o Co_3O_4 é reduzido a CoO (pico a 323°C); na segunda etapa, ocorre a redução do CoO a Co^0 (pico a 348°C).¹⁶ O ombro observado em 366°C pode ser atribuído à redução do óxido de cobalto, interagindo mais fortemente com o suporte.¹⁴

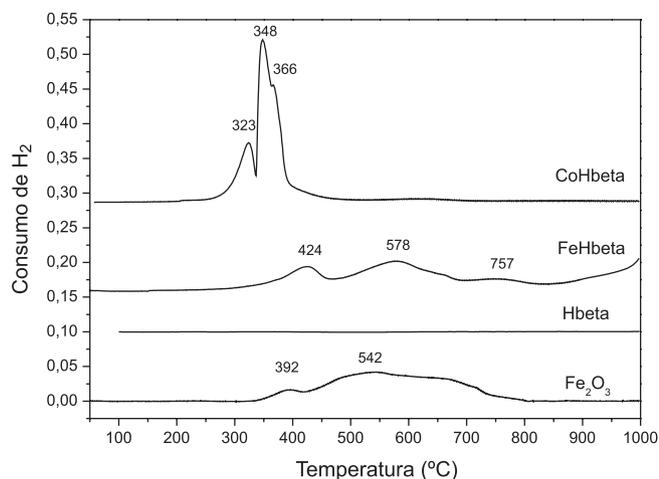


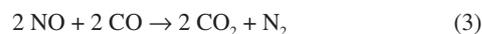
Figura 2. Perfis de RTP- H_2 dos catalisadores CoHbeta e FeHbeta e do suporte Hbeta

Para o catalisador contendo ferro, FeHbeta, o perfil de RTP- H_2 apresenta pico de redução em 424°C , atribuído à redução da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para magnetita (Fe_3O_4); os outros picos entre 450 e 850°C são atribuídos à redução do Fe_3O_4 a Fe^0 , podendo ocorrer via FeO ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$). Não pode ser descartado que na faixa de temperatura onde ocorre a redução de Fe_2O_3 pode estar ocorrendo, também, a redução simultânea de Fe^{3+} para Fe^{2+} em sítios de compensação de carga. A troca de cátions H^+ por cátions Fe^{3+} pode ocorrer durante a etapa de impregnação ou por troca iônica no estado sólido, durante a etapa de calcinação. A redução acima de 850°C foi atribuída à redução do óxido de ferro interagindo com o suporte.¹⁷ O consumo de hidrogênio não pode ser atribuído à redução de íons Fe^{2+} a Fe^0 , pois essa redução ocorre em temperaturas superiores a 1000°C .^{18,19}

Na Figura 2, o perfil de RTP- H_2 do óxido de ferro puro apresenta pico de redução em 392°C , atribuído à redução do Fe_2O_3 para Fe_3O_4 , e também uma banda entre 420 e 800°C , atribuída à redução do Fe_3O_4 a Fe^0 , podendo ocorrer via FeO ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$). Note que as temperaturas de redução do óxido de ferro puro são menores do que as observadas para o catalisador FeHbeta e não se observa redução em temperaturas acima de 800°C . Esses resultados, em analogia com os resultados do catalisador FeHbeta, mostram que a interação entre o óxido de ferro e o suporte Hbeta modifica a temperatura e o perfil de redução do óxido.^{20,21}

Comparando-se as curvas de RTP- H_2 dos catalisadores de cobalto e de ferro, observa-se que a redução completa dos íons cobalto ocorre em temperaturas menores (cerca de 100°C menores) do que a dos íons do ferro, indicando que os íons de cobalto reduzem-se mais facilmente do que os íons de ferro.

A atividade dos catalisadores foi avaliada na redução de NO a N_2 utilizando-se CO como agente redutor. Na Figura 3 são apresentadas as conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 em função da temperatura da reação sobre o catalisador à base de cobalto. Observa-se, no início da reação, o aumento da conversão de NO e de CO com o aumento da temperatura. Uma queda na conversão de NO e CO entre 400°C e 500°C pode ser atribuída à redução do Co_3O_4 com CO e à ocorrência de reações paralelas. É conhecido que a redução de NO com CO pode levar à formação de N_2 e/ou N_2O , conforme as reações representadas pelas equações (3) e (4).



Considerando que a reação representada pela equação (3) é mais interessante do ponto de vista ambiental em virtude dos inúmeros problemas que o N_2O causa ao ambiente, o catalisador usado na redução de NO com CO precisa ser seletivo à formação de N_2 .^{7,22} Considerando, ainda, que as quantidades requeridas de NO e de CO nessa reação (equação 3) são equimolares, suas conversões devem ser idênticas. Quando as curvas de NO e de CO afastam-se em valores superiores a 5% (considerando faixa de incerteza da medida), significa que a formação de N_2O também está ocorrendo no sistema, ou seja, a reação representada pela equação 4 ocorre simultaneamente à reação representada pela equação 3.

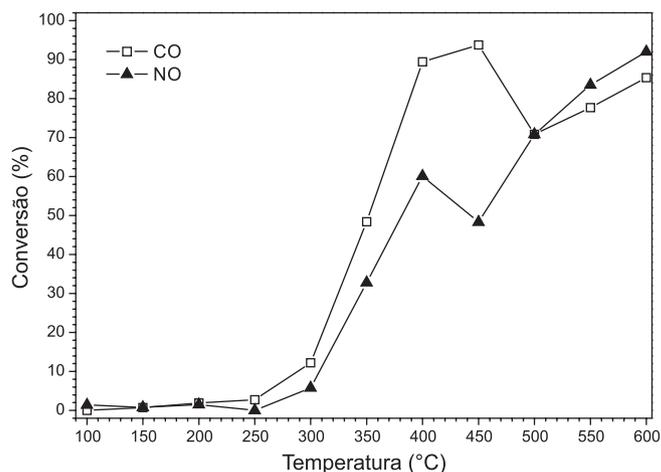


Figura 3. Conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 sobre o catalisador CoHbeta

As conversões de NO e de CO foram notoriamente diferentes, indicando que paralelamente à formação de N_2 ocorre também a formação de N_2O (Figura 3).²³ Esse comportamento foi atribuído ao fato de o CO reduzir o Co^{3+} a Co^{2+} . Dessa maneira, o sítio onde ocorre a redução de NO com CO é modificado durante a reação. Os sítios Co^{2+} são seletivos à formação de N_2 , enquanto que os sítios Co^{3+} são favoráveis à formação de N_2O .²⁴ Conforme discutido, a redução do Co_3O_4 com CO pode aumentar a quantidade de sítios Co^{2+} , consequentemente, aumentar a formação de N_2 em maiores temperaturas.

Na Figura 4, o catalisador FeHbeta apresentou um aumento das conversões de NO e de CO com o aumento da temperatura, atingindo um máximo de 90% de conversão à temperatura de 600°C . Esse catalisador apresentou, também, conversões de NO e CO muito similares, em cada temperatura, o que indica alta seletividade a N_2 e o favorecimento da reação representada na equação 3.

A atividade do catalisador FeHbeta na redução do NO com CO foi comparada com a do óxido de ferro puro (não suportado), contendo teor de ferro equivalente. Os resultados mostraram (Figura 4) que os catalisadores apresentam conversões de NO e de CO semelhantes, em cada temperatura, confirmando a alta seletividade a formação de N_2 . Na temperatura de 600°C observa-se pequena diferença entre as conversões de NO e CO sobre ambos os catalisadores. No entanto, esperava-se que no catalisador FeHbeta o óxido de ferro estivesse mais disperso no suporte e apresentasse maior conversão. Ao contrário do esperado, o óxido de ferro puro apresentou maiores conversões que o catalisador FeHbeta, principalmente, entre 350°C e 550°C . Este resultado indica que o óxido de ferro puro pode ser utilizado sem o suporte na redução de NO com CO e que a alta seletividade à formação de N_2 será mantida.

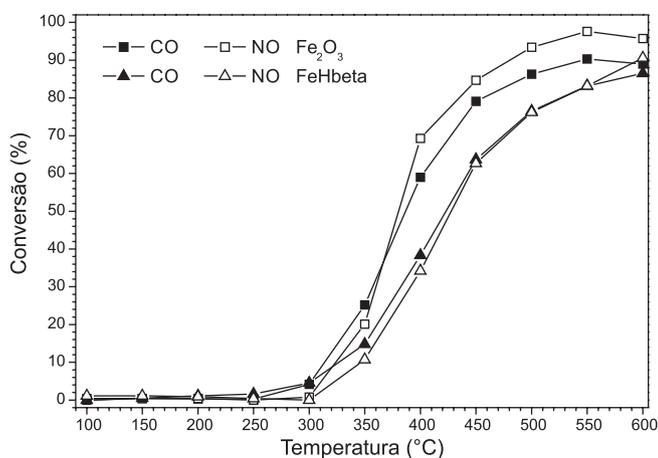


Figura 4. Comparação entre FeHbeta e Fe_2O_3 puro na redução de NO a N_2 e oxidação de CO a CO_2

A Figura 5 apresenta os perfis de conversão para o óxido de ferro na presença dos interferentes: O_2 , SO_2 e H_2O . Analisando-se a Figura 5, é possível observar que inicialmente o catalisador apresenta cerca de 90% de conversão de NO a N_2 e CO a CO_2 . Observa-se ainda, que, com a adição de oxigênio, a conversão de NO é reduzida para 15% e a conversão de CO é praticamente mantida, sugerindo a ocorrência da reação $CO + O_2$, ou seja, a presença de O_2 favorece a reação de oxidação do CO e apenas parte do CO reage com o NO. Com a remoção de O_2 , a redução do NO com CO volta a ser favorecida e os níveis de conversão de NO são restabelecidos, retornando aos patamares iniciais em torno de 90%. A adição de 16 ppm de SO_2 causa pequena redução na conversão de NO e, após a remoção de SO_2 , a conversão parece ser restabelecida. Essa desativação reversível foi, também, observada por outros autores que estudaram o efeito da adição de SO_2 (78 ppm) na conversão de NO.¹⁰ Embora a concentração de SO_2 utilizada na Figura 5 seja muito conservadora e pouco representativa de emissões gasosas tanto de fontes fixas quanto de fontes móveis, os resultados mostram a sensibilidade dos catalisadores à presença de compostos de enxofre. Por outro lado, na presença de vapor de água, as conversões de NO e CO reduzem acentuadamente e não ultrapassam os 20% após a remoção do vapor.

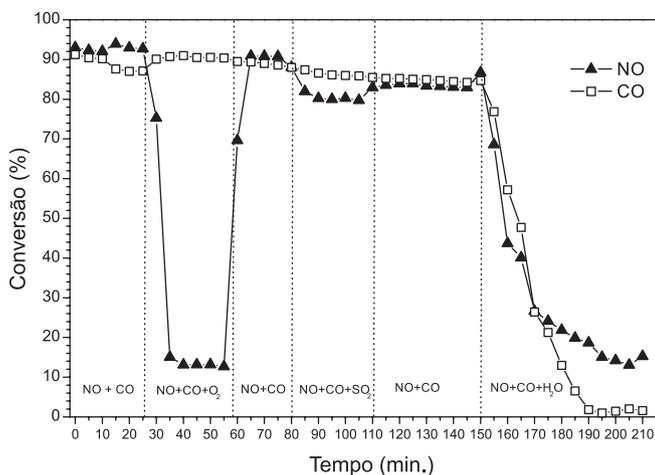


Figura 5. Conversão de NO e CO sobre óxido de ferro na presença de O_2 , SO_2 e H_2O

CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, nas condições utilizadas,

pode-se concluir que os catalisadores preparados pelo método de impregnação incipiente e calcinados levaram à formação de óxido de cobalto (Co_3O_4) e óxido de ferro (Fe_2O_3), conforme observado por difratometria de raios X. Por DRX foi possível confirmar, também, que a carga de metal no catalisador e o tratamento térmico não mudaram a estrutura do suporte Hbeta.

As análises de RTP- H_2 mostraram que o consumo de hidrogênio observado para os catalisadores FeHbeta e CoHbeta refere-se a redução dos óxidos (Co_3O_4 e Fe_2O_3) presentes na superfície da Hbeta. A redução completa do óxido de cobalto ocorre em temperaturas menores do que a do óxido de ferro, indicando que os íons de cobalto reduzem-se mais facilmente do que os íons de ferro. O perfil e as maiores temperaturas de redução observada na RTP- H_2 do catalisador FeHbeta, comparado com os resultados do óxido de ferro puro, evidenciaram a interação desse óxido com o suporte Hbeta.

Os resultados dos testes catalíticos de redução do NO com CO mostraram que os catalisadores CoHbeta e FeHbeta são bastante ativos e que a atividade depende da temperatura de reação. O catalisador CoHbeta apresentou diferentes conversões de NO e de CO, indicando que paralelamente à formação de N_2 ocorre também a formação de N_2O . O catalisador FeHbeta apresentou conversões de NO e CO muito similares, em cada temperatura, indicando alta seletividade a N_2 . Foi observado que o óxido de ferro puro apresenta, entre 350 °C e 550 °C, maiores conversões do que o catalisador FeHbeta. Este resultado sugere que o óxido de ferro puro pode ser um catalisador de baixo custo para redução de NO com CO, com alta seletividade à formação de N_2 . No entanto, a presença de O_2 e SO_2 parece afetar reversivelmente a conversão de NO e o vapor de água desativa acentuadamente o catalisador.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do projeto CAPES/BRANETEC 009/2012.

REFERÊNCIAS

1. Sierra-Pereira, C. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2012.
2. Lima, K. C.; Batista, M. S.; Wallau, M.; Sanches, E. A.; Mascarenhas, Y. P.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *90*, 441.
3. Batista, M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
4. Parvulescu, V. I.; Grange, P.; Elmon, B.; *Catal. Today* **1998**, *46*, 233.
5. Castillo, S.; Pineda, M. M.; Gómez, R.; *Catal. Commun.* **2001**, *2*, 295.
6. Conte, C. H.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
7. Silva, E. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2007.
8. IZA – International Zeolite Association - Structures Databases. <http://www.iza-structure.org/databases>, acessada em Outubro 2013.
9. Balle, P.; Geiger, B.; Kureti, S.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *85*, 109.
10. Chen, S.; Yan, X.; Wang, Y.; Chen, J.; Pan, D.; Ma, J.; Li, R.; *Catal. Today* **2011**, *175*, 12.
11. JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *International Center of Diffraction Data*, Pennsylvania, USA, 1994.
12. Zhang, J.; Fan, W.; Liu, Y.; Li, R.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *76*, 174.
13. Malvesti, A. L.; Mignoni, M. L.; Schere, R. P.; Penha, F. G.; Perguer, S. B. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1491.
14. Valencia, S. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Politécnica de Valencia, Espanha, 1997.
15. Zhang, L.; Dong, L.; Yu, W.; Liu, L.; Deng, Y.; Liu, B.; Wan, H.; Gao, F.; Sun, K.; Dong, L.; *J Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 464.

16. Tiernan, M. J.; Barnes, P. A.; Parkers, G. M. B.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 220.
17. Lei, Z.; Bai, S.; Dang, L.; Xia, H.; Xu, Q.; Cao, Y.; An, L.; Zhao, M.; Lo, A.-Y.; Liu, S.-B.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 306.
18. Lobree, L. J.; Hwang, I.; Reimer, J. A.; Bell, A. T.; *J. Catal.* **1999**, *186*, 242.
19. Feng, X.; Hall, W. K.; *J. Catal.* **1997**, *166*, 368.
20. Li, M.; Wu, X.; Cao, Y.; Liu, S.; Weng, D.; Ran, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *408*, 157
21. Sierra-Pereira, C. A.; Silva-Neto, A. V.; Urquieta-González, E. A.; *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise-5º Congresso de Catálise do MERCOSUL*, Armação de Búzios, Brasil, 2009.
22. Mendes, M. H.; Bellido, J. A.; Batista, M. S.; Resumos do *16º Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão, Brasil, 2011.
23. Simonot, L.; Garin, F. O.; Maire, G.; *Appl. Catal. B: Environ.* **1997**, *11*, 181.
24. Liotta, L. F.; Pantaleo, G.; Di Carlo, G.; Marci, G.; Deganello, G.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, *52*, 1.