

Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliação por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX

R. F. Leonel¹, R. B. G. Valt², L. Godoi¹, M. J. J. S. Ponte³, H. A. Ponte⁴

Resumo: O processo de remediação eletrocinética, através da aplicação de potencial elétrico e diferentes eletrólitos, visa a mobilização e remoção de metais aderidos em catalisadores desativados de craqueamento catalítico (FCC). Neste trabalho, são estudados catalisadores desativados de FCC após o processo de remediação com soluções de citrato de sódio, ácido sulfúrico ou ácido cítrico como eletrólitos. Foram utilizadas as técnicas de DRX, FRX, RMN e RPE de forma a avaliar as alterações resultantes. Os resultados indicaram que a remediação eletrocinética tende a reorganizar a estrutura interna do catalisador, recuperando parte da cristalinidade e removendo um percentual dos contaminantes.

Palavras-chave: catalisador desativado, eletrorremediação, craqueamento catalítico

Abstract: The electrokinetic remediation process, through the application of electric potential and different electrolytes, aimed at mobilizing and removing contaminant metals in spent catalytic cracking catalysts. In this study, FCC spent catalysts were studied after the remediation process with three different electrolytes (solutions of sodium citrate, sulfuric acid or citric acid). The techniques of XRD, XRF, NMR and EPR were used in order to evaluate the changes. The results indicated that the electrokinetic remediation tends to reorganize the internal structure of the catalyst, recovering part of the crystallinity and removing a percentage of the contaminants.

Keywords: spent catalyst, electroremediation, catalytic cracking

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,

² Pesquisadora visitante PRH-24,

³ Departamento de Engenharia Mecânica,

⁴ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81530-900, Curitiba, Paraná.

INTRODUÇÃO

Nas refinarias de petróleo, o processo FCC (Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado) permite otimizar as reações de conversão de hidrocarbonetos. A utilização de catalisadores feitos sob medida para as unidades industriais aumenta o rendimento das frações de gasolina e de gases liquefeitos de petróleo (GLP) a partir das cargas processadas – essencialmente óleos pesados e resíduos da destilação a vácuo [1].

Os catalisadores são sólidos ácidos que aceleram a conversão de moléculas grandes em moléculas de tamanho menor, apropriadas para compor a gasolina. A acidez em sólidos é extremamente interessante frente à catálise com líquidos ácidos, pois caracteriza um catalisador heterogêneo, que é facilmente separado dos produtos, não apresenta problemas de corrosão, é menos tóxico, tem alta seletividade, longa vida e possibilidade de regeneração [2].

A composição dos catalisadores de FCC é de uma matriz inerte (usualmente caulim), uma matriz ativa (alumina), um ligante (sílica ou sílica-alumina) e uma zeólita Y. Esse catalisador multicomponente tem sido continuamente estudado e modificado para aumentar sua atividade e estabilidade termo-química face às condições degradantes da operação da unidade FCC [3].

Alguns elementos metálicos, tais como V, Ni, Fe, Na e Ca, estão presentes no petróleo e são contaminantes desativadores do catalisador, seja pelo envenenamento ou pelo bloqueio dos sítios ácidos [4].

Na regeneração, como etapa do ciclo FCC, injeta-se ar para a queima dos depósitos de coque no catalisador. As altas temperaturas atingidas durante a regeneração e a presença de vapor d'água são fatores críticos para a estabilidade do catalisador, contribuindo para a desativação de uma fração desse material, sendo necessária sua renovação parcial a intervalos regulares. Como resultado, as frações do catalisador que participam nas reações de craqueamento tem uma distribuição de idade, compostas por catalisador novo (baixa concentração de metais e elevada atividade) e catalisador mais antigo (mais alta concentração de metais e menor atividade).

Dados recentes atestam a utilização global de 627 kt anuais de catalisadores de FCC [5]. Todo esse montante, em determinado momento, torna-se um resíduo, frequentemente classificado como perigoso, por conta do teor de metais potencialmente carcinogênicos e de sua inflamabilidade. Isso acarreta um passivo ambiental para as refinarias que devem dar uma destinação adequada aos catalisadores exauridos. A destinação depende da composição final do catalisador, que pode ser reaproveitado em cimenteiras, com algumas restrições, ou segue para aterros industriais controlados implicando em evidentes perdas econômicas [2].

Diferentes pesquisas visam valorizar esse resíduo (catalisador desativado de FCC), como exemplos podem ser citados: a utilização como material pozolânico em misturas cimentícias, com possíveis ganhos em resistência mecânica [6]; na composição de geopolímeros com fins estruturais [7] e como catalisadores no processo de ozonização para tratamento de águas petroquímicas residuais [8]. Nesse contexto, o processo de remediação eletrocinética também vem sendo estudado como forma de possibilitar a reutilização do catalisador no próprio processo FCC.

A remediação eletrocinética é um tratamento alternativo para materiais contaminados com espécies iônicas que possam ser mobilizadas através da condução elétrica. Aplica-se um gradiente de potencial elétrico da ordem de alguns volts por centímetro entre dois eletrodos e o material a ser tratado entre eles. A variação de alguns parâmetros na remediação eletrocinética, como tipo de solução, pH, vazão do eletrólito e corrente, permite otimizar a retirada dos contaminantes [9].

Entretanto, faz-se necessária uma melhor compreensão da forma como a remediação atua na estrutura do catalisador, e para isso serão avaliadas as técnicas abaixo citadas:

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Essa técnica tem sido utilizada na caracterização de sólidos que contenham, em quantidade suficiente, núcleos com momento magnético não nulo. No caso dos catalisadores estudados, os elementos silício e alumínio se enquadram nessa categoria [10].

A utilização de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al traz informações estruturais que podem ser relacionadas à acidez e à atividade catalítica. No caso da RMN de ^{29}Si , é possível distinguir a ocorrência de átomos de silício ligados a 0, 1, 2, 3 ou 4 alumínio na sua vizinhança e assim inferir o grau de isolamento dos átomos de alumínio. A presença de sílica e alumina nos diversos componentes do catalisador além da zeólita (como a matriz, ligantes e aditivos) afeta o desvio químico obtido por RMN, alargando e interferindo nos picos característicos. Entretanto, a realização em modo de alta resolução permite a obtenção de informações qualitativas; e a sílica amorfa (não zeolítica) pode ser identificada em desvios mais elevados [11].

No caso da RMN de ^{27}Al , o desvio químico depende da coordenação desse elemento, o que permite distinguir entre alumínio na rede zeolítica com coordenação tetraédrica, e as espécies extra-rede de alumínio (EFAI – *extra-framework aluminum*). Possíveis ambientes para o alumínio reportados na literatura são as coordenações 4 e 6 em aluminossilicatos amorfos, e alumínio pentacoordenado atribuído a ambientes de baixa simetria ou de defeitos superficiais [12]. Como a presença de alumínio é determinante para a acidez do catalisador, seja pela acidez de Brønsted ou de Lewis, sua identificação é bastante pertinente.

Ocelli *et al.* [13] demonstrou que o espectro de RMN de um catalisador de FCC novo pode ser considerado como a sobreposição dos espectros de seus principais componentes (zeólita Y, caulim e aluminossilicatos). Após a desativação ocorre expressiva desaluminização acompanhada por uma alteração nos espectros de RMN.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Esta técnica permite inferir o estado de oxidação dos metais contaminantes no catalisador. O paramagnetismo é o fenômeno de emparelhamento de spins na presença de um campo magnético obtido a partir de uma fonte de radiação monocromática. A condição básica para que haja a formação do sinal em RPE é a presença de amostra com spins desemparelhados, como é o caso dos íons dos metais de transição níquel, vanádio e ferro.

Sinais paramagnéticos também são observados em amostras cerâmicas, quando estas apresentam defeitos pontuais ou imperfeições na rede cristalina, que podem ser considerados como “buracos de elétrons”, gerando sinais de elétrons desemparelhados semelhantes aos metais de transição.

A análise semiquantitativa dos teores de Ni e V pode ser obtida por fluorescência de raios X, porém a determinação dos estados de oxidação específicos $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ e $\text{Ni}^0/\text{Ni}^+/\text{Ni}^{+2}$ necessita de um método mais sensível, como a ressonância paramagnética eletrônica. Essa técnica apresenta sensibilidade mesmo a baixas concentrações (alguns milhares de ppm) e é possível distinguir entre as espécies V^{+4} , Ni^0 e Ni^{+1} que são ativas em RPE, enquanto V^{+5} e Ni^{+2} são ditas silenciosas ou não ativas em RPE [14].

O ambiente de coordenação, o estado de oxidação e a força ligante interferem no sinal paramagnético, que vem sendo utilizado na determinação de metais de transição impregnados ou trocados ionicamente em zeólitas [15].

Deste modo, este artigo tem por objetivo analisar o efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado através das técnicas de RMN e EPR, além de DRX e FRX.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Preparação dos catalisadores desativados – Remediação Eletrocinética

Neste trabalho foram estudados catalisadores desativados de petróleo oriundos do processo de craqueamento catalítico. Estes foram tratados química e eletricamente através da aplicação de potencial elétrico em meio aquoso ácido (solução de ácido sulfúrico 1 mol/L ou ácido cítrico 1 mol/L) e meio aquoso alcalino (solução de citrato de sódio 1 mol/L) pela técnica de remediação eletrocinética, descrita em detalhes no artigo de Valt *et al.* [16].

Caracterização

As análises de Difração de Raios X nas amostras em pó foram realizadas em um difratômetro Shimadzu operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação utilizada provém de lâmpada de CuK (λ

=1,5418 Å), o passo foi de 0,02 graus e a velocidade de escaneamento de 2°/min. Através dos padrões de difração de raios-X característicos dos sólidos cristalinos é possível identificar a zeólita e detectar a existência de outras formas cristalinas, ou de material amorfo.

O parâmetro de rede a_0 foi calculado a partir das posições dos picos correspondentes aos índices de Miller 533, 642 e 555 utilizando a Lei de Bragg. A porcentagem de cristalinidade foi calculada em relação à amostra de catalisador virgem, através da comparação das intensidades dos índices de Miller recomendados pela ASTM D 3906-80 (planos 331, 333, 440, 533, 648, 660, 555, 664). A razão Si/Al da rede foi obtida através das fórmulas propostas por Flanigen e Breck:

$$NAI = 115,2 (a_0 - 24,191)$$

$$(Si/Al)_{rede} = (192 - NAI)/NAI$$

onde 192 corresponde ao número total de elementos T na célula unitária da Zeólita Y [10].

A composição química das amostras, bem como a presença de contaminantes, foi aferida por Fluorescência de Raios-X, com equipamento Philips PW 2400. As amostras moídas foram adicionadas de aglomerante e prensadas. Foi realizada a leitura da

radiação fluorescente emitida após excitação com radiação eletromagnética de alta frequência.

Os ensaios de Ressonância Magnética Nuclear com rotação da amostra em torno do ângulo mágico (RMN-MAS) foram realizados em equipamento Bruker Avance 400 MHz com rotor cilíndrico de zircônia de 4 mm para amostras sólidas, frequência de giro de 5 kHz, janela de aquisição de 52,08 kHz e 512 scans acumulados.

As análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizadas a temperatura ambiente, com as amostras firmemente acomodadas em tubos de quartzo. Foi usado um espectrofotômetro Bruker EMX operado em frequência de 9,867 GHz, com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 10 G e potência de micro-ondas de 7,058.10⁻⁴ W. Os espectros tiveram sua linha de base ajustadas pelo método Savitzky-Golay no software Origin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma do catalisador desativado, adicionado de 10% em massa de padrão de silício metálico, é apresentado na figura I. Em destaque encontram-se os planos cristalográficos identificados na amostra: Y – zeólita Y e A – alumina, além de Si – padrão.

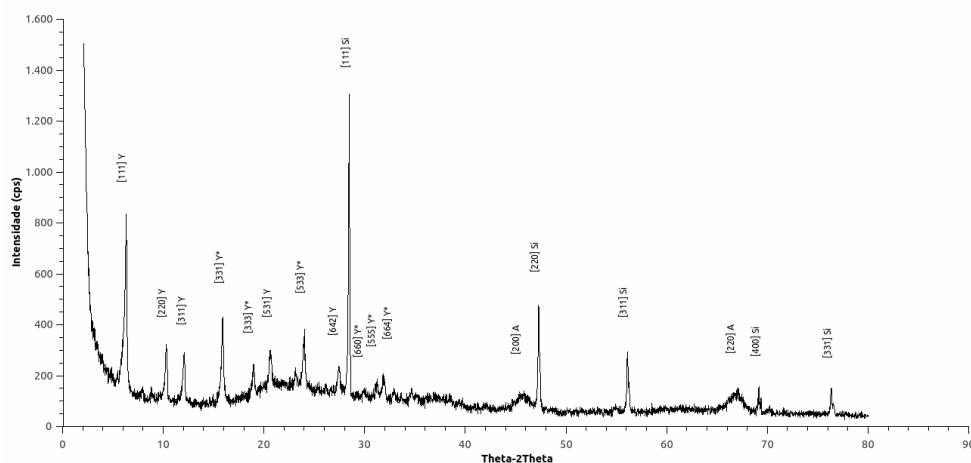


Figura 1 – Difratograma do catalisador desativado. [hkl] planos cristalográficos indexados; Y – zeólita Y, A – alumina, Si – padrão de silício.

* indicam os planos contabilizados no cálculo da cristalinidade

O difratograma confirma a presença de diferentes fases cristalinas na composição do catalisador de FCC. Estão presentes picos referentes à zeólita Y, que é o principal elemento ativo e responsável pela acidez do catalisador, e alumina compondo a matriz ativa, presente na fase que possui alta área superficial e cristalitos pequenos responsáveis pelos picos mais largos no difratograma. A matriz inerte do catalisador, que atua como suporte físico, conferindo resistência mecânica, não é identificada no espectro, possivelmente por se tratar de aluminossilicatos amorfos, relacionados com o leve afastamento da linha de base.

Os difratogramas das amostras após o tratamento de remediação eletrocínica (não mostrados) ainda apresentam os principais picos cristalográficos, sendo observadas apenas pequenas variações de intensidade. No caso da amostra remediada com citrato de sódio, os picos cristalográficos foram menos intensos, o que pode ser atribuído à interferência de algum eletrólito residual, resultando em baixa cristalinidade, como será apresentado na tabela 1. Esta tabela também traz a caracterização estrutural dos materiais estudados: a razão global Si/Al e a presença de óxidos de metais contaminantes determinadas por FRX; o parâmetro de rede a_0 e a razão Si/Al da rede obtidos por DRX.

Tabela 1 – Caracterização química das amostras

	Si/Al global	a_0 (nm)	Si/Al rede	% Cristalinidade	% Fe ₂ O ₃	% V ₂ O ₅	% NiO
Novo	1,51	24,71	2,21	100	-	-	-
Des	1,11	24,31	12,44	26,40	0,9	0,3	0,4
RemH	1,23	24,49	4,54	38,25	0,607	0,198	0,328
RemAc	1,14	24,51	4,17	33,27	0,71	0,172	0,271
RemCi	1,13	24,36	9,04	5,12	0,657	0,298	0,326

A comparação entre o catalisador virgem e o catalisador desativado mostra como a operação FCC degrada esse material. São observadas perda acentuada na cristalinidade e leve contração no parâmetro de rede, devido à perda de alumínio na estrutura zeolítica, confirmado pela maior relação Si/Al da rede obtida após a desativação. A remediação eletrocínica tende a reorganizar a estrutura interna do catalisador, recuperando parte da cristalinidade e diminuindo a razão Si/Al da rede, especialmente nas remediações ácidas. A remediação também diminui os contaminantes presentes no catalisador, confirmado pelas menores porcentagens dos óxidos de ferro, vanádio e níquel.

Na figura II.a é apresentado o espectro de RMN de ²⁹Si do catalisador virgem onde podem ser identificados os picos do Si zeolítico (tetraedros conectados entre si por átomos de oxigênio – TO4) em -105,5; -100 e -95,1 ppm referentes às coordenações [4Si, 0Al]; [3Si, 1Al] e [2Si, 2Al] respectivamente e possivelmente em -110,5 ppm o pico referente à sílica amorfa. No entanto pode ocorrer

sobreposição dos picos mascarando outros ambientes do silício presentes na matriz do catalisador. Conforme reportado na literatura, há presença de sinais alargados e assimétricos na região espectral entre -90 e -110 ppm referentes a aluminossilicatos (caulim) cuja contribuição não pode ser determinada exatamente [17].

Para o espectro de RMN de ²⁷Al do catalisador virgem (figura II.b) tem-se um espectro bem resolvido de material cristalino; em evidência o sinal de Al tetraedral em 56,4 ppm proveniente principalmente do Al zeolítico e em 4,3 ppm o sinal de Al em coordenação octaédrica da matriz ou de espécies extra rede. As chamadas bandas laterais (spinning sidebands) ou sinais satélites são geradas pela alta frequência de giro (5000 Hz) aplicadas às amostras e portanto não são contabilizadas na identificação das espécies presentes.

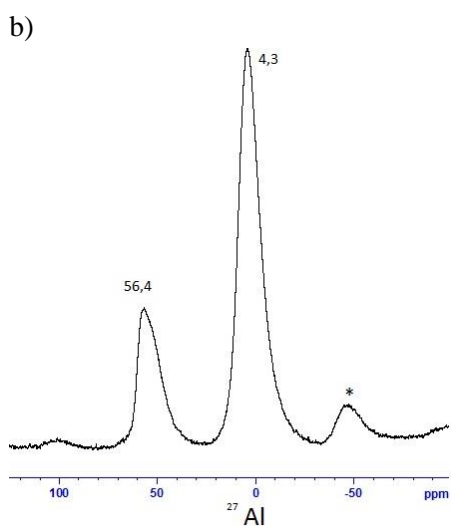
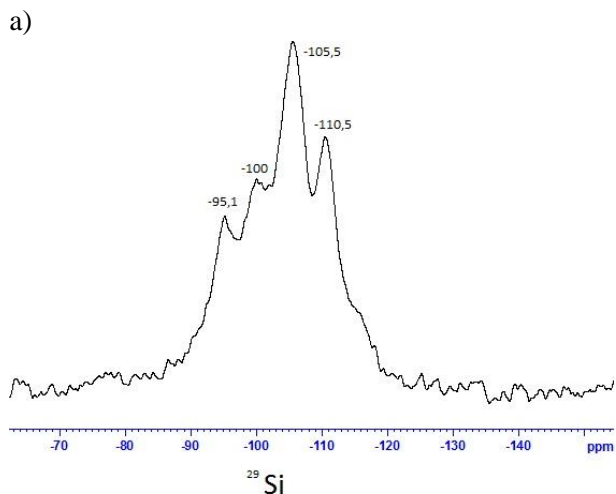


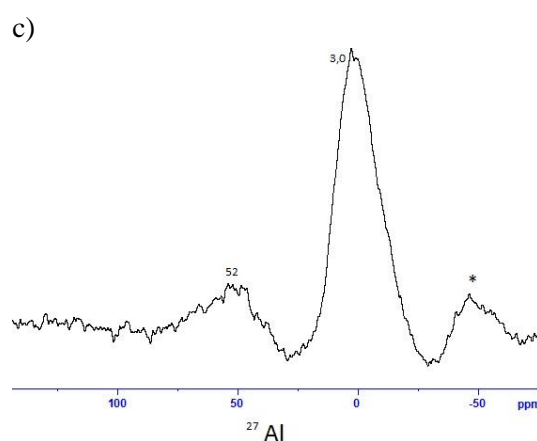
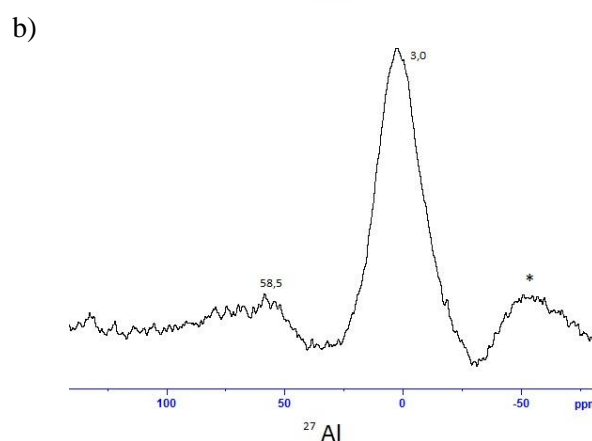
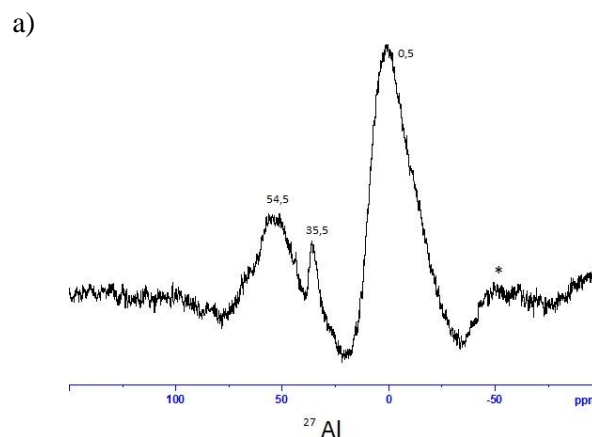
Figura 2 – Espectros de ^{29}Si (a) e ^{27}Al (b) RMN MAS do catalisador virgem.

* indicam bandas laterais (*spinning sidebands*)

Os espectros de RMN de ^{29}Si dos catalisadores desativados e remediados (não mostrados) foram marcados por um pico intenso em -111,5 ppm atribuído ao Si zeolítico (4Si, 0Al) e não foram notados picos referentes a ligação entre tetraedros de Si e Al, reflexo da extensa desaluminização ocorrida durante a operação na unidade FCC. Ainda assim a cristalinidade foi mantida, e o alumínio continuou presente, porém como espécie extra rede.

Após a desativação do catalisador os espectros de ^{27}Al RMN MAS, na figura III, apresentam picos mais alargados, provenientes de um ambiente químico mais complexo, resultado da operação FCC, com alta temperatura e presença de contaminantes. A desaluminização da zeólita, confirmada nos espectros de Si do catalisador desativado, contribui para a

geração de espécies extra rede de alumínio com diferentes coordenações. Além disso, as transformações da matriz, como a perda de cristalinidade dos aluminossilicatos, afetam a distribuição das espécies de alumínio, conforme citado por Occelli [17].



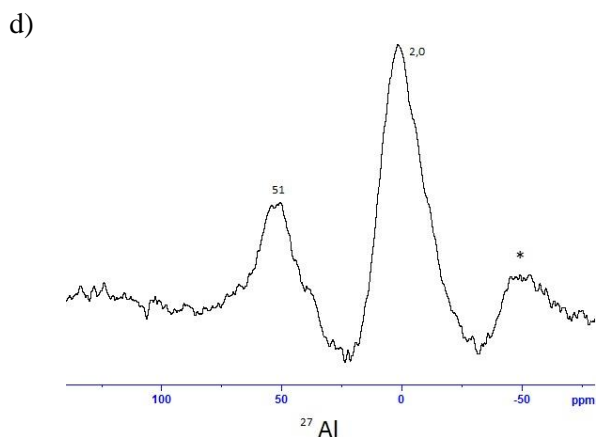


Figura 3 – Espectros de ^{27}Al RMN MAS dos catalisadores a) desativado; b) remediado com ácido sulfúrico; c) remediado com ácido cítrico; d) remediado com citrato de sódio.

* indicam bandas laterais (*spinning sidebands*)

Na figura 3a, notam-se os sinais referentes às coordenações tetraédrica e octaédrica do alumínio em 54,5 e 0,5 ppm respectivamente, como no material de partida, porém um sinal em 35,5 ppm mostra a presença de espécies de alumínio pentacoordenado, típico de um ambiente químico altamente distorcido. Essa espécie não é observada após a remediação, sugerindo uma reorganização estrutural das espécies de alumínio.

Nota-se também que as remediações ácidas resultam em menores intensidades nos sinais de alumínio nas posições tetraédricas, na faixa de 54 a 58 ppm, principalmente após a remediação com ácido sulfúrico, reflexo de uma lixiviação seletiva dessas espécies. Dados da literatura [11] reportam a possibilidade de interconversão entre espécies tetraedrais e octaedrais da rede da zeólita e da matriz do catalisador após adsorção de certas moléculas.

Os resultados de RMN estão condizentes com a literatura, conforme já relatado por Occelli et al. [13], onde o espectro de Si de catalisador desativado apresentou apenas um pico de ressonância atribuído aos átomos de silício isolados, enquanto o espectro de RMN de Al mostrou um aumento nas espécies fora da rede, já que a zeólita foi desaluminizada.

Através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram gerados os espectros de diferentes amostras de catalisador, apresentados na figura IV. Na

amostra de catalisador virgem, figura IV.a, observaram-se sinais de caulinita, presente na matriz, íons de ferro e íons de manganês, possivelmente encontrados como substituintes na estrutura dos aluminossilicatos da matriz.

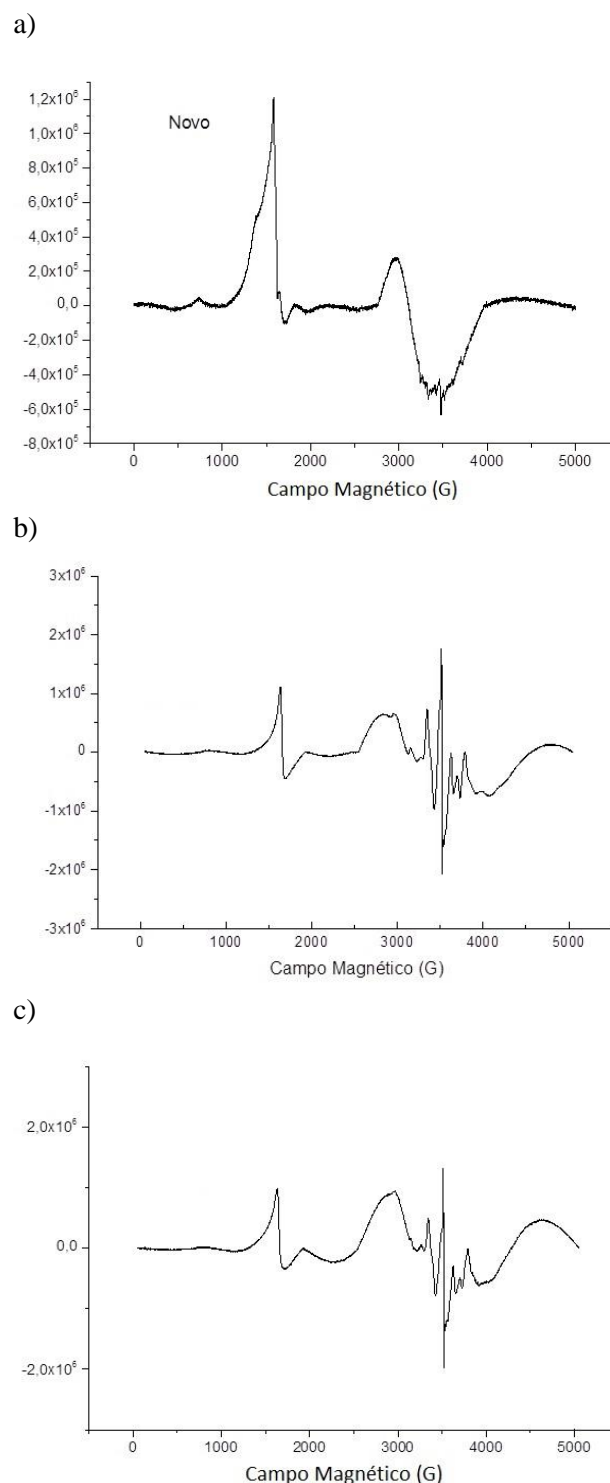


Figura 4 – Espectro de RPE para catalisador a) virgem; b) desativado; c) remediado com ácido sulfúrico

Os sinais da caulinita foram observados em 600 G (fator $g = 9,0$) e 1600 G (fator $g = 4,3$), devidos às impurezas de íons de ferro trivalentes em domínios diluídos em estruturas rômicas derivadas de simetrias tetraédrica ou octaédrica. A linha larga em 3400 G ($g = 2,1$) é consequência da presença de íons de ferro trivalentes em domínios concentrados, possivelmente óxidos de ferro. São vistos também em $g = 2$, sinais estreitos de danos de radiação com formação de buracos de elétrons, comuns em caulinitas. Esses buracos estão em ligações entre Si...O e Al...O. Em torno de 3500 G aparecem 6 picos referentes à estrutura hiperfina do íon Mn^{2+} [18].

Após o uso e regeneração na refinaria, conforme figura IV.b, o espectro de um catalisador desativado ainda apresenta os sinais de Fe^{3+} em domínios diluídos, mas com menores intensidades. Na região de domínios concentrados os íons de ferro trivalente continuam, talvez com maior intensidade. Verifica-se agora o conjunto de linhas de RPE típicas de V^{4+} , com momento magnético nuclear, $I = 7/2$, dando oito linhas paralelas e oito linhas perpendiculares no espectro de RPE. Esses íons V^{4+} estão, muito provavelmente, como o oxidação vanadilo - VO^{2+} . Assim a utilização do catalisador na unidade FCC, fez com que o mesmo fosse impurificado com íons de vanadilo. Como o vanádio pentavalente é silencioso para a espectroscopia de RPE, nada se pode dizer sobre a presença desse cátion por essa análise.

Após o tratamento eletroquímico houve um abrandamento das linhas do vanádio, que pode ter sido convertido a V^{5+} (não ativo para RPE) ou pode ter sido removido durante o tratamento. No tratamento com ácido sulfúrico, espectro da figura IV.c, o sinal de RPE dos íons VO^{2+} diminuiu de intensidade, corroborando os resultados obtidos por FRX que indicaram a remoção de 33% do vanádio existente inicialmente.

O íon vanadilo (VO^{2+}) tem um elétron desemparelhado fora das camadas eletrônicas

fechadas, adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre argônio. O íon V^{4+} é paramagnético, como outros metais de transição, e em complexos apresenta simetria C_{4v} , formando ligações coplanares entre seu íon e quatro oxigênios como ligantes equatoriais e o oxigênio do íon em coordenação axial acima do vanádio [18].

CONCLUSÕES

A utilização de técnicas de ressonância permitiu obter informações adicionais sobre os catalisadores desativados e remediados, auxiliando no entendimento da remediação eletrocinética. A ressonância magnética nuclear identificou os possíveis sítios onde o alumínio é encontrado, enquanto a ressonância paramagnética eletrônica demonstrou o estado de oxidação em que se encontram os metais contaminantes.

Em relação à remediação eletrocinética, os resultados sugerem a reorganização de cátions ligados à estrutura do catalisador, seja na zeólita ou na matriz. O tratamento ácido recuperou uma parcela da cristalinidade e da relação Si/Al e também favoreceu a retirada de contaminantes metálicos, enquanto o tratamento com citrato de sódio teve menor influência sobre os cátions metálicos, porém manteve a proporção entre o Alumínio nas posições tetraedrais/octaedrais.

AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro através de bolsa de doutorado do PRH-24/ANP, e aos laboratórios de EPR e RMN da UFPR através dos Professores Dr. Antonio Salvio Mangrich e Dr. Anderson Barison respectivamente.

REFERÊNCIAS

[1] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, and L. Costa, *J. Mol. Catal.*, vol. 292, pp. 1–13, 2008.

- [2] G. Busca, P. Riani, G. Garbarino, G. Ziemacki, L. Gambino, E. Montanari, and R. Millini, *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 486, pp. 176–186, 2014.
- [3] E. F. Sousa-Aguiar, F. E. Trigueiro, and F. M. Z. Zotin, *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 115–122, Dec. 2013.
- [4] O. A. Topete, *Catalagram*, vol. 109, pp. 27–33, 2011.
- [5] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, *Top. Catal.*, vol. 52, pp. 1131–1161, 2009.
- [6] J. Payá, J. Monzó, M. V Borrachero, and S. Velázquez, *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 603–609, 2003.
- [7] M. M. Tashima, J. L. Akasaki, V. N. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá, and M. V Borrachero, *Mater. Lett.*, vol. 80, pp. 50–52, 2012.
- [8] C. Chen, J. Yu, B. a Yoza, Q. X. Li, and G. Wang, *J. Environ. Manage.*, vol. 152C, pp. 58–65, Jan. 2015.
- [9] A. T. Yeung, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 79, no. 2, pp. 124–132, Jun. 2011.
- [10] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, *Zeólitos - Um nanomundo a serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- [11] B. Behera and S. S. Ray, *Catal. Commun.*, vol. 141, pp. 195–204, 2009.
- [12] A. M. Gonzales and P. A. Arroyo, no. 1997, pp. 1407–1414, 2001.
- [13] M. L. Ocelli, M. Kalwei, A. Wölker, H. Eckert, A. Auroux, and S. A. C. Gould, *J. Catal.*, vol. 196, pp. 134–148, 2000.
- [14] M. Stöcker, E. Tangstad, N. Aas, and T. Myrstad, vol. 69, pp. 223–229, 2000.
- [15] M. Brustolon and E. Giamello, *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE - A Practitioner's Toolkit*. 2009, p. 453.
- [16] R. B. G. Valt, A. N. Diógenes, L. S. Sanches, N. M. S. Kaminari, M. J. J. S. Ponte, and H. A. Ponte, *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 02, 2015.
- [17] M. L. Ocelli, U. Voigt, and H. Eckert, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 259, pp. 245–251, 2004.
- [18] R. A. Giannoni, “Aplicações de RPE ao estudo de metais de transição em moléculas covalentes, catalisadores e solos,” UFRJ, 1998.