

USO DE ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA CATÁLISE DA REAÇÃO DE FENTON

Nathalia Marcelino Pereira Queiroz¹; Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta²; Josealdo Tonholo^{2,3};
Silvia Beatriz Beger Uchoa^{1,3}

¹Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL. Brasil. (nathaliampereira@gmail.com)

²Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL. Brasil.

³PROFNIT, Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL. Brasil.

Rec.: 02.05.2015. Ace.: 23.06.2016

RESUMO

A reação de Fenton é um dos processos oxidativos avançados (POAs) mais promissores no tratamento de efluentes e tem se destacado como tecnologia alternativa aos métodos convencionais. Consiste na utilização de espécies oxidantes como peróxidos e íons de ferro como agentes homogêneos de transferência eletrônica. Há limitações para sua aplicação em escala industrial, fundamentadas na estreita faixa de pH em que a reação ocorre na quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ gerado ao final do processo, que demanda uma disposição adequada, aumentando o custo para implementação do processo de tratamento. O uso de catalisadores sólidos tem sido investigado para superar essas barreiras. Com o objetivo de traçar os panoramas científico e tecnológico relativos ao uso de óxidos de metais de transição como catalisadores da reação em questão, foram realizadas buscas e análises de artigos científicos e patentes em bases de dados nacional e internacionais. Apesar de revelada uma densa produção científica relacionada à essa tecnologia, com um total de 814 artigos, há poucos produtos tecnológicos registrados, perfazendo 151 patentes. Também foi observado que o país com o maior número de depósitos de patentes é a China, distantemente seguida pelo Brasil. Esses dados apontam uma oportunidade de investimentos em pesquisa e desenvolvimento para gerar inovação tecnológica nessa área.

Palavras-chave: Catalisadores. Reação de Fenton. Patentes.

ABSTRACT

Fenton reaction is one of the most promising advanced oxidative processes (AOP) for treating effluents and it has been highlighted as alternative technology for conventional methods. It consists in the use of oxidizing species such as peroxides and iron ions as homogeneous agents for electron transfer. There are some limitations to its application onto industrial scale, mainly due the small pH range in which reaction occurs and also about the amount of $\text{Fe}(\text{OH})_x$ generated at the end of the process that demands a proper disposition, increasing costs for implementation of the treatment process. The use of solid catalysts has been investigated to overcome these limitations. In order to trace the scientific and technological scenarios on the use of transition metal oxides as catalysts in the reaction in question, search and analysis of scientific papers and patents in national and international databases were performed. Although revealed a dense scientific literature related to this technology, a total of 814 articles, there are few technological products registered, totaling 151 patents. It was also observed that the country with the highest number of patent deposits is China, distantly followed by Brazil. These data indicate an opportunity for investment in research and development to generate technological innovation in this area.

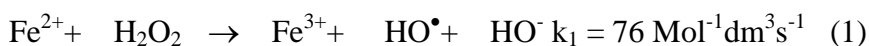
Keywords: Catalysts. Fenton Reaction. Patents.

Área tecnológica: Tratamento de efluentes e áreas impactadas e água, aproveitamento de resíduos

INTRODUÇÃO

A disposição adequada de efluentes urbanos e industriais tem se configurado como desafio ambiental iminente em todo o mundo, motivando pesquisas de novas tecnologias para o tratamento desses contaminantes. Dentro desse panorama, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como tecnologia alternativa e a reação de Fenton, especificamente, é tida como um dos POAs mais promissores.

De maneira geral, esses processos apresentam uma alta eficiência além de atuar sobre várias classes de compostos, inclusive compostos refratários aos processos convencionais (HERNEY-RAMIREZ et al., 2010; MALATO et al., 2009). Os POAs são baseados na geração de espécies transientes e altamente oxidantes, como os radicais hidroxila (HO^\bullet). Na reação de Fenton, esses radicais são gerados através de uma simples reação redox, na qual íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} e o H_2O_2 é reduzido a um íon hidroxila e um radical hidroxila, conforme mostrado na equação 1.



A eficiência dessa reação pode ser aumentada através do emprego de radiação UV e a produção do reagente H_2O_2 pode ser feita por *via* eletroquímica, no primeiro caso, a reação passa a ser denominada de foto-Fenton e no segundo, de eletro-Fenton. Em alguns casos, este último sistema é foto assistido e a técnica passa a ser denominada de foto-eletro-Fenton. A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ainda ser catalisada pelo íon Fe^{3+} ou outros cátions, e quando isso ocorre, a reação é tida como tipo-Fenton ou Fenton-like (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; PEREIRA et al., 2012; SOON; HAMEED, 2011).

A reação homogênea de Fenton é rápida, o que permite que os processos industriais sejam relativamente baratos e de fácil operação e manutenção (WALLING, 1975). No entanto, há ainda algumas limitações para sua aplicação em escala industrial devido à pequena faixa de pH ideal para a reação e a quantidade elevada de precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ formada ao final do processo. A lama gerada pelos hidróxidos de ferro e demais espécies precipitadas gera outro problema ambiental e envolve mais custos para sua implementação. Busca-se, portanto, modificações do processo que impliquem na redução da quantidade de óxidos/hidróxidos de ferro.

No intuito de superar essas limitações, o uso de catalisadores sólidos ao invés de íons ferrosos em meio aquoso tem sido investigado. De maneira geral, são investigados óxidos minerais modificados (ALEKSIĆ et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2009), ferro ou óxidos de ferro depositados na superfície de suportes porosos (VARIAVA et al., 2012; WANG et al., 2012) e estruturas óxidas mistas de metais, incluindo ferro (OLIVEIRA et al., 2007; ZHOU et al., 2015). A grande premissa é de que o uso de um catalisador sólido permitiria uma faixa de pH mais ampla durante a reação e minimizaria a formação do resíduo contendo ferro ao final do tratamento, sendo a sua eliminação a condição ideal desejada. Vislumbra-se ainda a possibilidade de reutilização do catalisador, com regeneração de íons Fe^{2+} , o que pode ser viável com o uso de eletrocatalisadores ou catalisadores eletroquimicamente regeneráveis.

Este trabalho tem como objetivo obter um panorama geral sobre o desenvolvimento de catalisadores para a reação de Fenton e, mais especificamente, os baseados em óxidos de metais de transição, através do levantamento do estado da arte dos últimos 10 anos em depósitos de patentes e artigos científicos publicados nesta temática.

METODOLOGIA

Inicialmente foram realizadas buscas em bases de dados de patentes nacional e internacional para traçar o panorama tecnológico referente ao escopo desse trabalho. A base nacional utilizada foi a do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e as bases internacionais verificadas foram: a da Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO), a do Escritório Europeu de Patentes (Espacenet) e a base DerwentInnovations Index da Thomson Reuters Scientific (DERWENT), sendo esta acessada através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Posteriormente, para uma caracterização científica e para fins comparativos, foram realizadas buscas de artigos relacionados ao tema nas bases de dados internacionais Scopus e Web of Science e em âmbito nacional, na base Scielo. Para avaliar o estado da arte do tema, utilizou-se os dados do portal lens.org, com vistas à identificação das empresas líderes no segmento, das citações patentárias e dos tipos de documentos mais relevantes nesse contexto.

As palavras chave utilizadas para as buscas descritas anteriormente são apresentadas na Tabela 1, onde estão especificados os termos utilizados em português para as buscas realizadas nas bases do INPI e Scielo e os termos em inglês, utilizados para as buscas nas bases de patentes internacionais e nas bases de dados Scopus e Web of Science, para a busca de artigos.

Tabela 1- Palavras chave utilizadas nas buscas das diversas bases

INPI	Bases de patentes internacionais e base Web of Science (artigos)
Processo* and oxidativo* and avançado*	Advanced and oxidat* and process*
Fenton	Fenton
Catal* and (Fenton or (processo* and oxidativo* and avançado*))	Catal* and (Fenton or (advanced and oxidat* and process*))
Catal* and (Fenton or (processo* and oxidativo* and avançado*)) and óxido*	Catal* and (Fenton or (advanced and oxidati* and process*)) and oxide*

Fonte: Autoria própria, 2015

Os operadores booleanos “*”, “and” e “or”, que definem ao sistema de busca como a combinação entre os termos ou expressões de uma pesquisa deve ser feita, foram utilizados para limitar as buscas aos termos usados conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente. Todas as buscas nas bases de patentes foram realizadas no campo de pesquisa avançada, com a seleção da opção de busca no resumo e considerando apenas os documentos encontrados referentes aos últimos 10 anos. As buscas foram realizadas no período de 10/07/2015 à 28/07/2015 e as datas de depósitos foram selecionadas no período de 01/01/2005 à 15/07/2015. Os mesmos critérios foram considerados para as buscas de artigos científicos, que foram realizadas no dia de 31/10/2015. Com base nos dados coletados, foram realizadas análises relativas ao número de patentes depositadas por ano, aos países de origem das patentes depositadas e seu perfil quanto ao vínculo institucional. Foram realizadas ainda análises quanto à concessão de patentes e uma avaliação comparativa em termos de produção tecnológica e científica referentes ao tema.

Os dados de estado da arte foram obtidos a partir da varredura da expressão “Fenton” no portal lens.org, pesquisada no título, resumo ou reivindicação das patentes, com obtenção de dados que são indicadores de mercado e de investimento. Os gráficos apresentados foram gerados a partir dos resultados da busca realizada em 10/11/2015.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com a realização das buscas nas diversas bases, utilizando as palavras chave definidas na metodologia, são apresentados na Tabela 2. Essa tabela mostra o número de documentos de patente e de artigos científicos obtidos.

Tabela 2. Número de documentos de patente e artigos encontrados nas diversas bases

Palavras chave			Documentos encontrados						
			INPI	Espacenet	WIPO	Derwent	Web of Science	Scopus	Scielo
Processo* avançado*	and oxidativo*	and	6	-	-	-	-	-	18
Advanced and oxidat*	and process*		-	615	445	606	6184	2844	
Fenton			6	1111	666	1195	7537	6448	
Catal* and (Fenton or (processo* and oxidativo* and avançado*))			4	-	-	-	-	-	15
Catal* and (Fenton or (advanced and oxidat* and process*))			-	478	310	506	3585	2221	
Catal* and (Fenton or (processo* and oxidativo* and avançado*)) and óxido*			2	-	-	-	-	-	2
Catal* and (Fenton or (advanced and oxidati* and process*)) and oxide*			-	68	49	151	814	274	

Fonte: Autoria própria, 2015

O número de resultados obtidos com a realização das buscas, inicialmente, com os termos “processos oxidativos avançados” (tanto em inglês quanto em português) e “Fenton”, fornecem informações interessantes acerca da relevância tecnológica e científica desses processos para o tratamento de resíduos líquidos. É possível notar um número expressivo de artigos e patentes depositadas relacionados, principalmente, ao termo “Fenton”, com 1195 registros encontrados na base de patentes Derwent e 7537 documentos na base de dados Web of Science. A inserção do termo “catal*” na busca possibilitou refinar os resultados, que indicam o desenvolvimento de muitas tecnologias e pesquisas científicas acerca de catálises e catalisadores relacionados aos processos oxidativos avançados ou à referida reação, sendo recuperados 506 documentos de patente na base Derwent e 3585 artigos na base Web of Science.

É notório que, dentre as bases de patentes consultadas, a Derwent foi a que recuperou mais documentos quando o termo “oxide(o)” foi acrescentado na busca, apresentando 151 registros, enquanto na base WIPO foram 49, na Espacenet foram 68 e na base do INPI apenas 2. Os dados de interesse para este trabalho se concentram nos documentos obtidos com a inserção desse termo, assim, a base do INPI e a Derwent foram as selecionadas para a realização das análises pertinentes, uma vez que a primeira é referente ao cenário nacional e a segunda apresentou o maior número de resultados.

Os dois documentos de patente recuperados na base do INPI foram depositados em 2010, o depositante de um dos pedidos foi a Universidade Federal de Minas Gerais e o outro pedido foi

realizado por 3 depositantes: Universidade de São Paulo, Universidade Federal do Rio de Janeiro e pela empresa Bfclay Especialidades LTDA, empresa nacional que atua na área ambiental.

O primeiro, de número PI 1002600-2, trata da invenção de um catalisador composto por metais de transição ou óxidos destes metais suportados em uma matriz de concreto celular autoclavado, para uso em processos oxidativos avançados, incluindo a reações de Fenton e foto-Fenton, já o segundo, de número PI 1002869-2, trata da invenção de um catalisador a base de uma mistura de óxidos e hidróxidos de ferro (ferroso e férrico) depositados em um suporte, para uso também em processos oxidativos avançados, dentre eles a reação de Fenton. Esse pedido foi arquivado por motivos relacionados ao pagamento da anuidade, estando os depositantes ainda dentro do prazo para solicitar o desarquivamento.

Apesar do pequeno número de depósitos realizados no Brasil, o fato de um novo produto ter sido desenvolvido através da parceria entre duas universidades e uma empresa nacional, é um bom exemplo de interação Universidade empresa na geração de inovação e desenvolvimento tecnológico.

A partir dos 151 documentos recuperados na base Derwent, um refinamento foi realizado utilizando as classificações C02F-001/72, que se refere ao tratamento de águas, águas residuais ou de esgotos por oxidação, B01J-023/745, a qual está associada a catalisadores constituídos de metais, óxidos ou hidróxidos de metais não incluídos no grupo do ferro ou cobre, metais do grupo do ferro e ferro e B01J-023/89, que se refere a catalisadores com metais, óxidos ou hidróxidos de metais não incluídos no grupo do ferro ou cobre associados a metais nobres em sua composição. Esse procedimento de refino permitiu um melhor direcionamento para os registros de interesse, que foram reduzidos a 75 patentes. Ao realizar a análise desses documentos, foi verificado que apenas 30 são referentes à tecnologia pesquisada, estando incluídos os 2 registros já encontrados na base do INPI e discutidos no tópico anterior.

Esses 30 documentos tratam de catalisadores a base de óxidos de metais de transição para as reações de Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, os métodos de preparação são diversos e os óxidos de interesse podem ser utilizados suportados em materiais convenientes ou utilizados na forma de pó, inclusive em escala nanométrica. São encontrados também óxidos de composição mista e catalisadores compostos por mais de um tipo de óxido, inclusive em associação com outras espécies químicas. A composição dos resíduos passíveis de tratamento com os catalisadores descritos é bem vasta, não havendo um padrão.

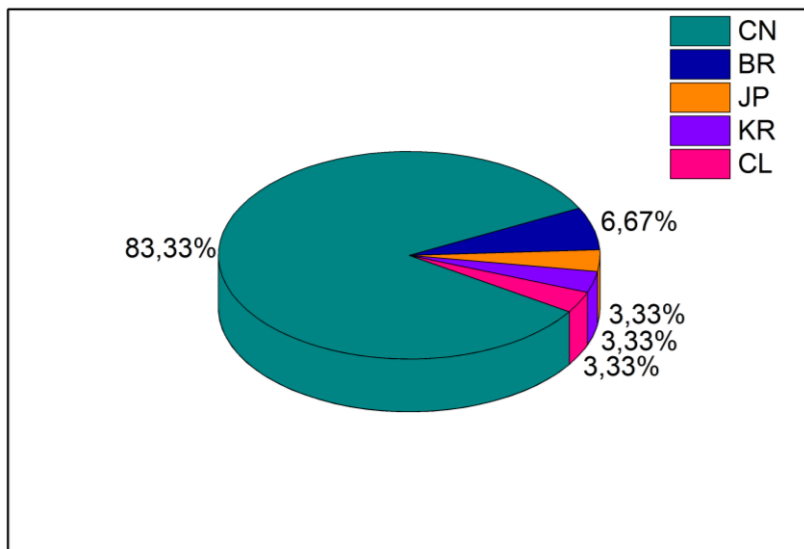
A análise realizada referente aos países de origem das patentes, que é apresentada na Figura 1, deixa evidente a predominância de depósitos de patente na China, seguida do Brasil, que tem apenas 2 depósitos.

Quanto ao perfil dos depositantes, em termos de vínculo institucional, foi verificado que dos 30 depósitos de patente encontrados, 25 foram realizados por universidades, 2 por empresas e 3 por empresas e universidades, incluindo a parceria observada no pedido realizado junto ao INPI. Diante desses dados, é possível perceber a pequena contribuição da indústria em desenvolvimento e pesquisa e que as instituições de ensino superior que produzem conhecimento e inovação consequentemente possuem um maior número de pedidos de patente.

A distribuição dos pedidos de patente em âmbito mundial ao longo dos últimos 10 anos, que está apresentada na Figura 2, não mostra um padrão uniforme de crescimento, mas é possível observar que a partir de 2010, houve um aumento expressivo no número de patentes em relação ao período de 2005 a 2009. Pode-se destacar os anos de 2011 e 2014, onde houveram os maiores registros de pedidos, com 6 e 7 depósitos, respectivamente. Não foram encontrados depósitos para o ano de 2015 e isso pode ser justificado considerando que a busca foi realizada no mês de julho de 2015 e

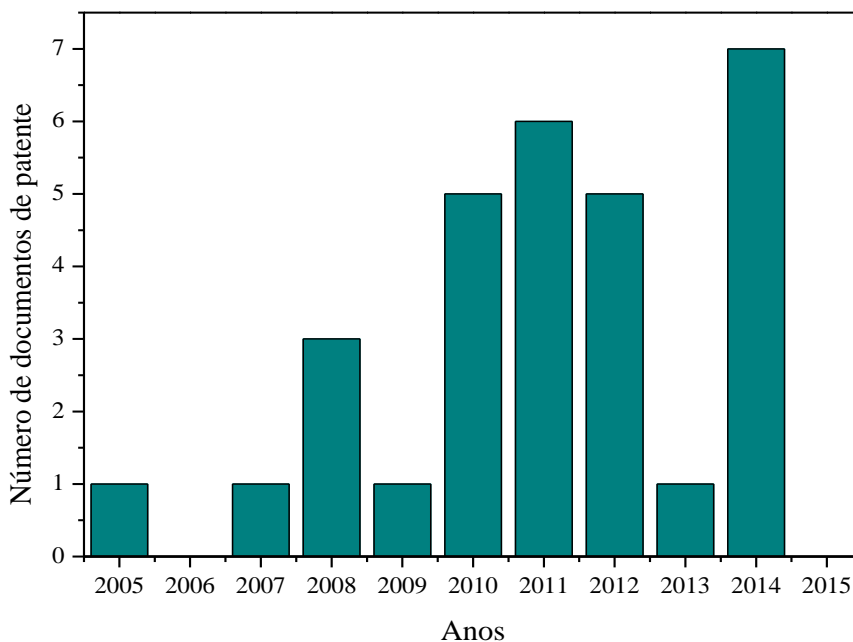
algumas patentes podem estar no período de sigilo, o que impede sua detecção nas buscas. Quanto à concessão de patentes, das 30 analisadas, 8 haviam sido concedidas.

Figura 1. Países de depósito de patentes. CN: China, BR: Brasil, JP: Japão, KR: Coreia do Sul, CL:Chile



Fonte: Autoria própria, 2015.

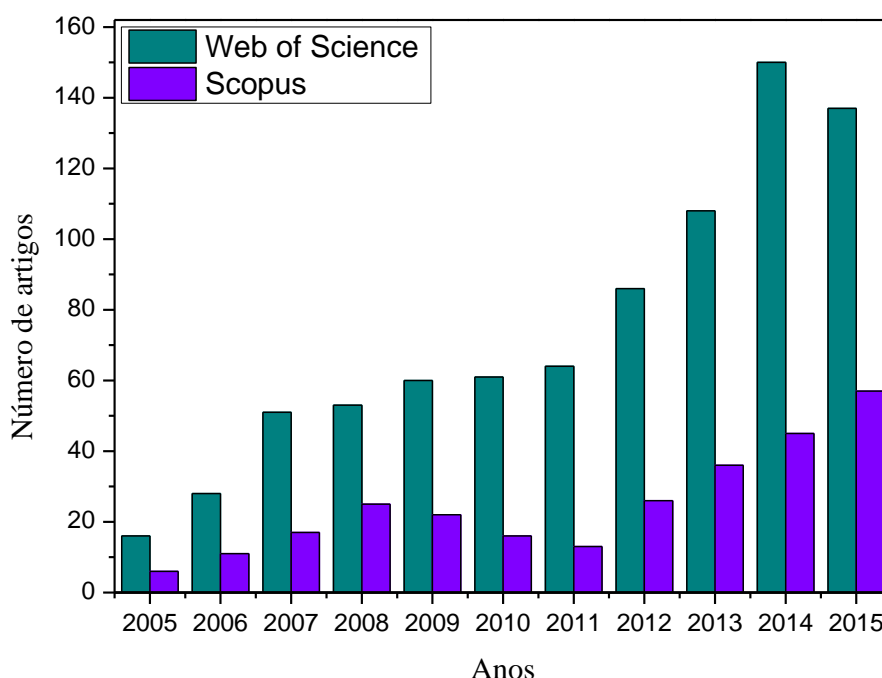
Figura 2. Distribuição dos depósitos de patente em âmbito mundial ao longo dos últimos 10 anos



Fonte: Autoria própria, 2015.

Considerando agora o número de artigos científicos recuperados utilizando as bases de dados Web of Science e Scopus, é possível observar um número muito maior de documentos encontrados para a busca realizada com as mesmas palavras chave utilizadas para a busca das patentes analisadas anteriormente. Foram encontrados 814 e 274 artigos referentes ao tema, nas bases Web Of Science e Scopus, respectivamente, enquanto o máximo de registros de patentes foi de 151, recuperados na base de dados Derwent, conforme discutido anteriormente. Esses dados mostram que a produção científica é maior do que a produção tecnológica. Isso indica que há a cultura da publicação dos resultados de pesquisas e provavelmente pouco incentivo a proteção das informações, via depósito de patente para posterior publicação dos resultados. A Figura 3 apresenta a distribuição dos artigos ao longo dos últimos 10 anos.

Figura 3. Distribuição dos artigos ao longo dos últimos 10 anos nas bases Web of Science e Scopus



Fonte: Autoria própria, 2015.

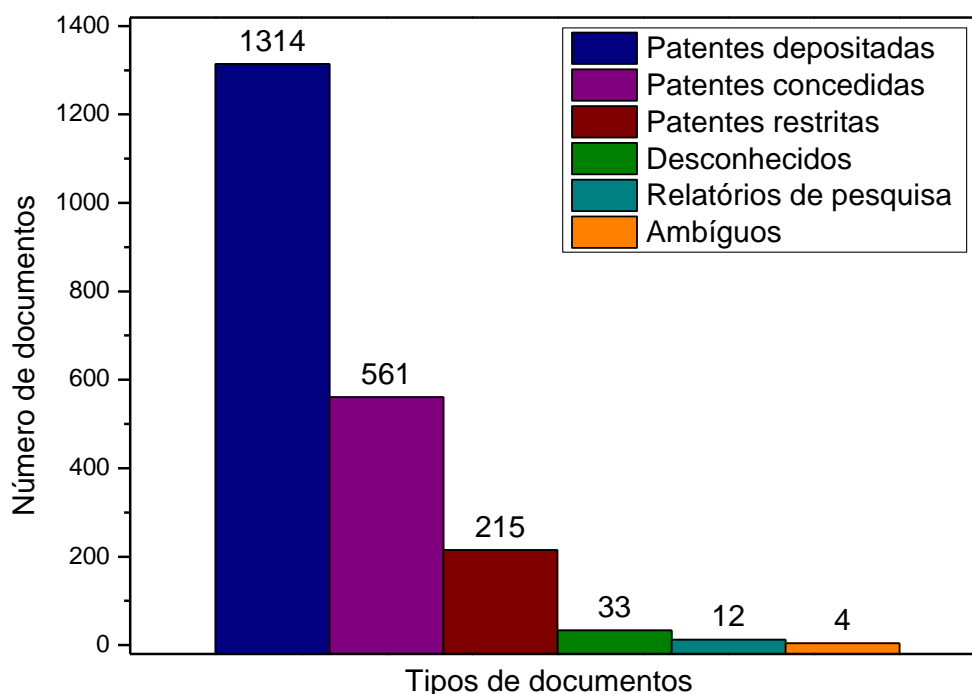
É possível notar uma tendência acentuada de crescimento das pesquisas acerca do desenvolvimento de catalisadores a base de óxidos para a reação de Fenton, embora o levantamento realizado na base Scopus apresente uma pequena redução nos anos 2009, 2010 e 2011. O destaque é dado para o ano de 2014, onde 150 artigos foram publicados nos periódicos integrantes da base Web Of Science. Esses dados reforçam a relevância e a importância desta tecnologia.

A busca nacional de artigos obteve apenas dois resultados, um deles se refere a um artigo publicado no periódico “JournaloftheBrazilianChemicalSociety” em 2013 (LIMA et al., 2013), onde se avaliou a eficiência de óxidos de ferro suportados em carvão ativado, a partir de cascas de coco, na remoção do corante azul de metileno através do processo de adsorção e da reação de Fenton. E o segundo, se trata de um artigo publicado no periódico “Cerâmica” em 2014 (BALDISSERA, 2014),

no qual foram desenvolvidas ferritas para uso como catalisadores do processo foto-Fenton heterogêneo a partir de resíduos de pilhas descartadas.

O levantamento da base lens.org revelou 2139 documentos relacionados ao verbete “Fenton” quando pesquisado no título, resumo ou reivindicação das patentes. Estes documentos apresentam distribuição bastante favorável às patentes concedidas (561 documentos), mas com número bastante elevado de aplicações ainda não avaliadas (1314), conforme Figura 4. Destaque-se que esta busca revelou a existência de documentos distintos de patentes, como relatórios de pesquisa, que não são revelados por outras bases.

Figura 4. Distribuição dos tipos de documentos relacionados ao verbete “Fenton”

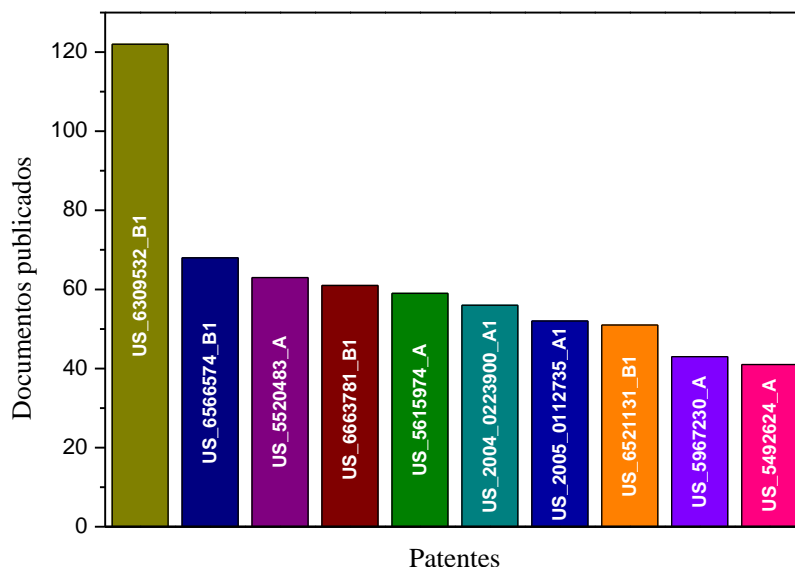


Fonte: Adaptado da base lens.org, 2015.

É observado ainda, conforme a Figura 5, que alguns dos documentos tem alto índice de citações na literatura técnica ou científica, obtidos exclusivamente pela na base Lens.org. Uma das patentes atingiu 122 citações. As 9 patentes sequencialmente mais citadas atingem de 68 a 41 citações, o que é um dado de relevância.

A análise dos detentores das patentes mostra uma concentração em universidades e instituições de ensino tecnológico, no entanto, corporações líderes internacionais do setor químico também aparecem entre os principais depositantes, conforme Tabela 3.

Figura 5. Patentes relacionadas ao verbete “Fenton” mais citadas na literatura científica



Fonte: Adaptado da base lens.org, 2015.

Tabela 3. Principais detentores de patentes relacionadas ao verbete “Fenton”.

Depositante	Número de depósitos
UniversityNanjing	35
China Petroleum&Chemical	27
Harbin InstituteOf Technology	27
UniversityTongji	24
University South China Technology	21
Chevron Usa Inc	20
KuritaWaterIndLtd	18
UniversityChangzhou	18
UniversityZhejiang	18
Oreal	17

Fonte: Adaptado da base lens.org, 2015.

CONCLUSÃO

A avaliação dos documentos de depósitos de patente e dos artigos científicos publicados, indicam um grande interesse em relação aos processos oxidativos avançados e, especificamente, à reação de Fenton, como tecnologia para o tratamento de efluentes. O número de patentes obtidas referentes à utilização de catalisadores a base de óxidos de metais de transição para a reação em questão,

mostram que essa tecnologia pode ser uma alternativa aos sistemas atuais de tratamento de efluentes futuramente. No entanto, quando esses números são comparados com a quantidade de artigos científicos obtidos, é perceptível que a inovação nessa área ainda é muito escassa, ou seja, poucos produtos têm chegado ao mercado apesar de haver um esforço concentrado em pesquisas, conforme comprovado pelo elevado número de citações das patentes mais proeminentes.

Uma vez refinados os dados, do ponto de vista de catalisadores sólidos baseados em metais de transição, o Brasil contribui pouco para o desenvolvimento desta tecnologia, embora seja o segundo em depósitos de patente, ficando atrás apenas da China, que lidera com ampla diferença as patentes requeridas. Esses dados apontam uma oportunidade de investimentos em pesquisa e desenvolvimento tecnológico nessa área.

PERSPECTIVAS

O desenvolvimento de catalisadores para a reação de Fenton a base de óxidos de metais de transição tem se mostrado viável e importante, apesar da pouca inovação ainda na área. Os resultados obtidos neste trabalho mostram um crescimento expressivo na pesquisa relacionada a esse tema, apontando que há ainda muitas possibilidades de produtos a serem desenvolvidos. Há uma preocupação mundial com o descarte inadequado de resíduos líquidos e uma busca crescente por tecnologias com custos acessíveis que permitam o seu tratamento, causando o mínimo de impacto ambiental. Nesse contexto, os pesquisadores e empreendedores brasileiros podem investir em pesquisa e desenvolvimento e, se apropriar dessa área tecnológica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos financiamentos recebidos da FINEP, CNPq, CAPES e FAPEAL.

REFERÊNCIAS

ALEKSIĆ, M.; KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; LESZCZYNSKA, D.; BOŽIĆ, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v. 257, p. 22, 2010.

BALDISSERA, M. R.; SILVA, M. R. A.; SILVEIRA, C. A.; LIMA, R. M.; MAIA, S. A.; SILVA, M. R.; SOARES, D. A. W.; GIMENES, R. Síntese e caracterização de ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas. **Cerâmica**, v. 60, p. 52-56, 2014.

BF-CLAY. Disponível em: <<http://www.bfclay.com.br/areas.html>>. Acesso em: 14 Jul. 2015.

BF-CLAY Especialidades LTDA; Universidade Federal do Rio de Janeiro; Universidade de São Paulo. Claudio Augusto Oller do Nascimento; JoDweck; Marilda Mendonça G. R. Vianna. **Catalisador de processos oxidativos avançados, processo de preparação do mesmo e processo de tratamento de poluentes orgânicos**. Br n. PI 1002869-2, 02 ago. 2010.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

GUIMARAES, I. R.; GIROTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; LIMA, D. Q.; FABRIS, J. D. Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite: Oxidation of quinolone through heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 581, 2009.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 10-26, 2010.

LIMA, S. B.; BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C.; MARCHETTI, S. G. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 344-354, 2013.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

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**, v. 316, p. 117, 2007.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions – a review. **Clay Minerals**, v. 47, p. 285-302, 2012.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, p. 1-16, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. Fabrício Vieira de Andrade; Geison Voga Pereira; Geraldo Mangela de Lima; Jadson Cláudio Belchior; Márcio Guimarães Coelho; RodineiAugusti. **Catalisador de metal de transição ou de óxido de metal de transição suportado em concreto celular autoclavado**. Br n. PI 1002600-2, 14 jun. 2010.

VARIAVA, M. F.; CHURCH, T. L.; HARRIS, A. T. Magnetically recoverable Fe_xO_y – MWNT Fenton's catalysts that show enhanced activity at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 200, 2012.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p. 125-131, 1975.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

ZHOU, C.; SUN, L.; XIANG, J.; HU, S.; SU, S.; ZHANG, A. The experimental and mechanism study of novel heterogeneous Fenton-like reactions using $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ catalysts for Hg^0 absorption. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, p. 2875-2882, 2015.