

1 - INTEQUI (UNSL / CONICET). 2 - CINDECA-UNLP-CONICET.

[\[more info\]](#)

1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes* *septiembre* 19 | *Ball Room A 1* | 16:00 - 17:30  
**Nanoestructura de TiO<sub>2</sub> dopado con nitrogênio para fotodegradación de glicerol (#P\_1\_508)**

De León, Andrea<sup>1</sup>; Coser, Eliane<sup>2</sup>; Bervian, Alexander<sup>2</sup>; Menezes, Carolina<sup>2</sup>; Pianaro, Sidnei<sup>3</sup>; Prieto, Natalia<sup>1</sup>; Bussi, Juan<sup>1</sup>; Khan, Sherdil<sup>2</sup>; Malfatti, Célia<sup>2</sup>

1 - Universidad de la República (UdelaR). 2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 3 - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

[\[more info\]](#)

1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes* *septiembre* 19 | *Ball Room A 1* | 16:00 - 17:30  
**Empleo de carbones activados procedentes de lignina como catalizadores no metálicos en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (#P\_1\_292)**

Martin-Martinez, Maria<sup>1</sup>; F. Barreiro, Maria Filomena<sup>1</sup>; M.T. Silva, Adrián<sup>2</sup>; L. Figueiredo, José<sup>2</sup>; L. Faria, Joaquim<sup>2</sup>; T. Gomes, Helder<sup>1</sup>

1 - Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal. 2 - Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

[\[more info\]](#)

1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes* *septiembre* 19 | *Ball Room A 1* | 16:00 - 17:30  
**Arcillas naturales para la captura de CO<sub>2</sub>: estudio en forma de polvo como paso previo a su uso en forma de monolitos honeycomb (#P\_1\_298)**

Vidal, Hilario<sup>1</sup>; Gatica, José Manuel<sup>1</sup>; Yeste, María del Pilar<sup>1</sup>; Cifredo, Gustavo<sup>1</sup>; Mosquera, María Jesús<sup>1</sup>

1 - Universidad de Cadiz.

[\[more info\]](#)

1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes* *septiembre* 19 | *Ball Room A 1* | 16:00 - 17:30  
**Degradación de compuestos fenólicos utilizando fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopado con vanadio (#P\_1\_306)**

Palacio, Magdalena<sup>1</sup>; Martin, Marcela V.<sup>1</sup>; Villabrille, Paula I.<sup>2</sup>; Rosso, Janina A.<sup>1</sup>

1 - Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Centro Científico Tecnológico CONICET-LA PLATA, Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Cs. Exactas. 2 - Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Centro Científico Tecnológico CONICET-LA PLATA, Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Cs. Exactas.

[\[more info\]](#)

1. Catálisis ambiental / Catálise ambiental... | *lunes* *septiembre* 19 | *Ball Room A 1* | 16:00 - 17:30  
**Oxido de Manganeso máxico y soportado para la combustión total de Tolueno (#P\_1\_342)**

Torres, Martin<sup>1</sup>; De los Santos, Carolina<sup>1</sup>; Castiglioni, Jorge<sup>1</sup>

1 - Facultad de Química-Universidad de la República.

[\[more info\]](#)

## Empleo de carbones activados procedentes de lignina como catalizadores no metálicos en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno

Maria Martin-Martinez <sup>a</sup>, Maria Filomena F. Barreiro <sup>a</sup>, Adrián M.T. Silva <sup>b</sup>, José L. Figueiredo <sup>b</sup>, Joaquim L. Faria <sup>b</sup>, Helder T. Gomes <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>b</sup> Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

\*E-mail: htgomes@ipb.pt

### RESUMEN

Una lignina obtenida por un proceso a la sosa se empleó como precursor para preparar carbones activados. En primer lugar, se carbonizó la lignina en atmósfera inerte y, a continuación, se procedió a su activación térmica en atmósfera oxidante usando temperaturas entre 150 y 350 °C. Se emplearon distintas técnicas de caracterización para evaluar sus propiedades texturales y química superficial, observando un aumento del desarrollo de la porosidad con la temperatura de activación usada, y un marcado carácter básico en todos ellos. Los carbones preparados se ensayaron como catalizadores no metálicos para la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO) de 4-nitrofenol (4-NP; 5 g L<sup>-1</sup>), usando condiciones de operación relativamente suaves (presión atmosférica, T = 50 °C, pH = 3, carga de catalizador = 2.5 g L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 17.8 g L<sup>-1</sup>). Con los catalizadores preparados a las temperaturas de activación más altas (300 y 350 °C) se logró eliminar cerca del 70 % de 4-NP, observándose una eficiente descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por su parte, los materiales preparados a las temperaturas de activación más bajas (150 y 200 °C) promovieron una descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más rápida pero ineficiente, eliminándose menos del 25 % de 4-NP en estos casos.

**Palabras clave:** lignina a la sosa, carbón activado, activación física, oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO), 4-nitrofenol.

### ABSTRACT

A lignin obtained from a soda pulping-precipitation process was used to prepare activated carbons. It was first carbonized under inert atmosphere and then thermally activated at different temperatures (150 to 350 °C) under oxidative atmosphere. Different characterization techniques were used to analyze their textural properties and surface chemistry, observing an increase in their porosity development with the activation temperature employed, and a clear basic character in all of them. The resultant materials were tested as metal-free catalysts in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of 4-nitrophenol (4-NP; 5 g L<sup>-1</sup>) at relatively mild operating conditions (atmospheric pressure, T = 50 °C, pH = 3, catalyst load = 2.5 g L<sup>-1</sup> and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 17.8 g L<sup>-1</sup>). The catalysts prepared at the higher activation temperatures (300 and 350 °C) were able to remove around 70 % of 4-NP, with an efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition being observed. On the other hand, the materials prepared at the lower activation temperatures (150 and 200 °C) promoted a faster but inefficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition, the 4-NP removal being lower than 25 % after 24 h in these cases.

**Keywords:** soda lignin, activated carbon, physical activation, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), 4-nitrophenol.

## 1. Introducción

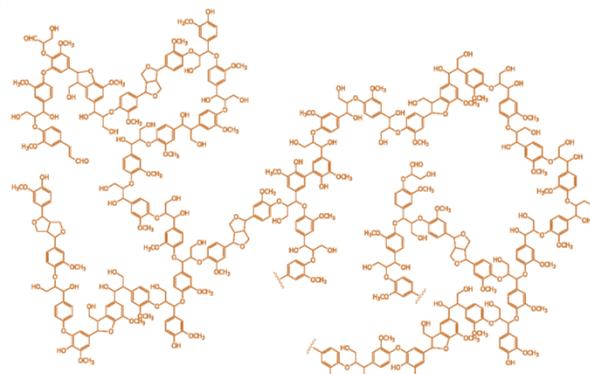
La emisión de contaminantes al medio acuoso se ha convertido en un problema de creciente interés para la comunidad científica. Los contaminantes orgánicos como el fenol, nitrofenol y sus derivados son habituales en las aguas residuales de numerosas industrias (farmacéutica, petroquímica, tintas, etc.). Estos compuestos son difíciles de eliminar mediante los procesos biológicos convencionales, especialmente cuando están presentes en concentraciones elevadas ( $1-10 \text{ g L}^{-1}$ ) [1].

Los procesos de oxidación avanzada, que básicamente consisten en la oxidación de la materia orgánica en condiciones relativamente suaves de operación ( $0.1-0.2 \text{ MPa}$ ,  $20-130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por medio de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), se perfilan como soluciones prometedoras para el tratamiento de efluentes acuosos con este tipo de contaminantes [2,3]. Dentro de estos tratamientos se encuentra la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (CWPO – Catalytic Wet Peroxide Oxidation), que utiliza peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como fuente de radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

Los catalizadores empleados tradicionalmente en CWPO consisten en una fase activa metálica, normalmente Fe, inmovilizada en un material poroso (carbónes activos, arcillas pilareadas, zeolitas, etc.). Sin embargo, generalmente estos catalizadores sufren una severa desactivación durante el proceso de oxidación debido a la lixiviación de la fase metálica al medio de reacción. Esto ha llevado a la búsqueda de materiales alternativos capaces de catalizar la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a especies radicalarias sin necesidad de incorporar una fase activa metálica susceptible de lixivarse. De esta manera, el uso de materiales carbonosos como catalizadores no metálicos ha empezado a extenderse en el proceso CWPO con resultados prometedores tanto en la actividad como en la estabilidad demostrada [4].

La lignina es uno de los polímeros orgánicos más abundantes en la naturaleza, siendo también obtenida en grandes cantidades como subproducto en las industrias papeleras y de producción de bioetanol celulósico ( $5-36 \times 10^8 \text{ T/año}$ ) [5,6]. Dado su alto contenido en carbono y la similitud de su estructura molecular a la del carbón bituminoso (Figura 1) [6], parece un precursor óptimo para la producción de carbón activado. En la literatura científica se pueden encontrar varios ejemplos de carbones activados

preparados a partir de ligninas empleando distintos procedimientos [7-9], habiéndose obtenido materiales con áreas superficiales cercanas a  $2.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y capacidades adsorbentes comparables a muchos carbones activos comerciales [10].



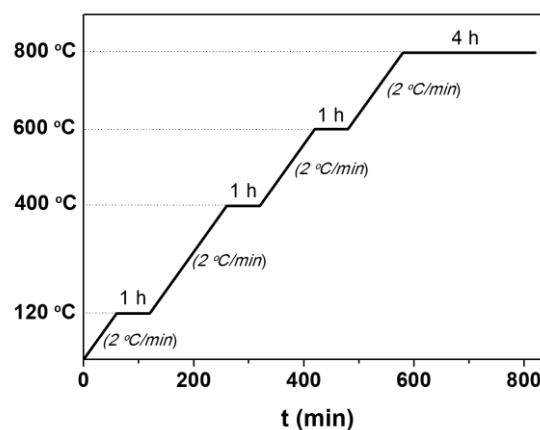
**Figura 1.** Estructura química propuesta para la lignina [6].

En este contexto, en el presente trabajo se pretende desarrollar materiales carbonosos derivados de residuos de la industria agroforestal, evaluando por primera vez el empleo de carbones activos procedentes de lignina como catalizadores no metálicos en el proceso CWPO de aguas residuales con alta carga de contaminante. Se utilizó, para este efecto, 4-nitrofenol (4-NP) como compuesto modelo.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntesis de carbones activados a partir de lignina

Una lignina preparada a partir de trigo y cañamo por un proceso a la sosa (Sarkanda, Granit S.A.), se carbonizó en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ,  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) siguiendo la rampa de temperatura representada en la Figura 2.



**Figura 2.** Rampa de calentamiento usada para obtención del carbonizado LG.

El carbonizado resultante, LG, se tamizó (tamaño de partícula 0,10-0,25 mm) y activó térmicamente en atmósfera oxidante (Aire, 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 60 min) a distintas temperaturas (150-350 °C), a fin de obtener materiales con diferentes propiedades texturales y química superficial. Los carbones activados resultantes se denominaron LG seguido de un número correspondiente a la temperatura de activación empleada (*i.e.* LG-150, LG-200, LG-300 y LG-350).

### 2.2. Caracterización de los carbones activados

La composición de la lignina empleada como material de partida se determinó mediante análisis elemental. La caracterización de la estructura porosa de los carbones activados preparados se realizó mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (-196 °C). El estudio de su química superficial se llevó a cabo por medio de la determinación del pH de punto cero de carga (pH<sub>PZC</sub>) y el cálculo de la concentración de grupos ácidos y básicos superficiales mediante titulación ácido-base [11].

### 2.3. Ensayos de actividad catalítica

Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL con agitación magnética (600 rpm). Para simular aguas residuales con alta concentración de contaminante, en cada ensayo el reactor se cargó con 50 mL de una solución acuosa de 4-NP (5 g L<sup>-1</sup>). La temperatura de reacción se fijó en 50 °C, el pH se ajustó a 3 (mediante soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH) y se añadió la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necesaria para la completa mineralización del 4-NP. La carga de catalizador empleada en cada caso fue de 2,5 g L<sup>-1</sup>. Además, se realizaron ensayos de adsorción para evaluar la capacidad adsorbente de cada material y discriminar entre eliminación de 4-NP debida a adsorción o a oxidación.

### 2.4. Métodos analíticos

Las concentraciones de 4-NP y de los intermediarios y subproductos obtenidos a partir de su oxidación se determinaron mediante cromatografía líquida de alta resolución. La evolución de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se siguió mediante el método colorimétrico estándar de oxisulfato de titanio [12], usando un espectrofotómetro UV/VIS. Por su parte, la concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución se determinó mediante un

analizador de carbono, por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización de los carbones activados

Los resultados de análisis elemental de la lignina *Sarkanda* se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición de la lignina *Sarkanda* determinada mediante análisis elemental (% p/p).

C	H	N	S	O
58,84	5,86	1,14	1,01	29,89

Los análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Tabla 2) del carbonizado LG, revelan que este material es prácticamente no poroso (área BET = 5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), si bien aumentando la temperatura de activación empleada la porosidad de los materiales se incrementa considerablemente, mostrando el material LG-350 un área BET de *ca.* 540 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Tabla 2.** Área BET (S<sub>BET</sub>), volumen de microporo (V<sub>micro</sub>) y área externa no microporosa (S<sub>meso</sub>) de los carbones activados preparados.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
LG	5	0,00	5
LG-150	12	0,00	12
LG-200	260	0,12	18
LG-300	395	0,21	29
LG-350	539	0,26	74

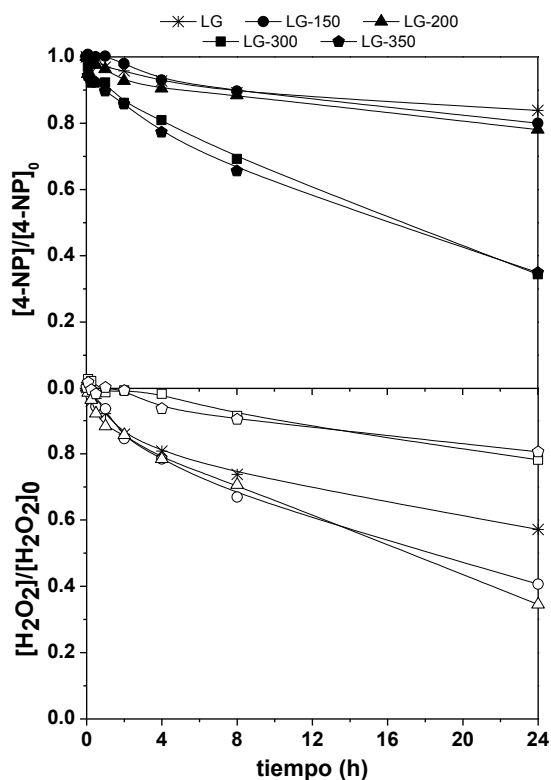
Respecto a la química superficial de los carbones activados, la Tabla 3 recoge los resultados de pH<sub>PZC</sub> y la concentración de grupos ácidos y básicos presente en los distintos materiales preparados. Como se puede observar, a pesar del aumento general de acidez con la temperatura de activación (presumiblemente debida a la incorporación de grupos superficiales oxigenados durante el tratamiento en atmósfera de aire), todos los materiales muestran una superior concentración de grupos básicos, si bien la relación basicidad/acidez disminuye con el aumento de la temperatura de activación empleada. Este carácter marcadamente básico queda corroborado por los valores de pH<sub>PZC</sub> obtenidos en todos los materiales. Los materiales carbonosos de carácter básico han sido reconocidos como más activos en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [13,14], por lo que *a priori* todos los carbones activados preparados parecen favorables para el proceso CWPO.

**Tabla 3.**  $pH_{PZC}$ , concentración de grupos ácidos y básicos y relación basicidad/acidez de los carbones activados preparados.

	$pH_{PZC}$	acidez ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	basicid. ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	bas/ac
LG	8,7	246	1193	4,85
LG-150	8,9	343	1383	4,03
LG-200	9,8	418	1288	3,08
LG-300	8,7	534	1020	1,91
LG-350	8,3	697	823	1,18

### 3.2. Actividad catalítica

Para evaluar la habilidad de los carbones activados preparados para actuar como catalizadores no metálicos en el proceso CWPO de 4-NP, se realizaron ensayos de 24 horas en las condiciones expuestas en el apartado 2.3. Los resultados obtenidos tanto en la eliminación de 4-NP como en la descomposición del  $H_2O_2$  se muestran en la Figura 3.



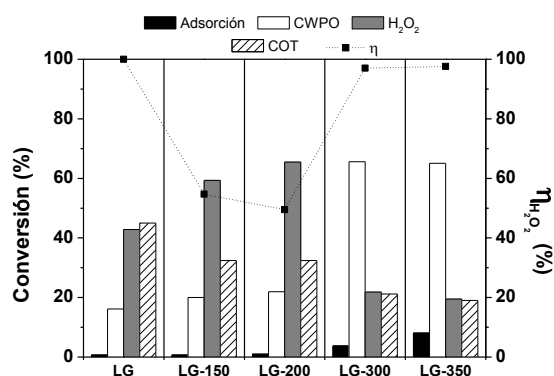
**Figura 3.** Evolución de la concentración de 4-NP y  $H_2O_2$  con el tiempo de operación durante los experimentos de CWPO.

Como se puede observar, con los catalizadores preparados a las temperaturas de activación más altas (300 °C y 350 °C) se logró eliminar cerca del 70 % de 4-NP, observándose una velocidad de descomposición de  $H_2O_2$  moderada. Por su parte, los materiales preparados a las temperaturas de activación más bajas (150 °C y 200 °C), y el carbonizado LG,

consiguieron eliminar menos del 25 % de 4-NP, a pesar de la mayor descomposición de  $H_2O_2$  observada. El mayor desarrollo de porosidad en los primeros podría explicar los mejores resultados obtenidos en la eliminación de 4-NP con estos materiales, dado que una mayor superficie específica favorece la capacidad adsorbente de los mismos. Para discriminar esta hipótesis se realizaron ensayos de adsorción en condiciones equivalentes a los de CWPO, añadiendo esta vez  $H_2O$  en vez de  $H_2O_2$ . En la Figura 4 se comparan los valores de eliminación de 4-NP obtenidos tras 24 horas de operación en los ensayos de CWPO y adsorción. También se muestran los valores de conversión de  $H_2O_2$  y COT, así como la eficiencia del  $H_2O_2$  para eliminar el contaminante ( $\eta_{H_2O_2}$ ), definida como la cantidad de COT convertida por unidad de  $H_2O_2$  descompuesta, según la expresión [4]:

$$\eta_{H_2O_2} = \frac{\% \text{ eliminación de COT}}{\% H_2O_2 \text{ descompuesta}} \times 100$$

Como era de esperar, la capacidad adsorbente de los carbones activados aumenta con la temperatura de activación, tal como lo hace su superficie específica. Sin embargo, la contribución a la adsorción de 4-NP de todos ellos es prácticamente insignificante, llegándose a eliminar apenas un 5 y 8 % con LG-300 y LG-350, respectivamente, descartando que la contribución de adsorción sea la causa de la mejor actividad demostrada por estos dos materiales en los ensayos de CWPO.



**Figura 4.** Eliminación de 4-NP mediante adsorción y CWPO; conversión de COT, descomposición de  $H_2O_2$  y  $\eta_{H_2O_2}$  obtenidos en los ensayos de CWPO; resultados después de 24 h.

La descomposición de  $H_2O_2$  observada también difiere significativamente entre unos materiales y otros, siendo esta menor precisamente en los materiales que mejor se

comportan en la eliminación de 4-NP. El hecho de obtener mejores resultados de conversión con LG-300 y LG-350 sugiere que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalizada por estos carbones activados, resulta en una elevada eficiencia en la generación de especies HO• para la mineralización del 4-NP, hecho que queda confirmado al calcular los valores de  $\eta_{H_2O_2}$ , cercanos al 100 % con ambos catalizadores. Por el contrario, los carbones activados a las temperaturas más bajas, LG-150 y LG-200, promueven una descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más rápida, acorde con la mayor concentración de grupos básicos en estos materiales, que como se ve en la Tabla 3 disminuye a medida que aumenta la temperatura de activación empleada. Sin embargo, la mayor velocidad de descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observada en LG-150 y LG-200 parece fomentar la formación de especies no reactivas por la recombinación de los radicales formados, lo que afecta directamente a la eficiencia del proceso. Esto unido a la baja capacidad adsorbente de estos materiales, que no favorece la aproximación del 4-NP a los centros de generación de radicales HO•, se traduce en una baja conversión de 4-NP, pese a la mayor descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtenida.

#### 4. Conclusiones

Todos los materiales carbonosos preparados a partir de lignina son activos en la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y en la eliminación del contaminante 4-NP por CWPO. La temperatura empleada en la activación del carbonizado de lignina juega un papel importante en el desarrollo de porosidad y en la química superficial de los carbones activos resultantes. Esta dependencia es particularmente evidente en los materiales activados a temperaturas más elevadas, presentando áreas superficiales superiores y relaciones basicidad/acidez más bajas. Los carbones preparados a las temperaturas de activación más altas (300 °C y 350 °C) promueven una descomposición eficiente del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, logrando eliminar cerca del 70 % de 4-NP. Por el contrario, los carbones preparados a las temperaturas de activación más bajas (150 °C y 200 °C) promueven una descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más rápida pero ineficiente, eliminando menos del 25 % de 4-NP. Esta baja eficiencia es esencialmente atribuida a la formación de especies no reactivas por la recombinación de los radicales formados, así como a la baja capacidad adsorbente de esos materiales.

#### 5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido co-financiado mediante los proyectos UID/EQU/50020/2013 y POCI-01-0145-FEDER-006984 (FCT y FEDER, Programa COMPETE 2020). M. Martín Martínez y A.M.T. Silva agradecen a FCT las ayudas recibidas a través de la beca postdoctoral SFRH/BPD/108510/2015 (FCT) y el programa FCT Investigator 2013 (IF/01501/2013), respectivamente.

#### 6. Referencias

1. S. Azabou, W. Najjar, M. Bouaziz, A. Ghorbel, S. Sayadi, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 62-69.
2. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
3. G. Pliego, J.A. Zazo, P. Garcia-Munoz, M. Munoz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (2015) 2611-2692.
4. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Catalysis Today* 249 (2015) 204-212.
5. G. Gellerstedt, G. Henriksson. Lignins: Major sources, structure and properties. En: M. Naceur Belgacem, A. Gandini, edit. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier B.V., Amsterdam, 2008. p. 201- 224.
6. M. Chávez-Sifontes, M.E. Domine, *Avances en Ciencias e Ingeniería* 4-4 (2013) 15-46.
7. L.M. Cotoruelo, M.D. Marqués, F.J. Díaz, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez, *Separation Science and Technology* 42 (2007) 3363-3389.
8. J.A. Zazo, J. Bedia, C.M. Fierro, G. Pliego, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Catalysis Today* 187 (2012) 115-121.
9. M.R. Snowdon, A.K. Mohanty, M. Misra, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2 (2014) 1257-1263.
10. Suhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2301-2312.
11. H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Catalysis Today* 151 (2010) 153-158.
12. G.M. Eisenberg, *Industrial and Engineering Chemistry* 15 (1943) 237-328.
13. V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 736-742.
14. R.S. Ribeiro, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, H.T. Gomes, *Carbon* 62 (2013) 97-108.