

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
MESTRADO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA
COM CARACTERÍSTICA POTÁVEL**

Ítalo Lacerda Fernandes

ANÁPOLIS – GO
Julho de 2013

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA
COM CARACTERÍSTICA POTÁVEL**

ÍTALO LACERDA FERNANDES

Orientadora: PROF^a. DR^a. ORLENE SILVA DA COSTA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Goiás – UEG, Unidade Universitária de Ciência Exatas e Tecnológicas de Anápolis como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola – Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, para obtenção do título de MESTRE.

Anápolis
Goiás
2013

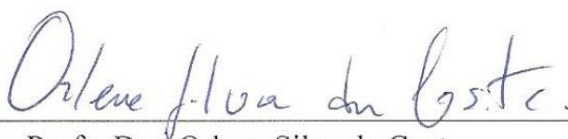
**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA COM
CARACTERÍSTICA POTÁVEL**

Por

Ítalo Lacerda Fernandes

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

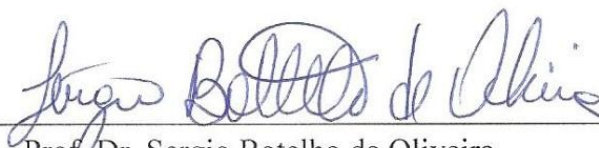
Aprovado em 19 / 07 / 2013



Prof. Dra. Orlene Silva da Costa
Orientadora
UEG/UnUCET



Prof. Dr. Jonas Alves Vieira
Membro
UEG/UnUCET



Prof. Dr. Sergio Botelho de Oliveira
Membro
IFG/Campus Goiânia

Dedico este trabalho aos meus pais, Sebastião & Irene, que com trabalho e educação me capacitaram até onde cheguei e me prepararam para as batalhas da vida; aos meus irmãos, Ismael, Isaura e Isabel Cristina para permanecermos sempre unidos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Virgem Maria, que sempre estiveram comigo, me auxiliando nos momentos de aflição e dividindo os momentos de felicidades. Obrigado Senhor por eu poder fazer parte do Teu aprisco.

Agradeço também,

Aos meus Pais, que batalharam para minha educação com esforços inimagináveis, privando-se do próprio conforto;

Aos meus irmãos pelos abraços calorosos e os divertidos sorrisos de cada reencontro em todos esses anos fora de casa;

A toda a minha família, em especial à minha avó, que tanto rezou para o meu bem estar e realização dos meus sonhos;

À Jéssica pela companhia, carinho, amizade, paciência, inventivos e pelos ótimos momentos que vivemos; e à Geziele também, por sustentar com paciência nossa companhia;

À minha afilhada, Eidy, por permanecer acreditando e me aconselhando;

Aos inesquecíveis amigos, Pedro Augusto, Vinícius, Lucas, Daniel, Carlos, Kevin, Henrique, Aline, Bernardo, Camila, Richard, Wesley, Eduardo e todos os companheiros das antigas;

Aos amigos do PMEIA, Jordana, Luciana, Lorena, Antônio, Rafael, Mariana, Suzana, Maria Tereza, Márcio, Úrsula, Lucas, Alline, Sarah, Divina, Florence, Fábio pelos momentos de diversão e de ralação;

Aos funcionários do PMEIA, da UnUCET e do IFG-Goiânia pelos serviços prestados e pela amizade consolidada, em especial à Eliete, ao Sr. Waldeir, à Ediléia e aos Técnicos Dayane, José Fernando, Paula, Marcus Vinicius e Leonardo;

Ao IFG-Câmpus Goiânia e à Coordenação de Química pelo apoio nas pesquisas e parceria formada, inclusive aos professores Hernane, Danns, Warde, Joaquim, Marcos, José Carlos, Giovanni, Anna Paula e Pacífico;

Ao Jhonatham e a Alyne pelos auxílios nos trabalhos em laboratório;

À Universidade Estadual de Goiás, ao Programa de Mestrado de Engenharia Agrícola, à Coordenação do Programa, à PrP/UEG e à CAPES pelo bolsa de estudos cedida nesse período;

A todos os amigos e colegas não citados que de alguma forma estiveram presentes direto ou indiretamente nesse período;

A todos os professores que influenciaram na minha formação educacional e profissional, desde os professores da educação infantil, inclusive a todos os professores que deixaram de ser somente facilitadores do conhecimento e que se tornaram amigos;

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade em corrigir a dissertação e pelas contribuições prestadas.

A todos os colaboradores dessa pesquisa pelos inúmeros esforços para realização desta pesquisa, pelas incansáveis discussões dos diversos problemas e principalmente por conduzirem com paciência e sabedoria todo o caminho até a defesa dessa dissertação e obtenção do título de Mestre. Não só profissionalmente, agradeço a equipe pelas conversas, amizades e imensa confiança depositada sobre mim. Espero que a laço formado perdure por muito tempo;

E por fim, e com certeza não menos importante, à Prof^ª. Dr^ª. Orlene Silva da Costa, pelo orientação desde a iniciação científica de 2009 até hoje. Agradeço pela grandiosa transferência de conhecimento, profissional e pessoal, pela confiança imensurável, pelos diversos favores, pelos conselhos, pelos jantares e almoços e pelas inúmeras oportunidades que colocou no meu caminho. Sinto-me, não obrigado, e sim honrado de retribuir os extensos favores que fizestes durante esses anos. Que a Equipe mantenha-se unida por muito mais tempo.

Obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Origem das espécies nitrato e nitrito em água	4
3.1.1 Origem natural	4
3.1.2 Origem antropogênica	5
3.2 Aspecto nacional da contaminação por nitrato em águas subterrâneas	6
3.3 Problemas do acúmulo de nitrato e nitrito em águas	7
3.3.1 Problema ambiental: eutrofização	7
3.3.2 Problemas de saúde pública: metemoglobinemia e nitrosaminas carcinogênicas	8
3.4 Tecnologias de tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito.	9
3.4.1 Redução catalítica	11
3.4.1.1 Redução fotocatalítica.....	13
4 MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1 Materiais utilizados.....	17
4.2 Síntese dos catalisadores.....	18
4.2.1 Síntese por impregnação - I.....	19
4.2.2 Síntese por impregnação sucessiva - IS	20
4.2.3 Síntese por fotodeposição - FD.....	20
4.2.4 Síntese dos compósitos utilizados como suportes.....	21
4.3 Ensaio fotocatalítico dos catalisadores	22
4.3.1 Ensaio fotocatalítico com lâmpadas UV-C	22
4.3.1.1 Redução <i>in situ</i> dos catalisadores	22
4.3.1.2 Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito	23
4.3.2 Ensaio fotocatalítico com lâmpadas UV-A	24

4.3.2.1 Redução <i>in situ</i> dos catalisadores	24
4.3.2.2 Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito	25
4.4 Análise dos produtos de reação	26
4.5 Tratamento de dados obtidos	27
4.6 Caracterização dos catalisadores	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Resultados dos testes fotocatalíticos.....	31
5.1.1 Fonte de radiação UV-C.....	31
5.1.1.1 Estudo do reator catalítico com implementação de radiação UV-C.....	31
5.1.1.2 Testes em catalisadores suportados em titânia (TiO ₂)	36
5.1.2 Fonte de radiação UV-A.....	39
5.1.2.1 Testes em catalisadores suportados em alumina (Al ₂ O ₃).....	40
5.1.2.2 Testes em catalisadores suportados em estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) e STY-DVB-PANI.....	41
5.1.2.3 Testes em catalisadores suportados em titânia (TiO ₂) e TiO ₂ -PANI....	43
5.1.2.4 Testes em catalisadores suportados em zeólita e em zeólita-PANI.....	48
5.2 Caracterização dos catalisadores	51
5.2.1 Catalisadores suportados em titânia	51
5.2.2 Catalisadores suportados em zeólita	58
6 CONCLUSÕES	65
7 PERSPECTIVAS	67
REFERÊNCIAS	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis de oxidação do nitrogênio.....	5
Tabela 2 - Exemplos de estudos realizados no Brasil com ocorrência de nitrato em águas subterrâneas. Concentração média e valor máximo encontrado em mg.L ⁻¹ de NO ₃ ⁻	7
Quadro 1 - Comparação das tecnologias de recuperação da água após contaminação de nitrato conforme os critérios listados.....	10
Tabela 3 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ do catalisador SBO 31 para conversão de 75% de nitrato.	34
Tabela 4 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ do catalisador SBO 39 para conversão de 75% de nitrato.	36
Tabela 5 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ do catalisador SBO 39 para o tempo total de ensaio.	36
Tabela 6 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-C para catalisadores suportados em titânia.	37
Tabela 7 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ da redução promovida por HCOOH 0,01 e 0,02 mol.L ⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.	40
Tabela 8 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-A para os catalisadores suportados alumina.....	41
Tabela 9 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ dos catalisadores suportados em alumina com 75% de conversão do nitrato.	41
Tabela 10 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-A para catalisadores suportados STY-DVB e PANI.	42
Tabela 11 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ do catalisador 2%Ag/STY-DVB-PANI - I e do HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.....	43
Tabela 12 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A para catalisadores suportados em titânia com 2h de reação.	43
Tabela 13 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ dos catalisadores Ag/TiO ₂ preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L ⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.	45
Tabela 14 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ dos catalisadores Ag/TiO ₂ preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L ⁻¹ com 2h de reação.....	45

Tabela 15 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A de 125 W com HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹ para TiO ₂ -PANI e 2% Ag/TiO ₂ -PANI com 4h de reação.	47
Tabela 16 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ para TiO ₂ -PANI e 2% Ag/TiO ₂ -PANI com ácido fórmico 0,02 mol.L ⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.	47
Tabela 17 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A para catalisadores suportados zeólita e zeólita-PANI.	49
Tabela 18 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ para catalisadores suportados em zeólita e zeólita-PANI com ácido fórmico 0,01 ou 0,02 mol.L ⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.	49
Tabela 19 - Atividade e seletividade a N ₂ , NO ₂ ⁻ e NH ₄ ⁺ dos catalisadores suportados em zeólita e em zeólita-PANI preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L ⁻¹ com 4h de reação.	49
Tabela 20 - Propriedades físicas dos catalisadores quanto às características texturais.	53
Tabela 21 - Classificação dos poros segundo o diâmetro. Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982).....	56
Tabela 22 - Quantificação pontual via EDS no MEV para Ag/TiO ₂ -FD e Ag/TiO ₂ -I.....	57
Tabela 23 - Propriedades físicas dos catalisadores suportados em zeólitas quanto às características texturais.	61
Tabela 24 - Quantificação pontual via EDS no MEV para Ag/Zeólita - FD e Ag/Zeólita - I.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema para o ciclo do nitrogênio. Fonte: Adaptado de PIDWIRNY (2006).....	4
Figura 2 - Esquema para um catalisador bimetálico e o mecanismo de redução de nitrato e nitrito. N: espécie nitrogênio reduzida. Fonte: Adaptado de PRÜSSE e VORLOP (2001).....	12
Figura 3 - Esquema do processo fotocatalítico sobre TiO ₂ . Fonte: Adaptado de HERRMANN (1999).....	14
Figura 4 – Esquema para redução do nitrato em solução utilizando ácido oxálico como agente redutor.	15
Figura 5 – Esquema de reator fotocatalítico para preparação de catalisadores por fotodeposição.	21
Figura 6 – Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com aquecimento e fluxo contínuo de H ₂ (g).	23
Figura 7 – Esquema de reator fotocatalítico para fontes de radiação de baixa potência.....	24
Figura 8– Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com radiação UV de 125 W e fluxo contínuo de H ₂ (g) representado por (∞).....	25
Figura 9 – Esquema do reator fotocatalítico para fontes de radiação de potência média.....	26
Figura 10 – Representação para interpolação dos valores na determinação da conversão de 75 % de nitrato.	28
Figura 11 - Conversão do nitrato em solução utilizando o catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al ₂ O ₃ -PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	32
Figura 12 - Seletividade a nitrito do catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al ₂ O ₃ -PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	32
Figura 13 - Seletividade a amônia do catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al ₂ O ₃ -PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	33
Figura 14 - Conversão do nitrato em solução utilizando o catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al ₂ O ₃ -PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	34

Figura 15 - Seletividade a nitrito do catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al ₂ O ₃ -PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	35
Figura 16- Seletividade a amônia do catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al ₂ O ₃ -PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.....	35
Figura 17 - Conversão do nitrito em solução utilizando o catalisador 3%Pd/TiO ₂ - I realizado com e sem radiação UV-C.	37
Figura 18 - Espectro de emissão de radiação para a lâmpadas UV-C do tipo G5-8W Hg, Germicida. Fonte: Philips Electronics (2013a)	38
Figura 19 - Espectro de emissão de radiação para a lâmpadas UV-A do tipo Vapor de Hg de Alta Intensidade, 125 W. Fonte: Philips Electronics (2013b) colocar.....	38
Figura 20 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando somente ácido fórmico na concentração de 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 210 min.	39
Figura 21 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando somente ácido fórmico na concentração de 0,02 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 303 min.	39
Figura 22 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/STY-DVB-PANI - I e ácido fórmico 0,02 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 166 min.	42
Figura 23 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO ₂ - I e ácido fórmico 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 14 min.	45
Figura 24 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO ₂ - FD e ácido fórmico 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 24 min.....	46
Figura 25 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO ₂ - I e ácido fórmico 0,02 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 15 min.	46
Figura 26 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO ₂ - FD e ácido fórmico 0,02 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 13 min.....	47
Figura 27 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando zeólita e ácido fórmico 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 217 min.	48
Figura 28- Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/Zeólita - FD e ácido fórmico 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 153 min. ...	50
Figura 29 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L ⁻¹) utilizando 2%Ag/Zeólita - I e ácido fórmico 0,01 mol.L ⁻¹ . t _{75%} = 154 min.	50

Figura 30 - Espectro na região do infravermelho para a titânia e para os catalisadores suportados em titânia.	52
Figura 31 - Difratoograma para a titânia e para os catalisadores suportados em titânia.	53
Figura 32 – Isotermas de adsorção dos catalisadores TiO_2 , Ag/TiO_2 - I e Ag/TiO_2 - FD.	54
Figura 33- Curvas da distribuição do tamanho de poros dos catalisadores suportados em titânia.	55
Figura 34 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/TiO_2 -FD e (b) Ag/TiO_2 -I. Imagens com zoom de 500x formadas por elétrons retro-espalhados.	56
Figura 35 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/TiO_2 -FD e (b) Ag/TiO_2 -I. Imagens com zoom de 1.500x formadas por elétrons retro-espalhados. Destaque para as regiões de quantificação pontual feito pelo EDS.	57
Figura 36 - Espectro na região do infravermelho para a zeólita e para os catalisadores suportados em zeólita.	58
Figura 37 - Espectro do infravermelho da zeólita de cinza de carvão não modificada. Fonte: Fungaro et al. (2012).	59
Figura 38 - Difratoograma para a zeólita e para os catalisadores suportados em zeólita.	60
Figura 39 - Isotermas de adsorção dos catalisadores zeólita, Ag/Zeólita - I e Ag/Zeólita - FD.	61
Figura 40 - Curvas da distribuição do tamanho de poros dos catalisadores suportados em zeólita.	62
Figura 41 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/Zeólita -FD e (b) Ag/Zeólita -I. Imagens com zoom de 500x formadas por elétrons retro-espalhados.	63
Figura 42 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/Zeólita -FD e (b) Ag/Zeólita -I. Imagens com zoom de 1.500x formadas por elétrons retro-espalhados. Destaque para as regiões de quantificação pontual feito pelo EDS.	63
Figura 43 - Detalhe do catalisador Ag/Zeólita - I a) para de retículos cúbicos que se distribuem por uma área de predomínio no suporte e para b) estruturas reticulares mal formadas ou colapsadas observados em regiões dispersas.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – *atomic absorption spectroscopy* (espectroscopia de absorção atômica)
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- BJH – Barrett, Joyner e Halenda
- FD – fotodeposição
- FTIR – *fourier transform infrared* (infravermelho com transformada de Fourier)
- HPLC – *high-performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de alta eficiência)
- I – impregnação
- IFG – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
- IS – impregnação sucessiva
- NIR – *near-infrared* (infravermelho próximo)
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- PA – próprio para análise
- PANI – polianilina
- PID – *proportional-integral-derivative*
- PPY – polipirrol
- $t_{75\%}$ – tempo de conversão de 75% do nitrato em solução
- STY-DVB – estireno-divinilbenzeno
- u.a. – unidade arbitrária
- UEG – Universidade Estadual de Goiás
- UFG – Universidade Federal de Goiás
- UnUCET – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas
- UV – ultravioleta
- VIS – visível
- VMP – valor máximo permitido

RESUMO

A fotocatalise heterogênea é uma adição recente à área de redução catalítica do nitrato. Além disso, a fotoredução do nitrato e nitrito em meio aquoso surgem como a tecnologia mais promissora para descontaminação das águas por essas espécies. Ressalta-se que contaminação das águas subterrâneas e superficiais pelos íons nitrato e nitrito é cada vez mais frequente. As principais fontes de contaminação são os fertilizantes nitrogenados, a criação de animais e os sistemas de saneamento por tanques sépticos ou fossas rudimentares. Concentrações elevadas de nitrito e nitrato na água podem ocasionar graves riscos como a eutrofização dos corpos d'água e a problemas de saúde como a síndrome do bebê azul (metemoglobinemia), câncer, má formação do feto e mutação por ação das nitrosaminas. Pelo fato de muitos mananciais de água com características potáveis estarem contaminadas com essas espécies químicas, avaliou-se a remoção de nitrato e de nitrito por tratamento fotocatalítico em água desenvolvendo e testando catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxidos, em polímeros condutores e em compósitos poliméricos a fim de obter o máximo de conversão e seletividade ao azoto. Os catalisadores foram sintetizados pela técnica de impregnação por evaporação de solvente, impregnação sucessiva e por fotodeposição do metal sobre o suporte. Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em sistema em escala de bancada, com fonte de radiação do tipo UV-C ou UV-A, 64 mg de catalisador com 100 mL de solução de NO_3^- com concentração de 100 mg.L^{-1} tendo $\text{H}_2(\text{g})$ ou ácido fórmico como agente redutor. Os catalisadores de Ag/TiO_2 apresentaram boa atividade, em média de $450 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (com 75% de conversão do NO_3^-), porém com alta seletividade a amônia, cerca de 13,6%. Enquanto que os catalisadores de Ag/Zeólita apresentaram menor atividade, média de $45,5 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ com alta seletividade a $\text{N}_2(\text{g})$ e baixa seletividade a amônia, cerca de 2%. Os catalisadores de Ag/TiO_2 e Ag/Zeólita foram caracterizados por: microscopia eletrônica de varredura (MEV); difratometria de raios-X (DRX); espectroscopia FTIR; espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e análise da área superficial específica e do volume de poros. Os catalisadores suportados em estireno-divinilbenzeno ou em alumina não apresentaram atividade fotocatalítica significativa. A utilização de compósitos com polianilina (PANI) não aumentou a atividade ou seletividade dos catalisadores. A caracterização por DRX possibilitou a identificação do suporte e a presença de prata, confirmada na MEV e no AAS; O método de preparação não mostrou diferença quanto à conversão para $\text{N}_2(\text{g})$, porém os suportes apresentaram diferenças na atividade e seletividade. Os resultados são promissores para continuação das pesquisas com modificações da titânia e da zeólita.

Palavras-chave: fotoredução catalítica, radiação UV, prata, titânia, zeólita.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis is a recent addition to the area of catalytic reduction of nitrate. Furthermore, photoreduction of nitrate and nitrite in aqueous solution appears as the most promising technology for the decontamination of waters by these species. The contamination of groundwater and surface water by nitrate and nitrite is increasingly common. The main sources of contamination are nitrogen fertilizers, breeding and septic tanks or rudimentary cesspools. High concentrations of nitrite and nitrate in water can cause serious risks such as eutrophication and health problems such as blue baby syndrome (methemoglobinemia), cancer, birth defects and mutation per share of nitrosamines. Because many sources of potable water characteristics are contaminated with these chemical species, we evaluated the removal of nitrate and nitrite in water by photocatalytic treatment developing and testing monometallic and bimetallic catalysts supported on oxides, conductive polymers and polymer composites in order to obtain maximum conversion and selectivity to nitrogen. The catalysts were synthesized by impregnation technique by evaporation of solvents, subsequent impregnation and photodeposition metal on the support. The photocatalytic tests were conducted in bench scale system, with the radiation source UV-C or UV-A, 64 mg of catalyst with 100 mL of solution with concentration is $100 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ with H_2 (g) or formic acid as a reducing agent. Ag/TiO₂ catalysts showed good activity on average $450 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (with 75% conversion of NO₃⁻), but with high selectivity to ammonia, about 13.6%. While the catalysts of Ag/Zeolite showed less activity, on average $45.5 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ with high selectivity to N₂(g) and low selectivity to ammonia, about 2%. Catalysts Ag/TiO₂ and Ag/Zeolite were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry (AAS) and analysis of the specific surface area and volume pores. The catalysts supported on styrene-divinylbenzene or alumina showed no significant photocatalytic activity. The use of composites with polyaniline (PANI) did not increase the activity and selectivity of catalysts. The characterization by XRD led to the identification of the support and presence of silver confirmed in SEM and AAS; The method of preparation showed no difference in conversion to N₂(g), but the brackets show differences in the activity and selectivity. The results are promising for further research with modifications of titania and zeolite.

Keywords: catalytic photoreduction, UV radiation, silver, titania, zeolite.

1 INTRODUÇÃO

A água é a chave da vida, essencial para manutenção da humanidade e dos seres vivos. Dessa forma, é muito importante dispor de uma reserva adequada, segura e acessível. A água potável não representa nenhum risco à saúde ao longo de vida, incluindo as diferentes sensibilidades que podem ocorrer nas diversas fases da vida (bebês, crianças, debilitados e idosos) (WHO, 2011; CORCORAN et al., 2010).

A poluição das águas é um problema sério, os contaminantes químicos eram muitas vezes considerados uma prioridade inferior em relação aos biológicos, devido aos efeitos adversos estarem associados à exposição prolongada (THOMPSON et al., 2007). Os esgotos, os resíduos industriais e os resíduos agrícolas somam dois milhões de toneladas de águas residuárias sendo despejadas em canais em todo o mundo. Fator esse, que contribui para que mais de 1,8 milhões de crianças com menos de cinco anos morram por ano devido as doenças relacionadas com a água contaminada (CORCORAN et al., 2010).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) detectou um aumento na poluição e degradação dos aquíferos em todo o mundo, principalmente devido à microorganismos e espécies químicas (WHO, 2011). O nitrato em águas subterrâneas e superficiais associado à agricultura foi um dos primeiros contaminantes químicos a causar preocupação entre as autoridades de saúde pública e concessionários de água (THOMPSON et al., 2007).

O nitrato é encontrado nas águas em todo mundo e apresenta problemas quando ingerido em concentrações elevadas. A redução do nitrato a nitrito no intestino pode causar metemoglobinemia tanto em recém-nascidos quanto em adultos deficientes em glicose-fosfato-desidrogenase. O risco para a doença aumenta com a presença de nitrito (THOMPSON et al., 2007; MURPHY, 1991)

A Diretiva Nitratos, de 1991, é um dos mais antigos documentos oficiais da União Européia para o controle da poluição e a melhoria da qualidade das águas. Atualmente a OMS estabelece valores de referência para água de consumo humano (água potável), esses valores usualmente são seguidos pelas políticas internacionais e nacionais. Os limites de nitrato, nitrito e amônia para ingestão em água potável são de 50, 3,0 e 1,5 mg.L⁻¹, respectivamente. No entanto, recomenda-se que o tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito seja eficiente atingindo níveis iguais ou inferiores a 5 mg.L⁻¹ para nitrato e 0,1 mg.L⁻¹ para nitrito (WHO, 2011).

A principal desvantagem das atuais tecnologias de tratamento de água com nitrato e nitrito esta na formação de resíduos, todos os processos físico-químicos produzem resíduos

muito concentrados, esses baseiam-se principalmente em reter as espécies nitrato em uma salmoura. Quanto à desnitrificação biológica problemas surgem com a disposição de lodo, que deve seguir critérios rigorosos para evitar o agravamento de outros problemas ambientais além de apresentar problemas pelas espécies intermediárias indesejadas – NO_2^- , NO_x , e N_2O – devido à sensibilidade de variações externas (SHRIMALI e SINGH, 2001; BARBOSA, 2011).

As desvantagens das tradicionais tecnologias de tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito tornam a fotoredução catalítica do nitrato e nitrito a técnica mais promissora atualmente para descontaminação de águas contaminadas com essas espécies. Essa tecnologia oferece diversas vantagens e a principal é oferecer um processo livre da produção de novos resíduos, quando não ocorre produção de amônia ou quando a produção de amônia está dentro dos limites de potabilidade.

A fotocatalise é adequada para a redução de contaminantes, pois oferece baixo custo de operação além da possibilidade de instalações móveis e de pequeno porte. Apesar das diversas vantagens da catálise e da fotocatalise, a atividade e seletividade dos catalisadores ainda podem ser mais bem estudadas para atingir melhores resultados (ANDERSON, 2012). Atualmente, pouco reporta-se sobre fotocatalise de nitrato em água e os trabalhos encontrados sugerem a continuação das pesquisas para sistemas que possa ter aplicação industrial e apresentem alta seletividade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve por objetivo avaliar a remoção de nitrato e de nitrito por tratamento fotocatalítico em água com característica potável desenvolvendo e testando catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxidos, em polímeros condutores e em compósitos poliméricos a fim de obter o máximo de conversão e seletividade a nitrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste trabalho:

- Converter um sistema catalítico para fotocatalítico, implementando uma fonte de radiação UV e avaliar se os catalisadores nas condições empregadas oferecem vantagens quando excitados na região do ultravioleta com radiação do tipo UV-C tendo $H_2(g)$ como agente redutor;
- Sintetizar catalisadores suportados em alumina, estireno-divinilbenzeno, titânia ou zeólita recobertos ou não com polianilina e prata como metal dopante, promotor dos sítios ativos.
- Avaliar a atividade e seletividade desses catalisadores submetidos ao ensaio de fotoredução de nitrato em água quando excitados na região do ultravioleta com radiação do tipo UV-A e tendo ácido fórmico como agente redutor.
- Caracterizar os catalisadores de melhor performance – alta atividade e seletividade – quanto a morfologia, aos grupos funcionais, a fase cristalina, a composição elementar de prata e quanto as propriedades texturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ORIGEM DAS ESPÉCIES NITRATO E NITRITO EM ÁGUA

Os íons nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) são formas de nitrogênio presentes nos meios aquáticos. O nitrato é a forma mais estável de nitrogênio combinado em sistemas oxigenados. Embora seja quimicamente inerte, pode ser reduzido em condições específicas, por exemplo, ação microbiana, hidrogenação catalítica ou fotocatalise (WHO, 2011; BARRABÉS e SÁ, 2011). O nitrito contém o nitrogênio em um estado de oxidação relativamente instável e os processos químicos e biológicos podem reduzir o nitrito ou oxidá-lo a nitrato (WHO, 2011).

3.1.1 Origem natural

Os íons nitrato e nitrito estão presentes nos ecossistemas naturais dos seres vivos, compreendem o ciclo biogeoquímico do nitrogênio, Figura 01. Grande parte do nitrogênio encontrado no solo está na forma de materiais orgânicos, na maioria, animais e plantas em decomposição e dejetos de animais. Os micro-organismos atuam nos compostos nitrogenados de mais fácil acesso transformando-os em substâncias mais simples, ou seja, mineralizando o nitrogênio orgânico (FERREIRA, 2005).

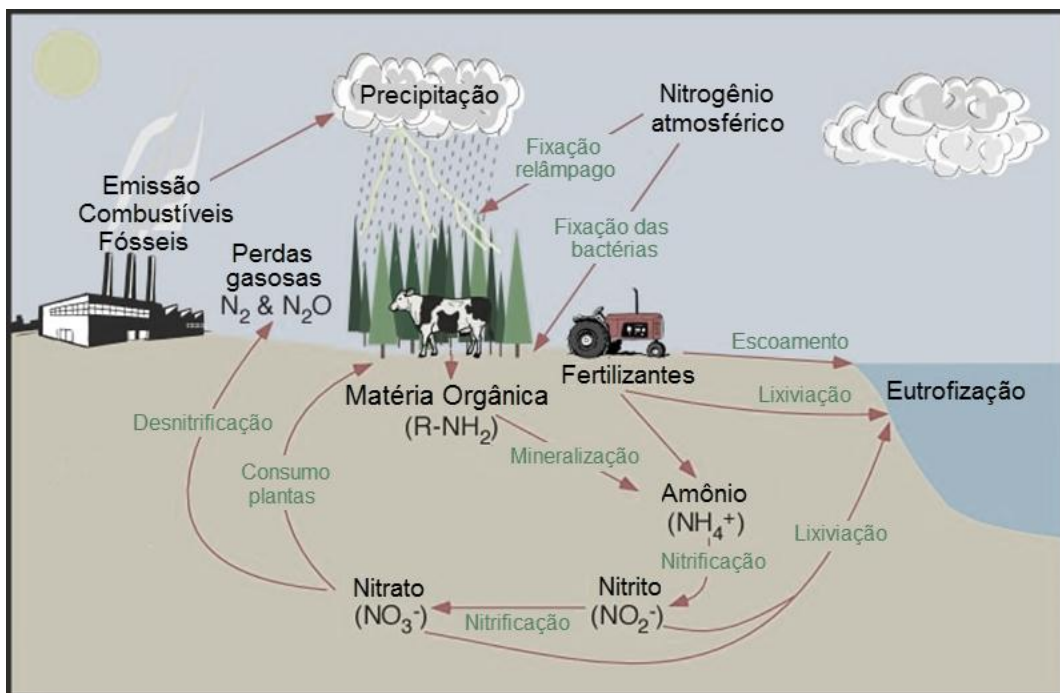


Figura 1 - Esquema para o ciclo do nitrogênio. Fonte: Adaptado de PIDWIRNY (2006).

As bactérias saprofiticas e alguns vírus alimentam-se de proteínas (aminoácidos) e liberam o excesso de nitrogênio na forma de amônia (NH_3) em água, que é rapidamente protonada a amônio (NH_4^+). O amônio e a amônia podem ser assimilados como nutrientes para vegetais e sob boas condições de aeração, são rapidamente oxidados pelas bactérias nitrificadoras à nitrato (FERREIRA, 2005; PIDWIRNY, 2006).

As diversas formas nitrogenadas quando oxidadas completamente formam o íon nitrato. O nitrato pode ser absorvido pelas plantas durante o seu crescimento e utilizados na síntese de compostos orgânicos nitrogenados. A Tabela 01 apresenta os estados de oxidação do nitrogênio (WHO, 2007; PIDWIRNY, 2006).

Tabela 1 - Níveis de oxidação do nitrogênio.

Forma física	Estado de oxidação do N						
	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Soluções aquosas e sais	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$				NO_2^-		NO_3^-
Fase gasosa	NH_3	N_2	N_2O	NO		NO_2	

NH_4^+ - íon amônio; NH_3 - amônia; N_2 - nitrogênio (substância simples); N_2O - óxido nitroso; NO - óxido nítrico; NO_2^- - íon nitrito; NO_2 - dióxido de nitrogênio; NO_3^- - íon nitrato. Adaptação de BAIRD (2002).

3.1.2 Origem antropogênica

O nitrato e o nitrito podem atingir tanto as águas superficiais e subterrâneas, como consequência da atividade agrícola, do tratamento de águas residuárias e da oxidação de compostos orgânicos nitrogenados (lixo orgânico, excremento animal e fossas sépticas) (WHO, 2007).

A contaminação por NO_3^- é evidenciada em diversas partes do mundo, principalmente devido à agricultura e a grande área de terra utilizada pela mesma, à adubação de origem animal e ao uso de fertilizantes minerais. Entre os nutrientes, o nitrogênio em fertilizantes é o elemento de maior preocupação em relação à contaminação das águas subterrâneas. Dentre os compostos nitrogenados o nitrato e o nitrito apresentam destaque pelos efeitos adversos à saúde (APPLEYARD e SCHMOLL, 2006).

A instrução normativa número 05 de 2007, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil, que aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura cita: a) 168 fertilizantes minerais simples; b) 32 fertilizantes minerais simples que possuem nitrogênio; e c) 16 fertilizantes minerais simples que possuem nitrogênio na forma nítrica.

Na adição de fertilizantes nitrogenados, mesmo que não se apresentem na forma nítrica, ocorre conversão a nitrato ainda no solo (ALABURDA e NISHIHARA, 1998;

MOREIRA, 2003). O nitrato excedente, oriundos dos fertilizantes ou dos compostos orgânicos, move-se com as águas subterrâneas. Em condições aeróbias, o nitrato penetra em grandes quantidades para o aquífero, devido a pouca ou ausente degradação e assimilação. Já em condições anaeróbias, o nitrato pode ser desnitrificado ou degradado quase totalmente a nitrogênio gasoso $N_2(g)$. O nitrito é comumente utilizado como conservantes em alimentos industrializados e carnes, esse íon é muito reativo, por exemplo, possui a capacidade de oxidar antioxidantes e de converter o Fe^{2+} da hemoglobina em Fe^{3+} (WHO, 2007).

O adubo animal (estrupe) consiste principalmente de matéria orgânica, nutrientes e microminerais. O teor de nutrientes (N, P e K) do adubo animal varia consideravelmente dependendo do animal, da umidade do estrume e da alimentação. O estrume “sólido” do gado de corte pode produzir até 21 gramas de nitrogênio por quilograma de estrume ($g.kg^{-1}$) e das aves domésticas até $32 g.kg^{-1}$. Inclusive, as aves podem produzir no estrume “líquido” até $10 g.L^{-1}$ de N (APPLEYARD e SCHMOLL, 2006).

A produção de esgoto também é fator crucial da contaminação por nitrato nas águas, devido ao excesso de matéria orgânica nitrogenada presente no esgoto. No Estado de Goiás, por exemplo, apenas 24,4 % dos municípios possuem algum tipo de tratamento de esgoto, número preocupante analisando que os demais municípios geralmente despejam o esgoto coletado em redes fluviais e o esgoto não coletado em fossas sépticas, contaminando diretamente as águas (BRASIL, 2010).

3.2 ASPECTO NACIONAL DA CONTAMINAÇÃO POR NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

No Brasil a ocorrência de nitrato em águas subterrâneas já foi constatada por alguns autores (Tabela 02). Em certas regiões, o nível chega a ser extremamente acima do limite permitido. De modo geral, os autores supõem que os valores mais elevados para a concentração de nitrato são observados nas regiões mais antigas, regiões centrais, áreas de grande adensamento urbano e na ausência de um sistema de saneamento apropriado. Acredita-se que o processo de contaminação parece se incrementar com o passar dos anos e com o aumento da densidade populacional.

Varnier et al. (2010), Tabela 02, além de analisarem o nitrato, analisaram os demais compostos nitrogenados, nitrogênio orgânico, amônio e nitrito, no entanto, muitos pontos da sua amostragem estiveram abaixo do limite de detecção, denotando um ambiente oxidante para toda a área de estudo, o que propicia a existência de nitrato de forma abundante e estável. Os demais trabalhos citados na Tabela 02 não citam valores referentes à nitrito.

Tabela 2 - Exemplos de estudos realizados no Brasil com ocorrência de nitrato em águas subterrâneas. Concentração média e valor máximo encontrado em mg.L^{-1} de NO_3^- .

Local	Identificação	Média	Máximo	Fonte
Natal, RN	Bebedouros da UFRN	65,3	122,05	Petta et al. (2005)
Dunas, Natal, RN	poços de abastecimento	60,2	95,2	Cabral et al. (2009)
Marília, SP	poços de abastecimento	46,7	74,7	Varnier et al. (2010)
Urânia, SP	poços de abastecimento	42,0	172,9	Cagnon (2003)
Águas Lindas, GO	poços de abastecimento	9,9	77,5	Campos e Rohlfs (2010)

Os resultados expressos em N-NO_3^- foram convertidos para NO_3^- .

Varnier e Hirata (2000) trabalharam com aquíferos rasos próximo ao parque ecológico do Tietê, São Paulo. Seus resultados indicaram contaminação por nitrato proveniente do sistema de fossa séptica com valores acima do limite permitido pela legislação nacional. Nesse trabalho os valores referentes à nitrito permaneceram abaixo do $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$.

Silva e Araujo (2003) estudaram poços rasos em Feira de Santana – Bahia, e mostraram que 88,2% das amostras analisadas encontravam-se com a concentração de nitrato acima do recomendado pela legislação vigente. Os teores de nitrito em 100% das amostras estiveram conforme legislação.

3.3 PROBLEMAS DO ACÚMULO DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUAS

Pela origem natural do nitrato e do nitrito é notório que esses naturalmente fazem parte dos ecossistemas naturais dos seres vivos. Entretanto, concentrações elevadas de nitrato e nitrito em água podem ocasionar riscos à saúde do homem e quase sempre apresentam problemas ambientais.

3.3.1 Problema ambiental: eutrofização

O intenso acúmulo, principalmente de nitrato, juntamente com sulfato, em águas naturais superficiais, doces ou salgadas, acelera o crescimento de algas e vegetais, resultando na deterioração da qualidade das águas. Embora seja um processo natural de maturação de um corpo d'água, a ação humana pode intensificar e acelerar esse processo i) por lançamento contínuo, mássico ou ocasional de efluentes em geral ou ii) pela lixiviação de fertilizantes no solo. Esse fenômeno é chamado de eutrofização, pode ser de origem natural ou antropogênica (BRASIL, 2004).

Na eutrofização de uma massa d'água, o processo de nitrificação é bastante acelerado em comparação ao processo de desnitrificação. A elevada proliferação de fitoplânctons é um dos primeiros indicadores da eutrofização. Em seguida, ocorre um aumento da massa de

matéria orgânica e de algas, que têm um curto ciclo de vida. As algas se proliferam e morrem rapidamente, ou seja, uma grande quantidade de algas morrem em um pequeno espaço de tempo. O excesso de matéria orgânica, incluindo as algas mortas, provoca o crescimento de organismos decompositores aeróbios, por conseguinte, diminui-se o teor de oxigênio dissolvido na água, que ocasiona a mortalidade de peixes e outros organismos aquáticos aumentando novamente a quantidade de matéria orgânica disponível na massa d'água. Quando os teores de oxigênio estão drasticamente reduzidos, os microorganismos anaeróbios aumentam em quantidade o carbono presente na matéria orgânica, o gás metano é reduzido, pois o mesmo é oxidado a gás carbônico, além de aumentar o número de toxinas e inviabilizar quase todas as formas de vida (CAMPOS e ROHLFS, 2010; BAIRD, 2002).

3.3.2 Problemas de saúde pública: metemoglobinemia e nitrosaminas carcinogênicas

A ingestão de nitrato e nitrito através das águas de abastecimento humano está associada a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metemoglobinemia, especialmente em crianças e a formação potencial de nitrosaminas carcinogênicas (ALABURDA e NISHIHARA, 1998).

Nascimento et al. (2008) citam que a maioria das intoxicações que resultam em metemoglobinemia tem como agentes causadores nitritos ou nitratos a partir de duas fontes: indústria de alimentos, como conservantes, corantes e flavorizantes; e contaminantes em água de consumo humano.

A metemoglobinemia é a síndrome clínica causada pelo aumento da concentração de metemoglobina no sangue. A metemoglobina é a forma oxidada da hemoglobina, ou seja, os íons de Fe^{2+} da hemoglobina são oxidados a Fe^{3+} , comprometendo a transferência de oxigênio entre os tecidos. O elevado teor de metemoglobina no sangue pode ser congênito ou adquirido. A forma adquirida é resultado da exposição de oxidantes diversos resumidos em dois grupos: fármacos e agentes químicos, inclusive NO_3^- e NO_2^- (NASCIMENTO et al., 2008; FERNÍCOLA e AZEVEDO, 1981).

Bebês e crianças pequenas são mais vulneráveis a metemoglobinemia devido a alguns fatores: 1) ingestão total de líquidos por quilo de peso corporal cerca de três vezes maior que a ingestão de líquidos de um adulto; 2) pH estomacal apresentar-se entre 5 e 7, permitindo a adaptação de bactérias que reduzem nitrato a nitrito e facilitando a absorção do nitrito; 3) a hemoglobina fetal é mais facilmente convertida a metemoglobina do que a hemoglobina adulta; e 4) crianças menores têm maior dificuldade de reduzir a metemoglobina à hemoglobina (FERNÍCOLA e AZEVEDO, 1981).

Outro problema frequentemente relacionado à ingestão de águas de abastecimento contaminadas com nitrito e nitrato é a formação de nitrosaminas que possuem ação carcinogênica. Reyes e Campos (1985) relatam que as características toxicológicas das nitrosaminas estão associadas a efeitos teratogênicos, mutagênicos e principalmente carcinogênicos (tumores hepáticos, renal e esofágico).

Apesar das nitrosaminas não serem compostos que compõem o íon nitrato ou não dependerem diretamente da sua presença, Melo Filho, Biscontini e Andrade (2004) citam que as condições ácidas do estômago são capazes de reduzir o nitrato a nitrito ou a grupos nitrosos e Reyes e Campos (1985) citam também que as reações de nitrosação ocorrem preferencialmente em meio ácido.

3.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM NITRATO E NITRITO.

Pouco se reporta sobre tecnologias específicas para tratamento de águas contaminadas por nitrito, devido a sua instabilidade e rápida conversão a nitrato. No entanto, geralmente as tecnologias eficientes para remoção de nitrato são satisfatórias para remover nitrito. As tecnologias de tratamento de água voltadas para remoção dos íons nitrato podem ser classificadas quanto à natureza do tratamento como: 1) processos físico-químicos, 2) processos biológicos e 3) processos catalíticos (PRÜSSE e VORLOP, 2001). Atualmente a OMS recomenda que o tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito seja eficiente atingindo níveis iguais ou inferiores a 5 mg.L^{-1} para nitrato e $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para nitrito (WHO, 2011).

Dentre os processos físico-químicos os mais conhecidos são: troca iônica, osmose reversa, coagulação e eletrodialise. A principal desvantagem de todos esses processos é a geração de resíduos muito concentrados, pois esses processos se baseiam principalmente em reter as espécies nitrato em uma salmoura, ou seja, não ocorre eliminação ou conversão a compostos inofensivos. Pelo contrário, o resíduo gerado apresenta-se ofensivo pela alta concentração de nitrato e compostos diversos (MURPHY, 1991; BARBOSA, 2011)

Os sistemas mais promissores convertem o nitrato a nitrogênio gasoso (espécie inofensiva ao meio ambiente e seres vivo) e incluem a desnitrificação biológica e os sistemas catalíticos heterogêneos. O tratamento biológico é altamente eficaz para a remoção da maior parte dos contaminantes, no entanto os processos de biodegradação são lentos e não permite graus elevados de remoção. O lodo formado durante o tratamento biológico também é um agravante, pois precisa ser eliminado, o que aumenta consideravelmente os custos de

funcionamento. Ressalta-se que a disposição de lodo deve seguir critérios rigorosos para evitar o agravamento de outros problemas ambientais. Além disso, o método também apresenta problemas pelas espécies intermediárias indesejadas – NO_2^- , NO_x , e N_2O – devido a sensibilidade de variações externas (SHRIMALI e SINGH, 2001; BARBOSA, 2011).

O Quadro 01, elaborado por Centi e Perathoner (2003), mostra as principais características das tecnologias de tratamento de água contaminadas com nitrato, com exceção da tecnologia de redução fotocatalítica. O quadro aborda as duas principais, e provavelmente mais utilizadas, tecnologias baseadas no processo físico-químico, troca iônica e osmose reversa, como aborda também o processo biológico e a redução catalítica.

Quadro 1 - Comparação das tecnologias de recuperação da água após contaminação de nitrato conforme os critérios listados.

Critério \ Tecnologia	Troca iônica	Osmose Reversa	Desnitrificação Biológica	Redução catalítica
Destino do nitrato	Adsorvido e concentrada	Adsorvido e concentrada	Transformado em $\text{N}_2(\text{g})$	Transformado em $\text{N}_2(\text{g})$
Resíduo gerado	Salmoura	Salmoura	Bactérias no lodo	Nenhum
Aditivos químicos	Cloreto de Sódio	Acido Sulfúrico e Bases	Etanol e ácido fosfórico	$\text{H}_2(\text{g})$
Eficiência na purificação da água (%)	85 - 98	75 - 80	98	98 - 100
Flexibilidade nas variáveis operacionais	Média	Média	Baixa	Alta
Consumo de energia	Médio	Alto	Médio	Baixo
Móvel	Sim	Sim	Não	Sim
Capacidade de gerenciamento	Boa	Boa	Ruim	Boa
Tipo de operação	Regeneração periódica	Contínua	Contínua	Contínua
Sensibilidade à desativação	Média	Alta	Alta	Média
Controle automático	Simple	Simple	Complexo	Simple
Tempo de inicialização	Imediato	Imediato	Maior que 1 mês	Imediato
Monitoramento necessário	Pouco	Pouco	Intenso	Pouco
Seletividade do processo	Baixa	Baixa	Alta	Alta
Odores	Não	Não	Sim	Não
Barulho	Alguns	Elevado	Nenhum	Nenhum
Custo indicativo* (Euros/m³)	0,15 - 0,25	0,4 - 0,6	0,2 - 0,3	0,25 - 0,55
Sensibilidade do custo em baixa escala	Média	Alta	Alta	Baixa
Utilização multipropósito**	Nenhum	Depende do tamanho molecular	Alguns***	Altamente eficiente

* Estimativa de custo para 1000 m³.d⁻¹. ** Remoção de pesticidas e de componentes halogenados. *** Sensibilidade à pesticida. Fonte: Adaptado de CENTI e PERATHONER (2003).

Para a redução catalítica, Centi e Perathoner (2003) destacam que a tecnologia permite um processo praticamente livre de resíduos, e pode ser escalável de pequena a grande

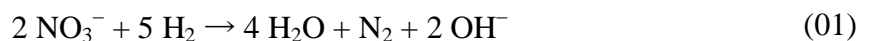
aplicação. Não há produção de ruído e o consumo de energia é relativamente baixo. Citam também que o valor varia consideravelmente dependendo da quantidade de água a ser tratada, da composição da água e de outros fatores não mencionados.

3.4.1 Redução catalítica

Visto as desvantagens dos processos anteriores a redução catalítica do nitrato é a técnica mais promissora, oferece diversas vantagens, pode ser executada sob condições normais de temperatura e pressão, pode ser projetada tanto para grandes estações quanto para estações móveis ou portáteis e oferece como principal vantagem um processo livre da produção de novos resíduos, quando não ocorre produção de amônia ou quando a produção de amônia está dentro dos limites de potabilidade (BARRABÉS e SÁ, 2011; ANDERSON, 2012).

Vorlop e Tacke (1989) foram os primeiro autores a descrever o processo de remoção de nitrato em água por essa tecnologia. Esse processo consiste na hidrogenação catalítica do nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso. Os autores, à época, concluíram que o nitrato pode ser reduzido somente sobre catalisadores bimetálicos, preferencialmente paládio-cobre, enquanto que o nitrito pode ser reduzido sobre catalisadores monometálicos, preferencialmente paládio.

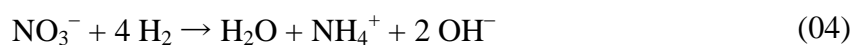
A reação proposta para a redução catalítica é descrita conforme a Equação 01 (BARBOSA et al., 2013; BARRABÉS e SÁ, 2011).



Na reação global, o nitrato é convertido em nitrogênio como produto principal. O nitrito, um produto intermediário (Equação 02) é reduzido para produzir nitrogênio (Equação 03).



A formação de amônio é o principal inconveniente do processo. Um dos fatores que contribuem para a sua formação é o aumento do pH da solução provocada pela formação de OH^- . Amônio pode ser formado tanto na reação de nitrato quanto de nitrito (Equações 04 e 05).



A adição de $\text{CO}_2(\text{g})$, ou HCl ao meio reacional surgiu como alternativa para manter o pH reduzido e diminuir a formação de amônio. O hidrogênio é normalmente usado como um

reduzidor nesta reação, no entanto, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético, etanol e outros compostos já foram testados como doador de elétrons (DODOUCHE et al., 2009; PRÜSSE e VORLOP, 2001)

Prüsse e Vorlop (2001) concluíram que a redução ocorre em duas etapas, no caso dos catalisadores bimetálicos, conforme Figura 02. A figura representa um esquema de um catalisador bimetálico do tipo PdMe – Paládio-Metal – sobre um suporte (parte central da Figura 02). À esquerda um esquema de adsorção e redução do nitrito sobre a superfície de Pd e a direita um esquema de adsorção e redução do nitrato sobre a superfície bimetálica tipo PdMe.

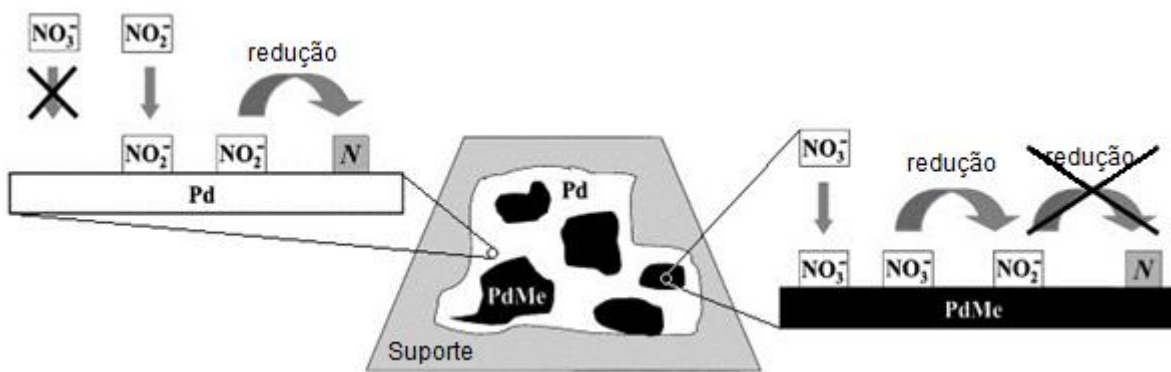


Figura 2 - Esquema para um catalisador bimetálico e o mecanismo de redução de nitrato e nitrito. N: espécie nitrogênio reduzida. Fonte: Adaptado de PRÜSSE e VORLOP (2001).

Desde o trabalho de Vorlop e Tacke (1989) multiplicaram-se as combinações de catalisadores bimetálicos. Além dos metais utilizados, os estudos surgiram modificando diversas condições reacionais, como o método de preparo do catalisador, o suporte utilizado e o pH reacional.

Soares et al. (2010) citam que a atividade e seletividade dos catalisadores bimetálicos é dependente: i) da interação entre os metais, que pode ser controlada pelo método de preparação; ii) pela natureza do metal promotor, segundo metal; iii) pela razão entre os dois metais e iv) pelas condições de operação. Barrabés e Sá (2011) complementam descrevendo que um bom suporte deve ser capaz de adsorver nitratos, garantir a alta dispersão do metal e ser ligeiramente ácido, a fim de controlar a concentração de hidroxilas em torno dos sítios ativos.

Todos esses fatores são estudados a fim de otimizar o processo. A performance ideal de um catalisador para essa finalidade é atingir a máxima seletividade a $\text{N}_2(\text{g})$ com baixa ou nenhuma formação de amônio. Caso o subproduto amônio seja persistente a concentração final dessa espécie nunca deve ultrapassar o valor máximo permitido de potabilidade.

A hidrogenação catalítica com catalisadores bimetálicos é o mais comum dos processos empregados embora sistemas monometálicos e processos fotocatalíticos tenham demonstrado eficiência para remoção do nitrato. Nos sistemas monometálicos não se tem um segundo metal como promotor da reação, no entanto, geralmente, utilizam-se suportes de óxidos metálicos como Fe_3O_4 ou SnO_2 (SUN et al., 2012; GAVAGNIN et al, 2002).

3.4.1.1 Redução fotocatalítica

A fotocatalise heterogênea aborda uma grande variedade de reações, dentre elas: oxidação parcial ou total, desidrogenação, transferência de hidrogênio, descontaminação da água, remoção de gás poluente, dentre outros. A fotocatalise pode ser considerada como uma das novas "tecnologias de oxidação avançada" para tratamento e purificação do ar e ou da água, segundo Herrmann (1999).

Barrabés e Sá (2011) citam que a fotocatalise é uma adição recente à área de redução catalítica de nitrato. Os primeiros trabalhos mostraram o alto potencial para a redução do nitrato em água e foram revelados por Zhang et al. (2005), Gao et al. (2004) e complementados por Sá et al. (2009), Wehbe et al. (2009), Anderson (2012) dentre outros.

De modo geral fotocatalise heterogênea, incluindo a fotoredução do nitrato, pode ser desdobrada em cinco etapas independentes:

1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície do catalisador;
2. Adsorção dos reagentes;
3. Reação, na fase adsorvida;
4. Dessorção do produto(s);
5. Remoção dos produtos da região da interface.

Os princípios que regulam a cinética, bem como massa de catalisador, o comprimento de onda, a concentração inicial e a temperatura são os principais fatores de influência desse processo (HERRMANN, 1999). A fotocatalise é adequada para a redução de contaminantes, incluindo nitrato, pois oferece baixo custo de operação além da possibilidade de instalações móveis e de pequeno porte. Apesar das diversas vantagens da catálise e da fotocatalise, a atividade e seletividade dos catalisadores ainda podem ser mais bem estudadas para atingir melhores resultados (ANDERSON, 2012).

Um esquema geral envolvendo a titânia, um catalisador mássico, foi representado por Herrmann (1999) onde é representado o consumo dos reagentes e a formação dos produtos em exposição à radiação (Figura 03).

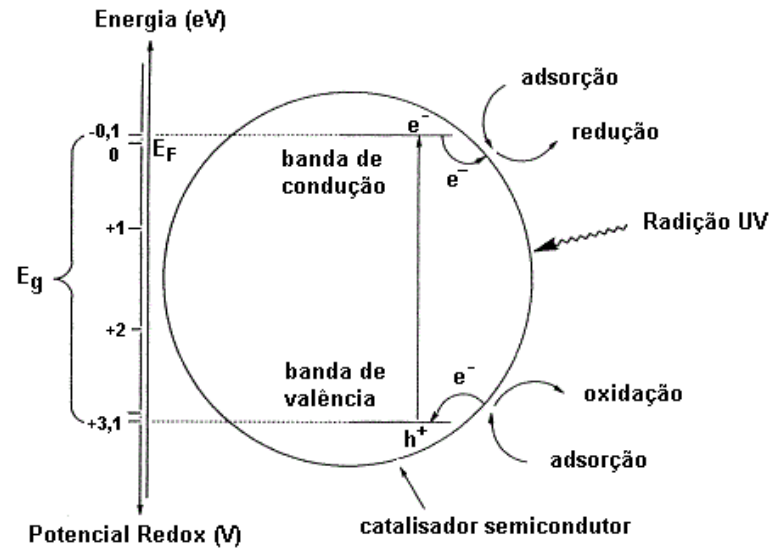
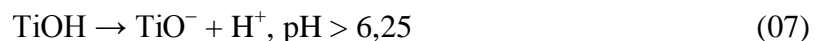
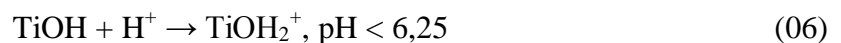


Figura 3 - Esquema do processo fotocatalítico sobre TiO_2 . Fonte: Adaptado de HERRMANN (1999).

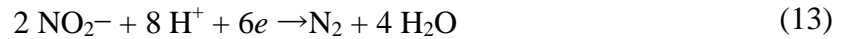
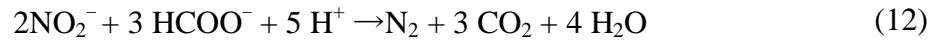
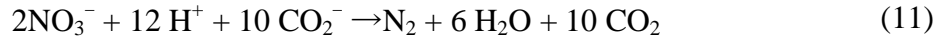
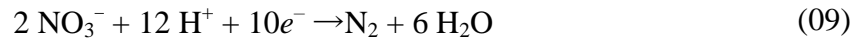
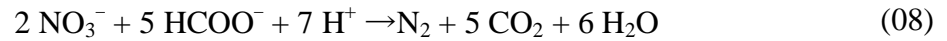
A principal diferença entre a fotocatalise e a catalise é o método de ativação do catalisador que passa a ser via fóton na fotocatalise. Quando os catalisadores semicondutores são irradiados com fótons, cuja a energia é igual ou superior a energia do *band-gap*, ocorre adsorção desses fótons e a criação de pares de elétrons doadores, que se dissociam em foto-elétrons. Nesse processo ocorre o consumo do reagente doador de elétrons (por exemplo, hidrogênio gasoso, ácido fórmico ou ácido oxálico) e os foto-elétrons livres reduzem a espécie NO_3^- também adsorvidos sobre o catalisador.

A adição de reagentes doadores de elétrons ao processo fotocatalítico visa promover o melhor desempenho do sistema reacional (ZHANG et al., 2005). A seleção do reagente doador de elétrons pode ser importante na determinação do desempenho do catalisador para a remoção de nitrato (ANDERSON, 2012; SÁ et al., 2009).

Lozovskii et al. (2009) cita que na superfície de TiO_2 existem grupos titanol Ti-OH , os quais possuem propriedades anfótericas, isso implica que a reação produzida sobre TiO_2 depende substancialmente do pH do meio, Equações 06 e 07.



Zhang et al. (2005) reportam que em meio ácido, os íons H^+ são adsorvidas sobre a superfície de dióxido de titânio, o qual, possui capacidade de troca de prótons. Os elétrons fotogerados podem juntar-se aos íons H^+ adsorvidos, para formar radicais H^\bullet adsorvidos, que são capazes de reduzir o nitrato ou o nitrito. Dessa forma os autores sugerem às Equações 08, 09, 10, 11, 12, 13 e 14 para redução das espécies.



Anderson (2012) sugere um esquema representando a remoção simultânea do nitrato e do ácido oxálico em solução para redução fotocatalítica do nitrato (Figura 04). Nesse esquema utiliza-se o TiO_2 como suporte semiconductor dopado com ouro. Similar à Figura 03 o autor representa a adsorção (subscrito “ad”) e oxidação do oxalato para promover a redução da outra espécie adsorvida, no caso o nitrato.

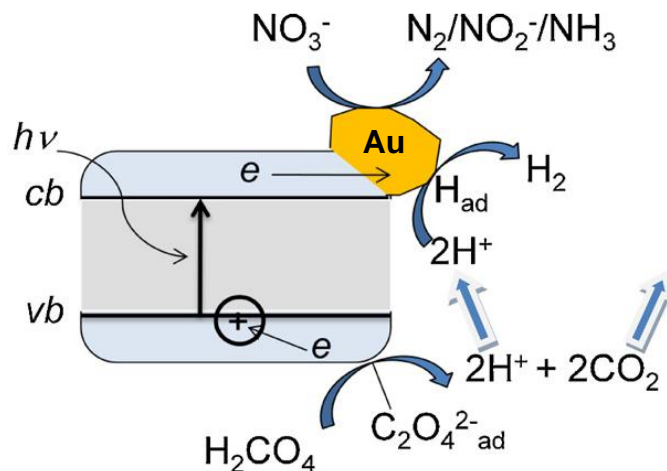


Figura 4 – Esquema para redução do nitrato em solução utilizando ácido oxálico como agente redutor. Fonte: Adaptado de ANDERSON (2012)

As combinações de metal e suporte não restringiram somente a redução catalítica, expandiram-se para a fotocatalise. Por exemplo, Sá et al. (2009) trabalharam com catalisadores bimetálicos e titânia e Hirayama et al. (2012) estudaram suportes do Al_2O_3 , SiO_2 , carvão ativado, além do TiO_2 . Além dos trabalhos mencionados acima, pouco reporta-se sobre fotocatalise de nitrato em água e os trabalhos encontrados não referem-se a suportes poliméricos do tipo polipirrol ou polianilina associados a fotocatalise.

Dodouche e Epron (2007) trabalharam com hidrogenação catalítica de nitrato com polianilina (Pani) e polipirrol como suporte, e concluíram que o polímero condutor promove uma maior redução das espécies nitrito em água, embora o processo não seja independente do

tipo de suporte polimérico utilizado. Este resultado confirma que os polímeros condutores possuem atividade intrínseca na reação catalítica.

Barbosa et al. (2013) trabalharam com redução catalítica do nitrato utilizando um material inédito para área, o suporte polimérico de estireno-divilbenzeno (STY-DVB), com o objetivo de melhorar a seletividade de N_2 . Os autores citam que a utilização de um novo tipo de suporte bem adaptado para o tratamento da água pode ajudar a melhorar o desempenho catalítico da reação que deve ocorrer à temperatura e pressão ambiente. Nesse trabalho, a seletividade foi 93% a $N_2(g)$ com 100% de conversão em 40 min.

Pfaff et al. (2002) e Rodriguez et al (2005) utilizaram catalisadores bimetálicos suportados com zeólita na redução catalítica do nitrato e obtiveram boa conversão e atividade. No entanto, apesar de não haver, ainda, referências a trabalhos com material zeolítico na fotoredução do nitrato em água, trabalhos de fotocatalise com zeolitas e combinação de zeólita-titânia já foram publicados por Chatti et al. (2007), Chatti et al. (2010) e Najafabadi e Taghipour (2012).

O papel da troca de metais e suportes se baseia na capacidade dos mesmos captarem elétrons aumentando a probabilidade destes serem usados na redução do nitrato. Observou-se com frequência a eficácia no uso do ácido fórmico como o melhor reagente doador de elétrons (ZHANG et al., 2005; SÁ et al., 2009; WEHBE et al., 2009)

4 MATERIAL E MÉTODOS

O preparo dos catalisadores e os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos no Instituto Federal Goiás (IFG) – Campus Goiânia com apoio da Coordenação de Química que concedeu os Laboratórios de Pesquisa Experimental e de Pesquisa Instrumental. As análises dos produtos de reação ocorreram nos Laboratórios de Análise Instrumental da Universidade Estadual de Goiás (UEG) e de Pesquisa Instrumental do IFG. Realizou-se a caracterização dos catalisadores, principalmente, na Central Analítica Multiusuário da Universidade Federal de Goiás (UFG), as análises complementares para caracterização dos catalisadores foram efetuadas no Laboratório de Pesquisa Instrumental do IFG e no Departamento de Física da UFG.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Listam-se os equipamentos (e marca) essenciais utilizados para síntese e caracterização dos catalisadores e ensaios fotocatalíticos:

- Agitador orbital (Biomixer, TS-2000A);
- Analisador de área específica e volume de poros (Micromeritics, ASAP-2010);
- Balança analítica precisão de 0,0001 g (Marte, AY220);
- Banho ultratermostizado (Marconi, MA 184);
- Bomba de vácuo (Primatec, 131);
- Centrifuga de tubos (HSislab, Basic);
- Chapa de aquecimento e agitação (Tecnal, TE 085);
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Young Lin, YL9100HPLC);
- Difrátômetro de Raios X (Shimadzu, DRX6000);
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Unicam, 939 AA);
- Espectrofotômetro UV/VIS (Femto, 800 XI);
- Espectrômetro FTIR (Rayleigh, WQF-520 FTIR);
- Espectrômetro NIR (Spetrum 100N, PerkinElmer);
- Estufa de secagem (Med Steel, ESTS 9);
- Microscópio Eletrônica de Varredura (JEOL, JSM – 6610) equipado com EDS (ThermoScientific, NSS SpectralImaging);
- Mufla (EDG Equipamentos, EDG3P-S);
- pHmetro (Digimed, DM-20);

- Ultrapurificador de água (Megapurity, MegaUP).

Os principais reagentes utilizados foram:

- Acetonitrila grau HPLC (JT Baker)
- Ácido clorídrico PA (Dinâmica)
- Ácido fórmico (Vetec)
- Ácido fosfórico PA (Vetec)
- Anilina (Dinâmica)
- Cloreto de amônio PA (Cinética)
- Dióxido de titânio (Degussa P25)
- Estireno-divinilbenzeno (Cedido por Barbosa D.P, UFG)
- Fenol PA (Tedia)
- Fosfato de amônio dibásico (Vetec)
- Octilamina (Sigma-Aldrich)
- Hidrogênio gasoso 4.0 (White Martins)
- Hidróxido de sódio lentilhas (Mallinckrodt)
- Hipoclorito de sódio 2,5 % (Synth)
- Nitrato de potássio PA (Quimibrás)
- Nitrato de prata PA (Cennabras)
- Nitrito de potássio PA (Quimex)
- Nitrogênio gasoso 3.0 (White Martins)
- Nitroprussiato de sódio PA (Qhemis)
- Solução padrão de paládio (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de prata PA (Cennabras)
- Zeólita 5A pulverizada (Oxanil)

Os demais materiais de consumo, vidrarias e acessórios são comuns em qualquer laboratório básico de análise ou estão implícitos, apesar de serem fundamentais para a utilização dos equipamentos citados acima. Exemplos: Coluna cromatográfica, cubeta de quartzo, membrana de filtração, brometo de potássio dentre outros.

4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os primeiros catalisadores testados foram: 1,5%Sn-1,5%Cu/Al₂O₃Cal-PPY/5%Pd (SBO 31) e 5%Pd-2%Cu/Al₂O₃-PANI (SBO 39). Esses foram cedidos de trabalhos anteriores

realizados do *Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique* CNRS. Os demais catalisadores foram sintetizados a fim de utilizar, preferencialmente, prata como sítio de ativação. No entanto, as sínteses ocorreram conforme o êxito dos ensaios fotocatalíticos.

Os catalisadores suportados foram divididos quanto ao método de incorporação do(s) metal(is) no suporte, nesse trabalho foram utilizadas as metodologias de impregnação pela evaporação do solvente, impregnação sucessiva e fotodeposição do(s) metal(is) sobre o suporte. Os suportes utilizados foram baseados em óxidos (titânia (TiO_2), alumina (Al_2O_3) e zeólita), em polímeros condutores (polianilina (PANI), estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) e polipirrol (PPY)) e em compósitos poliméricos como TiO_2 -PANI e zeólita-PANI.

A zeólita utilizada foi uma zeólita 5A pulverizada (em pó) cedida pela Oxanyl Raos Indústria e Comércio LTDA e designada nesse trabalho só com a terminologia “zeólita”.

4.2.1 Síntese por impregnação - I

As sínteses por impregnação, a fim de obter, por exemplo, 1,0 g de catalisador tendo 2% em massa de metal (2% Ag / Suporte), foram preparadas partindo de uma solução de Ag^+ e da mistura com o suporte. Uma solução de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ foi preparada de forma a obter 20,0 mg de Ag^+ em 25,0 mL de solução. Em seguida pesou-se 980,0 mg do suporte em béquer de vidro com capacidade de 50,0 mL e transferiu-se quantitativamente para o béquer, contendo o suporte, 25,0 mL da solução de Ag^+ . A suspensão resultante permaneceu por duas horas em agitação com agitador orbital em velocidade moderada na ausência de luz. O material foi submetido a aquecimento em banho de areia à 70°C por 24 horas, com eventuais agitações do solvente e do corpo de fundo. Após evaporação do solvente, os catalisadores foram levados à estufa por duas horas à 70°C e transferidos imediatamente para um dessecador até atingirem equilíbrio com a temperatura ambiente.

O catalisador Pd/ TiO_2 foi calcinado à 300°C por 2 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com o intuito de eliminar os precursores. Essa metodologia não foi seguida pelos catalisadores suportados em polímeros ou em compósitos poliméricos para evitar a degradação do suporte. Os demais catalisadores suportados em óxidos não sofreram calcinação conforme proposta de Zhang et al. (2003).

Por essa metodologia preparou-se os catalisadores listados abaixo que foram identificados com “ - I” após o material de suporte.

- 2%Ag/ Al_2O_3 - I;
- 2%Ag/PANI - I;
- 2%Ag/STY-DVB - I;

- 2%Ag/STY-DVB-PANI - I;
- 2%Ag/TiO₂ - I;
- 2%Ag/TiO₂-PANI - I;
- 2%Ag/Zeólita-PANI - I;
- 3%Pd/TiO₂ - I;
- 2%Ag/Zeólita - I.

4.2.2 Síntese por impregnação sucessiva - IS

Na impregnação sucessiva adicionou-se um segundo metal ao catalisador obtido por impregnação da mesma forma à anterior. Por exemplo, afim de adicionar 1% de Pd ao catalisador 2%Ag/TiO₂ - I, transferiu-se 4,0 mg de Pd²⁺ contido em 10 mL de solução à um béquer contendo 396,0 mg de 2%Ag/TiO₂ - I. A suspensão foi levada a agitação em sistema orbital por duas horas e a aquecimento em banho de areia à 70°C durante 24 horas com eventuais agitações do solvente e do corpo de fundo. Posteriormente foi levado a estufa por duas horas à 70°C e a descanso em dessecador até atingir o equilíbrio com a temperatura ambiente.

Os catalisadores Ag-Cu/TiO₂ e Pd-Cu/TiO₂ foram calcinados conforme calcinação ocorrida em Pd/TiO₂. Obteve-se os seguintes catalisadores por impregnação sucessiva:

- 2%Ag-1%Pd/TiO₂ - IS;
- 3%Ag-2%Cu/TiO₂ - IS;
- 3%Pd-1%Cu/TiO₂- IS;
- 5%Ag-2%Sn/PANI - IS;
- 5%Pd-2%Ag/PANI - IS.

4.2.3 Síntese por fotodeposição - FD

Apenas os catalisadores monometálicos foram preparados por fotodeposição do metal sobre o suporte. Por exemplo, a obtenção de 1,0 g de catalisador tendo 2% em massa de metal (2% Ag / Suporte) foi preparada partindo de uma solução de Ag⁺ e da mistura com o suporte sob radiação UV-A. Executou-se essa etapa com 980,0 mg do suporte para a cuba do reator de fotocatalise (Figura 05) adicionou-se 100 mL de solução de Ag⁺ com concentração de 200 mg.L⁻¹ para a cuba, isolou-se o sistema, manteve-se sob atmosfera inerte de N₂(g) e manteve-se a suspensão sob agitação intensa com exposição a radiação UV-A, obtida com um lâmpada

de vapor de Hg de 125 W sem bulbo protetor de radiação à uma temperatura aproximada de 35°C.

Após exposição de radiação, a suspensão foi filtrada a vácuo com membrana porosa de 0,45 μm (diâmetro do poro). O filtrado foi testado para presença de Ag^+ com solução de $\text{NaCl}(\text{aq})$ e o sólido retido foi levado a secagem em estufa à 70°C por 24 horas.

Nenhum catalisador obtido por essa metodologia foi calcinado. Os seguintes catalisadores foram sintetizados por fotodeposição:

- 2% $\text{Ag}/\text{Zeólita}$ - FD;
- 2% $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - FD;
- 2% Ag/TiO_2 - FD.

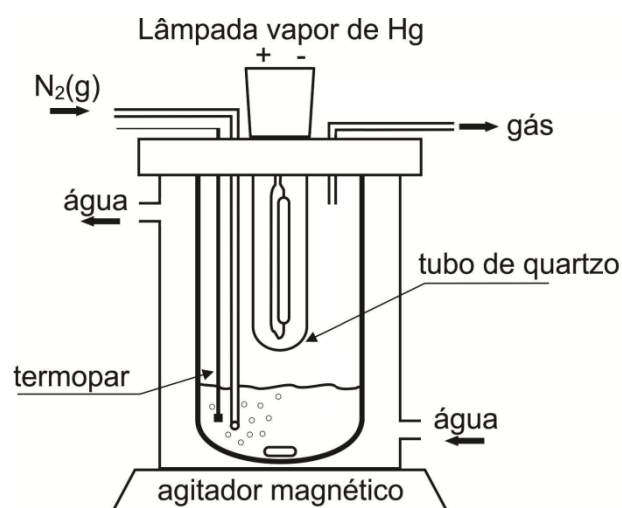


Figura 5 – Esquema de reator fotocatalítico para preparação de catalisadores por fotodeposição.

4.2.4 Síntese dos compósitos utilizados como suportes

Os compósitos TiO_2 -PANI, zeólita-PANI e STY-DVB-PANI foram sintetizados a partir da polimerização da anilina adsorvida sobre cada suporte individual. Primeiramente destilou-se a anilina a pressão reduzida em banho de óleo a 130°C, descartando a fração dos mais voláteis e dos menos voláteis. A adsorção da anilina nos suportes (TiO_2 , zeólita e STY-DVB) ocorreram individualmente, sendo que a massa do monômero correspondeu a 10% da massa do suporte. Adicionou-se, por exemplo, 100 mg (98 μL) de anilina na forma de múltiplas gotas à um vidro relógio e transferiu-se para um dessecador (sem sílica), nesse mesmo dessecador outro vidro relógio foi colocado contendo 900 mg de TiO_2 . O dessecador foi então fechado e submetido à pressão reduzida por dois minutos e imergido em banho-maria à 60°C por pelo menos uma hora ou até que toda a anilina não fosse mais visível no vidro relógio. O dessecador permaneceu em repouso à pressão reduzida por 24 horas em ambiente escuro.

Posteriormente a anilina adsorvida foi polimerizada com HCl e $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ conforme adaptação de metodologia seguida por Dodouche e Epron (2007). Pesou-se 310 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e solubilizou-se em 7,3 mL de HCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, uma alíquota aproximada de 10 mL de água ultrapura foi adicionada para facilitar a solubilização. O suporte com anilina adsorvida foi transferido para o béquer contendo a solução de HCl / $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o conjunto foi levado à agitação orbital por 20 horas. Em seguida o compósito resultante foi seco em banho de areia por 24 horas à 70°C .

4.3 ENSAIO FOTOCATALÍTICO DOS CATALISADORES

Os ensaios fotocatalíticos foram divididos quanto ao comprimento de onda da radiação emitido pelas lâmpadas utilizadas. Portanto, têm-se as duas categorias: ensaios fotocatalíticos com lâmpadas UV-C ($\lambda_{\text{máx}}=250 \text{ nm}$) e ensaios fotocatalíticos com lâmpadas UV-A ($\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$). Ressalta-se a troca das lâmpadas UV-C por lâmpadas UV-A acarretou na troca da potência das lâmpadas utilizadas pela restrita disponibilidade comercial.

4.3.1 Ensaios fotocatalíticos com lâmpadas UV-C

Nos testes fotocatalíticos realizados com radiação do tipo UV-C foi utilizado como fonte de radiação a lâmpada Osram tubular 16 mm de diâmetro com potência de 8 W UV-C (OsramPuritec HNS, G5-8W Hg, Germicida).

4.3.1.1 Redução *in situ* dos catalisadores

Todos os catalisadores antes da reação fotocatalítica foram reduzidos no interior do reator, com intuito de não serem mais expostos à atmosfera e ao oxigênio. Após a pesagem de 64,0 mg do catalisador e a transferência para o interior do reator, a base do reator foi envolvida com uma resistência e um termopar (Figura 06) ligados a um controlador de temperatura com PID e rampa de aquecimento. O catalisador permaneceu sobre o leito sinterizado – que permitiu a passagem dos gases pelos seus poros – e o conjunto foi envolvido externamente pela resistência elétrica. O reator foi vedado e introduziu-se $\text{N}_2(\text{g})$ de forma a eliminar o ar presente no reator. Cessou-se o fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ e acionou-se um fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ com vazão de 100 mL.min^{-1} . O controlador de temperatura foi ajustado para aquecimento em 80°C para os catalisadores compostos com materiais poliméricos, e para 150°C para os demais catalisadores testados nesse reator. O tempo de redução programado foi de 1h e a taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} .

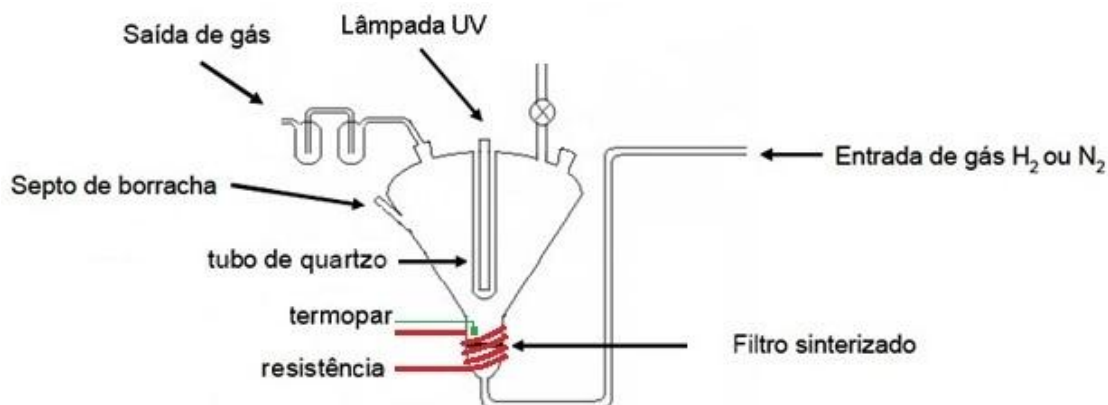


Figura 6 – Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com aquecimento e fluxo contínuo de H₂(g).

Passado o tempo redução e o esfriamento natural do reator cessou-se o fluxo de H₂(g) e acionou-se o fluxo de N₂(g) até a que a solução enriquecida com nitrato (ou nitrito) fosse transferida para o interior do reator.

4.3.1.2 Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito

Após a redução do catalisador o reator foi imerso em um banho-maria à 25° a fim de minimizar as variações de temperatura. Preparou-se 100 mL da solução de NO₃⁻ com concentração de 100 mg.L⁻¹, aferiu-se o pH, reservou-se 1,8 mL dessa solução (tempo zero) e o restante foi transferida para a câmara de desoxigenação. Na câmara de desoxigenação da solução, um fluxo de N₂(g) foi impulsionado em microbolhas por aproximadamente cinco minutos com o propósito de remover todo o oxigênio dissolvido na solução. Posteriormente, com a câmara de desoxigenação conectada ao reator permitiu-se o escoamento da solução ao interior do reator (Figura 07). Retomou-se o fluxo de H₂(g) com vazão de 250 mL.min⁻¹, fechou-se a câmara escura e ligou-se a lâmpada UV contida no interior do tubo de quartzo. Amostras de aproximadamente 1,8 mL foram coletas pelo exterior da câmara escura com auxílio de uma agulha e uma seringa conectada ao interior da solução. As amostras foram tomadas, além do tempo zero, nos tempos de reação referentes a 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos.

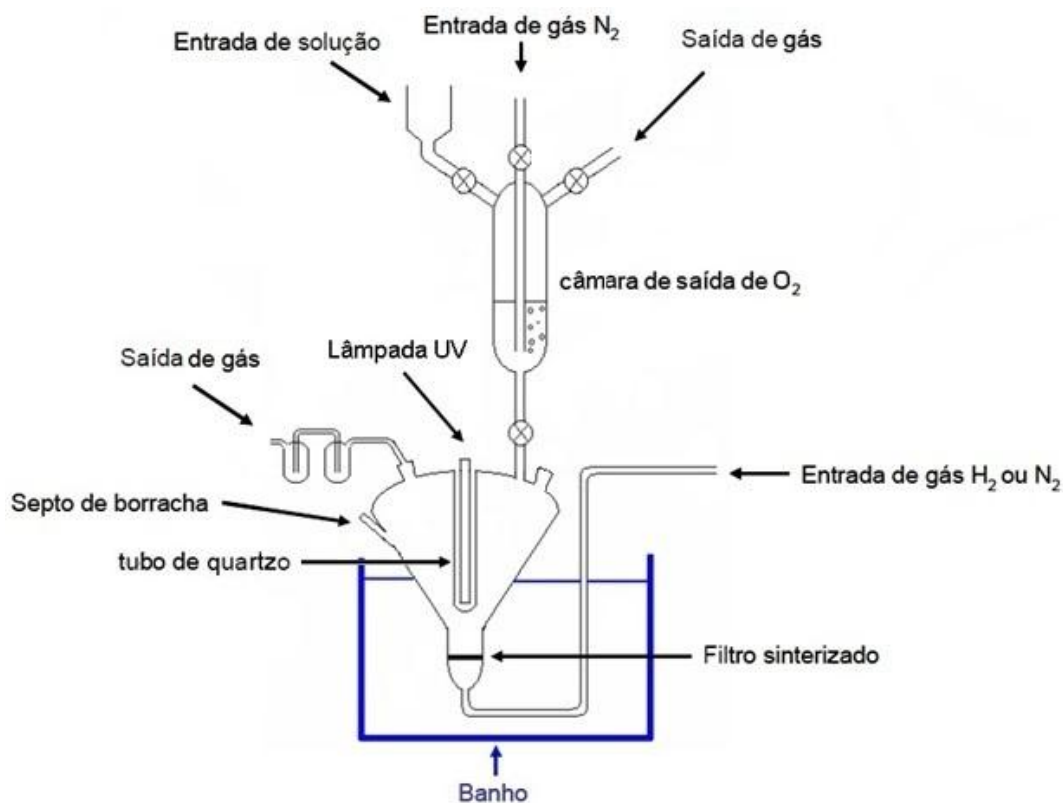


Figura 7 – Esquema de reator fotocatalítico para fontes de radiação do tipo UV-C

Ao fim da reação, o pH foi aferido e a solução final foi levada a evaporação para obtenção do catalisador pós reação.

4.3.2 Ensaios fotocatalíticos com lâmpadas UV-A

Os testes fotocatalíticos realizados com radiação UV-A utilizaram como fonte de radiação uma lâmpada Osram de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W sem o bulbo de proteção (Osram HQL E27, 125W)

4.3.2.1 Redução *in situ* dos catalisadores

Análogo ao procedimento descrito no item 4.3.1.1 todos os catalisadores antes da reação fotocatalítica foram reduzidos no interior do reator. Porém, no reator para lâmpada de radiação UV-A, o método de redução ocorreu de forma diferente. Pesou-se 64,0 mg de catalisador e transferiu-se para o interior da cuba do reator. O reator foi vedado e introduziu-se $N_2(g)$ de forma a eliminar o ar presente. Cessou-se o fluxo de $N_2(g)$ e acionou-se um fluxo de $H_2(g)$ com vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, logo em seguida a lâmpada UV foi ligada. A redução ocorreu por uma hora com fluxo de $H_2(g)$, exposição à radiação UV-A e temperatura aproximada em 30°C (Figura 08). Um termopar foi ligado no interior do reator a fim de

acompanhar a temperatura interna e utilizou-se um banho com circulação e refrigeração à água.

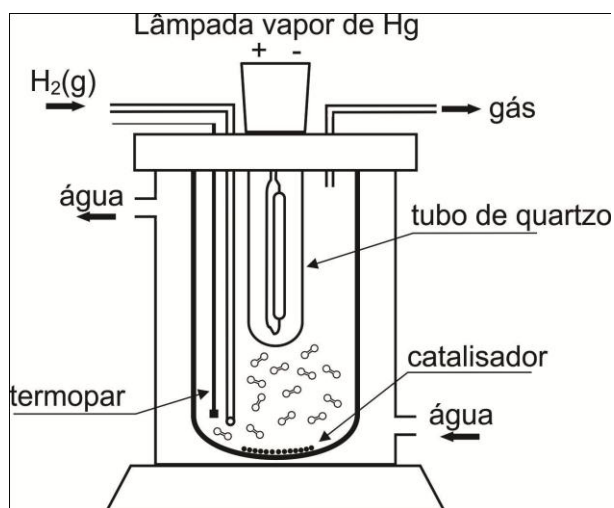


Figura 8– Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com radiação UV-A e fluxo contínuo de H₂(g) representado por (∞∞).

Passado o tempo de redução desligou-se a fonte de radiação, cessou-se o fluxo de H₂(g) e acionou-se o fluxo de N₂(g) até a que a solução enriquecida com nitrato fosse transferida ao interior do reator.

4.3.2.2 Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito

Preparou-se 100 mL da solução de NO₃⁻ 100 mg.L⁻¹ e HCOOH 0,02 ou 0,01 mol.L⁻¹, aferiu-se o pH, reservou-se 1,8 mL dessa solução (amostra identificada como “ - 30”) e o restante foi transferida para a câmara de desoxigenação. Na câmara um fluxo de N₂(g) foi impulsionado em microbolhas por aproximadamente cinco minutos com o propósito de remover todo o oxigênio dissolvido na solução. Posteriormente, com a câmara de desoxigenação conectada ao reator pelo amostrador permitiu-se o escoamento da solução ao interior do reator (Figura 09).

Acionou-se a agitação e solução permaneceu sob agitação moderada por 30 min na ausência de radiação com o fito de verificar a quantidade de nitrato adsorvida. Passado 30 min de adsorção, fez-se uma nova coleta de 1,8 mL (amostra zero) e ligou-se a fonte de radiação UV. As amostras coletas no decorrer do tempo foram identificados com seu respectivo tempo de exposição à radiação, sendo -30, 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Ao fim da reação, o pH foi aferido.

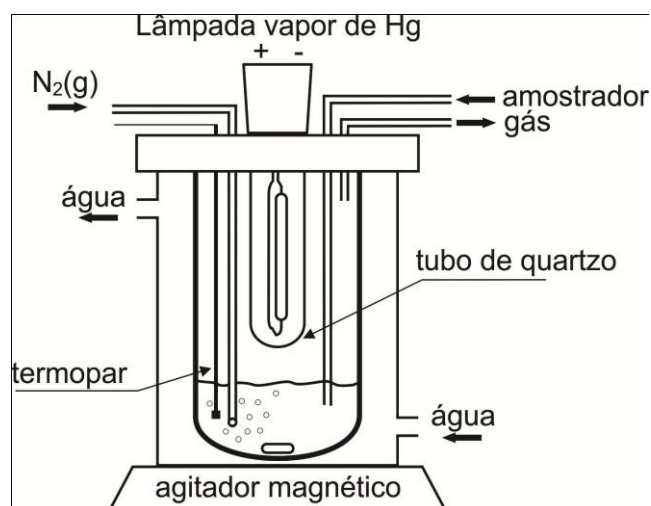


Figura 9 – Esquema do reator fotocatalítico para fontes de radiação UV-A.

4.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

As amostras do produto de reação coletadas foram filtradas com filtro poroso de 0,22 μm para reter as partículas do catalisador e foram realizadas medidas da concentração de nitrato, de nitrito e de amônia.

As análises para determinação de nitrito e nitrato foram realizadas num cromatógrafo líquido de alta eficiência, sob as seguintes condições de análise: Coluna C18 250x4,6 mm 5 μm , Detector UV/VIS com comprimento de onda em 210 nm, fluxo da fase móvel em 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, coluna e amostras à 25 $^{\circ}\text{C}$ e 20,0 μL para o volume de injeção. A fase móvel foi composta por 150 mL de acetonitrila, 0,4 g de diaminohidrogenofosfato e 1,65 mL de octilamina diluídos em 1 L de água ultrapurificada com pH ajustado com ácido fosfórico 1 M em 6,1 conforme metodologia seguida por Epron et al. (2001).

A determinação de amônia foi realizada pelo método colorimétrico Indofenol com leituras em um espectrofotômetro na região do visível conforme Silva et al. (2006). Transferiu-se 1,0 mL da amostra coletada no interior do reator para um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se 0,8 mL da solução NaClO/NaOH – solução de hipoclorito de sódio (0,21 % v/v de cloro ativo) com hidróxido de sódio (2,5 % m/v) – e adicionou-se também 0,8 mL da solução $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – solução de fenol (5 % m/v) com nitroprussiato de sódio (0,025 % m/v) – em seguida avolumou-se o balão com água destilada e aguardou-se 30 minutos para a formação de cor. Posteriormente, as amostras foram lidas, junto com os padrões de calibração de concentração conhecida de NH_4^+ , no espectrofotômetro com $\lambda = 660 \text{ nm}$.

4.5 TRATAMENTO DE DADOS OBTIDOS

As respostas da concentração de nitrato e nitrito das amostras coletas no decorrer da reação foram obtidas em mg.L^{-1} no *Software Clarity Chromatography Station - DataApex* versão 3.0.7.662 após leitura dos padrões de calibração e configuração da curva de calibração oferecida pelo *software*. Os padrões de calibração foram padrões misto de nitrato e nitrito com concentração de (100;50), (50;25), (10;5), (5;2,5), (1;0,5) e (0,5;0,25) $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{mgNO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ preparados a partir de KNO_3 e NaNO_2 .

As leituras no espectrofotômetro para determinação de amônia foram obtidas em unidades de Absorbância. Os padrões de calibração de amônia foram lidos anteriormente às amostras e a partir da curva de calibração feita no *Software Microsoft Excel (Microsoft Office - Home and Student 2010)* determinou-se a concentração em mg.L^{-1} . Utilizou-se padrões de calibração de concentração 20, 15, 10, 5, 1 e 0,5 mg.L^{-1} de amônia.

Os gráficos e tabelas apresentados para os resultados dos testes fotocatalíticos foram feitos no *Software Microsoft Excel* e os gráficos apresentados para a caracterização dos catalisadores foram feitos no *Software Origin Pro 8 SRO* versão 8.0724.

A conversão de nitrato foi calculada em função do tempo de reação, conforme a Equação 15. Onde os colchetes representam a concentração da espécie interna aos colchetes em mg.L^{-1} e os indicadores subscritos se referem à condição de tempo, onde “i” refere-se à condição inicial e “t” num tempo qualquer.

$$\text{Conversão NO}_3^- (\%)_t = \frac{([\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_t)}{[\text{NO}_3^-]_i} \times 100\% \quad (15)$$

Além da conversão do nitrato num tempo qualquer, também foi determinado em quanto tempo ocorreu conversão de 75% de nitrato. Para esse cálculo fez-se a interpolação dos valores mais próximos, Figura 10 e Equação 16. O ponto A (pA) representa o ponto inferior mais próximo da conversão de 75% no tempo t_A e o ponto B (pB) o ponto superior mais próximo no tempo t_B . A incógnita da Equação 16 é o tempo no qual a conversão de NO_3^- é 75% ($t_{75\%}$). O valor de 75% foi escolhido, pois nem todos os catalisadores alcançaram 100% de conversão do nitrato. Isso possibilita a comparação direta para o desempenho dos catalisadores entre si e nas diversas condições empregadas.

A atividade do catalisador foi determinada tomando como referência o $t_{75\%}$ para os casos em que a conversão não foi superior a 95%. Os catalisadores que atingiram conversão $\geq 95\%$ a atividade foi calculada no tempo final do experimento e no $t_{75\%}$. Comparações desse

modo foram tomados por Soares et al. (2011) que calcula a seletividade e a atividade para 300 minutos de reação e para 50% de conversão.

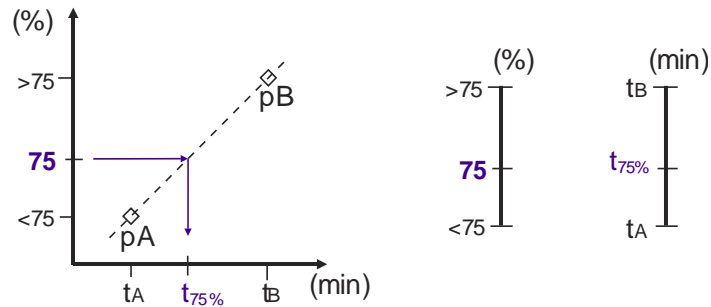


Figura 10 – Representação para interpolação dos valores na determinação da conversão de 75 % de nitrato.

$$\frac{\%_{75} - \%_{<75}}{\%_{>75} - \%_{<75}} = \frac{t_{75\%} - t_A}{t_B - t_A} \quad (16)$$

A atividade do catalisador foi calculada conforme Equação 17, para esse cálculo considerou-se a conversão do nitrato em mg de NO_3^- por grama de catalisador por hora de reação, no entanto alguns autores preferem expressar em $\text{mg}_{\text{N-NO}_3^-} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ou em $\text{mol}_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ou ainda em $\text{mol}_{\text{N-NO}_3^-} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Para esse cálculo não considerou-se o volume reduzido pelas coletas durante a reação, assim considerou-se um volume de 100 mL para o tempo inicial e para o tempo “t”.

$$\text{Atividade do catalisador } (\text{mg}_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})_t = \frac{([\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_t) / 10}{m_{\text{cat}}(\text{g}) \times t(\text{min}) / 60} \quad (17)$$

Considerando que os produtos de reação sejam somente os produtos sugeridos por Zhang et al. (2005) nas Equações 08, 09, 10, 11, 12, 13 e 14, considerou-se que os produtos de reação são nitrogênio gasoso e amônia como produto final e nitrito como espécie intermediária. Essa consideração também foi seguida por Gao et al. (2004), Sá et al. (2009), Wehbe et al. (2009) dentre outros.

A partir da consideração anterior o cálculo para a inferência da quantidade de nitrogênio gasoso produzido ao final do ensaio (subscrito f) ou num tempo qualquer foi obtido por balanço de massa de nitrogênio (Equação 18).

$$\text{Formação de } \text{N}_2 = ([\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_f - [\text{N-NO}_2^-]_f - [\text{N-NH}_4^+]_f) \quad (18)$$

Sendo que $[\text{N-NO}_3^-]$ representa a concentração de nitrogênio na forma de nitrato em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{N-NO}_3^-] = (14/62) \times [\text{NO}_3^-]$. Analogamente, $[\text{N-NO}_2^-]$ representa o nitrogênio na forma de nitrito $[\text{N-NO}_2^-] = (14/46) \times [\text{NO}_2^-]$ e para amônia $[\text{N-NH}_4^+] = (14/18) \times [\text{NH}_4^+]$.

No entanto, a inferência do N₂ produzido foi analisada em relação da quantidade de nitrato consumido, a conversão de nitrato à N₂ foi calculada conforme a Equação 19.

$$\text{Conversão de NO}_3^- \text{ à N}_2 \text{ (\%)} = \frac{([\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_f - [\text{N-NO}_2^-]_f - [\text{N-NH}_4^+]_f)}{[\text{N-NO}_3^-]_i} \times 100 \quad (19)$$

Apesar de calcularmos a conversão de NO₃⁻ à N₂ uma medida complementar para comparação dos catalisadores foi a determinação da seletividade a nitrogênio. A seletividade a nitrogênio foi calculado para a conversão de 75% do nitrato em solução. O cálculo para a seletividade a nitrogênio (%) é expressa na Equação 20.

$$\text{Seletividade a nitrogênio (\%)} = \frac{([\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_t - [\text{N-NO}_2^-]_t - [\text{N-NH}_4^+]_t)}{[\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_t} \times 100 \quad (20)$$

A diferença básica entre a seletividade (%) e a α é que a seletividade é uma medida da quantidade de nitrogênio produzida (%) em relação aos produtos da conversão, N₂, NO₂⁻, NH₄⁺. Já a conversão de NO₃⁻ à N₂ (%) considera a quantidade de nitrogênio produzido à partir do nitrato, em relação à quantidade de nitrato restante em solução e aos demais produtos formados.

Da mesma forma calculou-se a seletividade a nitrito e a amônia quando a conversão de nitrato atingiu 75% para os casos em que a conversão não foi superior a 95% e para os catalisadores que atingiram conversão $\geq 95\%$ a seletividade foi calculada no tempo final do experimento e no t_{75%}. A seletividade a nitrito é apresentada na Equação 21 e a amônia na Equação 22.

$$\text{Seletividade a nitrito (\%)}_t = \frac{[\text{N-NO}_2^-]_t}{[\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_t} \times 100\% \quad (21)$$

$$\text{Seletividade a amônia (\%)}_t = \frac{[\text{N-NH}_4^+]_t}{[\text{N-NO}_3^-]_i - [\text{N-NO}_3^-]_t} \times 100\% \quad (22)$$

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores que apresentaram melhor performance quanto a atividade e seletividade e os seus suportes catalíticos foram caracterizados: quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM – 6610, Japão equipado com EDS, ThermoScientific NSS SpectralImaging); quanto a fase cristalina por difração de raios-X (Shimadzu, DRX6000, Japão – com fonte de Cu e comprimento de onda 0,1541 nm de radiação X); quanto aos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (Rayleigh, WQF-520 FTIR, China), as amostras

foram diluídas com KBr e posteriormente pastilhadas; quanto composição elementar de prata por espectrofotometria de absorção atômica (Unicam 939 AA, Alemanha); quanto as propriedades texturais por análise da área superficial específica (Micromeritics, ASAP-2010, EUA) pelo método BET e determinação do volume total de poros e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (WEBB e ORR, 1997).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos quanto aos testes fotocatalíticos, primeiro tópico, e quanto à caracterização dos catalisadores de alto desempenho.

5.1 RESULTADOS DOS TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os resultados dos testes fotocatalíticos – produtos da reação – foram analisados e divididos primeiramente em função do tipo de radiação utilizada, UV-C ou UV-A. Comparações dos resultados quanto ao método de preparação do catalisador e da natureza do suporte empregado estão discutidos no decorrer dos tópicos.

5.1.1 Fonte de radiação UV-C

5.1.1.1 Estudo do reator catalítico com implementação de radiação UV-C

Os primeiros testes foram realizados com um reator que era usado com redução catalítica de nitrato e passou a ser usado com fotoredução, para isso testou-se os catalisadores cedidos por Oliveira, S.B. sintetizados no *Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Analytique* CNRS, França.

Para os testes iniciais com o catalisador 1,5%Sn-1,5%Cu/Al₂O₃-PPY/5%Pd (SBO 31) os resultados de conversão de nitrato, seletividade a nitrito e seletividade a amônia são mostrados nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente. Ressalta-se que o estudo realizado na França ocorreu sem radiação UV e os ensaios no IFG foram com e sem radiação UV-C. As condições utilizadas foram descritas no item 4.3.1 utilizando H₂(g) e sem adição de ácido fórmico.

A Figura 11 mostra que o mesmo catalisador apresentou conversão de nitrato diferente nas situações estudadas, quando realizado na França, em meados de junho-julho de 2010 apresentou conversão mais acelerada quando comparada ao estudo realizado em junho de 2012. Esses dois anos de diferença podem ter sido fator importante na desativação do catalisador, mesmo realizando as mesmas condições de redução do catalisador e as mesmas condições no teste catalítico. No entanto, considerando a desativação do catalisador pelo tempo de armazenamento pode-se verificar que o reator pode ser utilizado para o estudo de redução catalítica e fotocatalítica do nitrato em solução.

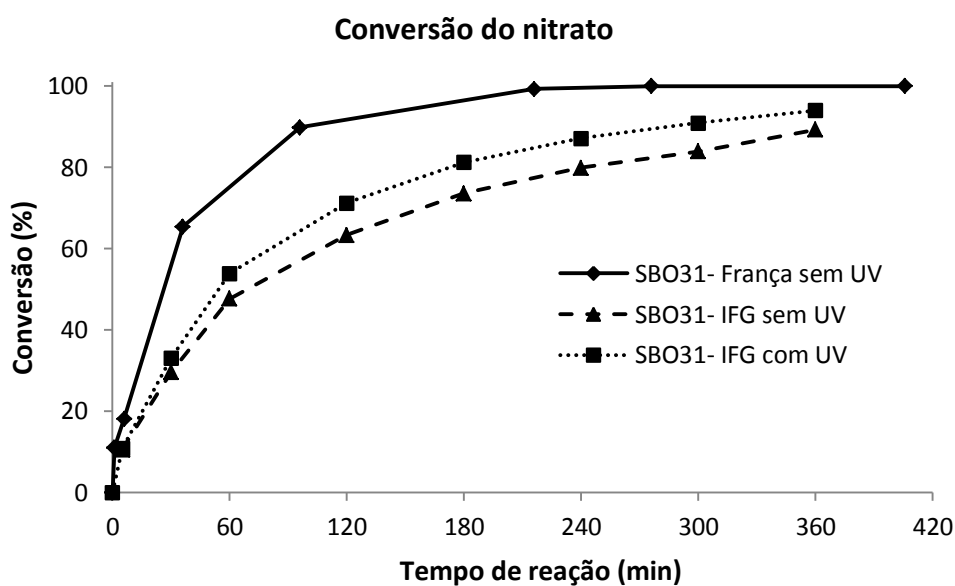


Figura 11 - Conversão do nitrato em solução utilizando o catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al₂O₃-PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.

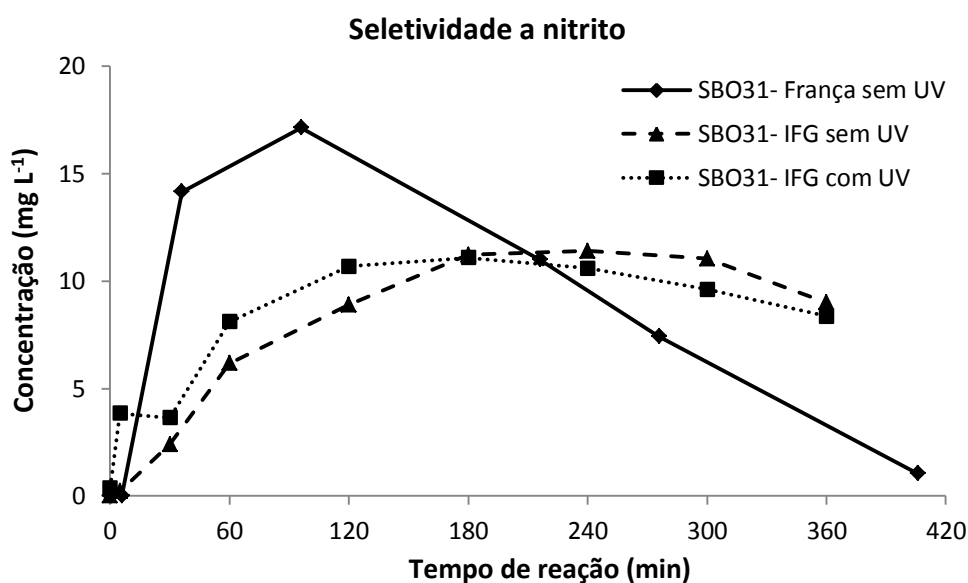


Figura 12 - Seletividade a nitrito do catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al₂O₃-PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.

Considerando os resultados realizados no IFG, verifica-se ainda na Figura 11, que a conversão do nitrato foi mais acelerada quando utilizado radiação UV-C, por exemplo, a irradiação com luz UV-C representou um aumento de 8% quando comparada a conversão em duas horas de reação, saltando de 63,3% sem UV para 71,3% com UV-C. O pH final para os ensaios com o catalisador SBO 31 foi em média $9,3 \pm 0,3$. A conversão do nitrato, como citado anteriormente, pode ocorrer com a formação do nitrito como espécie intermediária, a seletividade ou permanência de nitrito observada na Figura 12 mostra a formação e o consumo durante a reação. Observa-se que a formação de nitrito é superior ao seu consumo

nas três primeiras horas de reação, ou quando a conversão do nitrato é inferior a 85% (aproximadamente) e a partir da terceira hora, observa-se um decréscimo na concentração de nitrito em solução e a conversão de nitrato já é superior à 85%. Para o ensaio realizado na França, o meio reacional permaneceu em atividade por mais de duas horas após conversão total do nitrato, essa condição possibilitou que quase todo nitrito formado fosse consumido, restando $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ com quase sete horas de reação. Essa mesma condição não foi observada nos ensaios realizados no IFG.

Na análise da Figura 13 verifica-se que em todas as condições a concentração de amônia foi muito superior a VMP pela legislação. A concentração de amônia esteve em torno de 25 mg.L^{-1} quase atingindo 30 mg.L^{-1} .

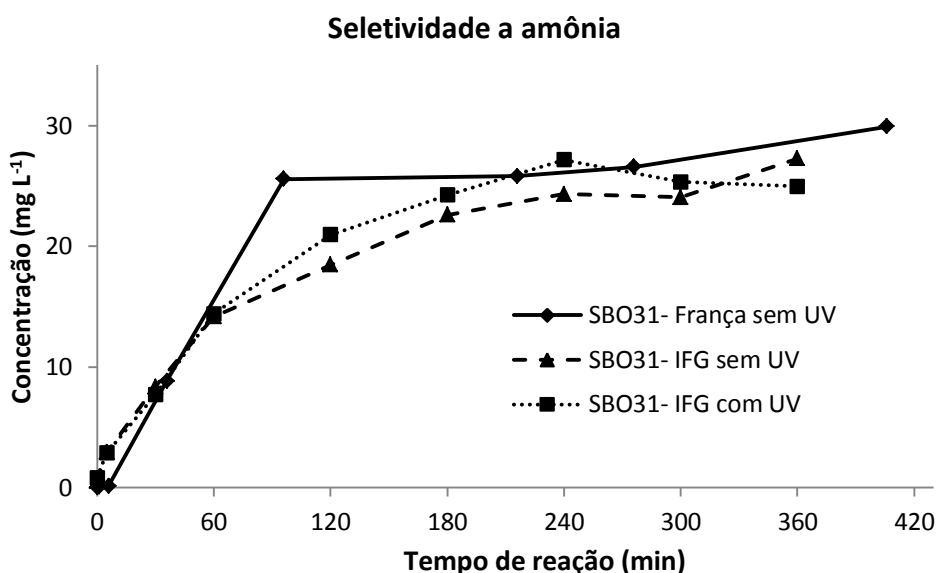


Figura 13 - Seletividade a amônia do catalisador SBO 31 - 1,5%Sn-1,5%Cu/Al₂O₃-PPY/5%Pd realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C

Apesar da presença de irradiação apresentar uma melhora quanto ao tempo de reação, o maior intuito para fonte UV nessa situação foi promover um aumento da seletividade a nitrogênio gasoso. De acordo com a Tabela 03, confirma-se, a partir dos ensaios realizados no IFG, que atividade foi superior com radiação UV-C e verifica-se que ocorreu na verdade conversão de nitrato, principalmente, à amônia, produto indesejável, visto que depois de formado amônia no sistema reacional o íon não sofre oxidação a N₂ ou a NO₃⁻.

A partir dos resultados anteriores, o catalisador 5%Pd-2%Cu/Al₂O₃-PANI (SBO 39) foi avaliado ainda com o fito de promover um aumento na seletividade a nitrogênio gasoso. A conversão do nitrato chegou 100% em todas as condições (Figura 14), a concentração de nitrito esteve bem próxima de zero nas condições locais (IFG) com radiação UV (Figura 15), porém a concentração de amônia em solução ao final da experiência esteve em torno de 9

mg.L⁻¹ em solução (Figura 16). As condições utilizadas foram descritas no tópico 3.3.1 utilizando H₂(g) e sem adição de ácido fórmico. O pH final para os ensaios com o catalisador SBO 39 foram em média 9,0 ± 1,0

Tabela 3 - Atividade e seletividade a N₂, NO₂⁻ e NH₄⁺ do catalisador SBO 31 para conversão de 75% de nitrato.

Catalisador	t _{75%} (min)	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
SBO31 França	59,5	118,08	1,73	27,56	70,71
SBO31 IFG c UV	142,4	49,36	1,20	19,68	79,12
SBO31 IFG s UV	193,8	36,29	1,21	20,26	78,53

Na Figura 14 observa-se o mesmo comportamento do catalisador SBO 31 analisado na Figura 11, onde ambos apresentaram conversão acentuada nas duas primeiras horas de reação e o mesmo comportamento não foi observado nos testes nas condições locais. Provavelmente, o catalisador SBO 39 sofreu desativação pelo armazenamento prolongado.

Apesar do catalisador apresentar conversão de 100% do nitrato para as três situações verificou-se uma grande diferença nos caminhos da reação: primeiramente, como citado anteriormente, a rápida conversão não apresentou-se da mesma forma nas três situações; a presença da radiação UV-C intensificou a atividade fotocatalítica para os ensaios locais; a concentração máxima de nitrito foi superior em 4 mg.L⁻¹ na ausência de radiação e as quatro horas de reação não foram suficientes para reduzir a concentração à zero.

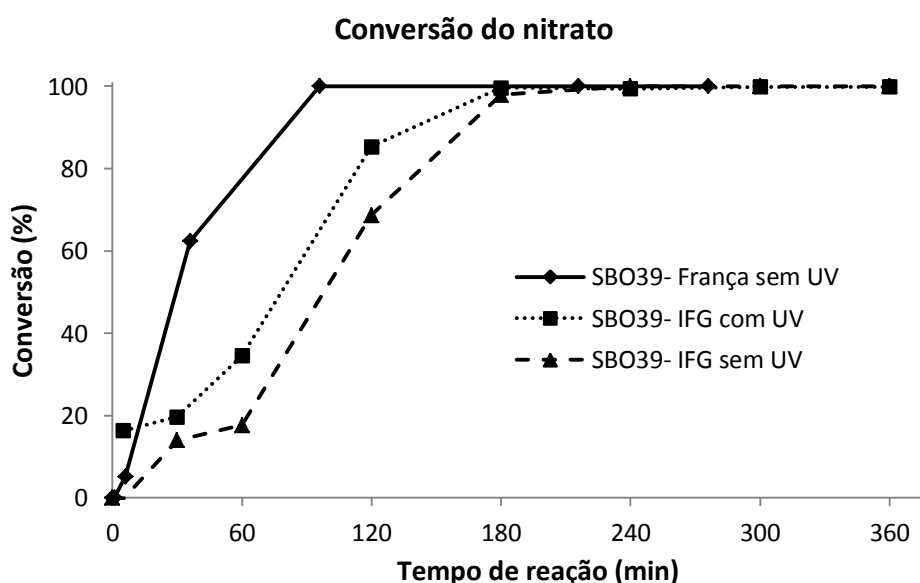


Figura 14 - Conversão do nitrato em solução utilizando o catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al₂O₃-PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.

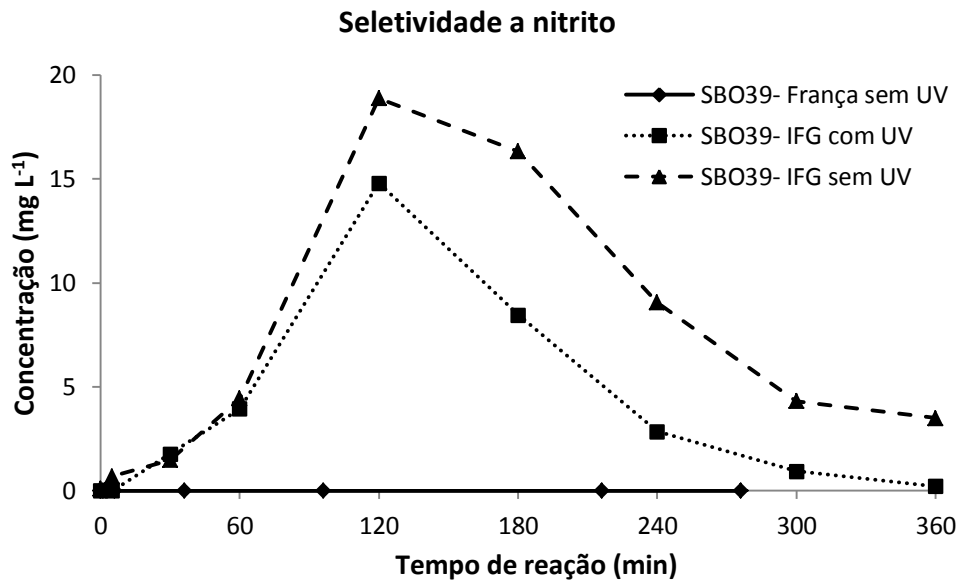


Figura 15 - Seletividade a nitrito do catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al₂O₃-PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C.

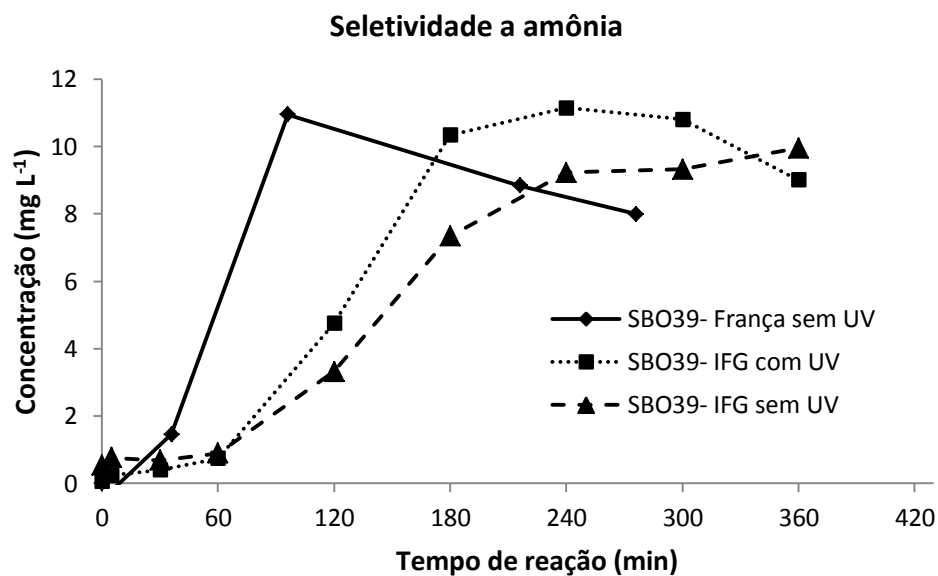


Figura 16- Seletividade a amônia do catalisador SBO 39 - 5%Pd-2%Cu/Al₂O₃-PANI realizado na França sem UV e no IFG/Brasil com e sem radiação UV-C

Quanto à seletividade verifica-se que o catalisador converteu parte do nitrato à amônia em níveis não desejáveis comparando com o padrão de potabilidade brasileiro, onde os níveis de amônia devem ser inferiores a 1,5 mg.L⁻¹ como padrão organoléptico (BRASIL, 2011). Ressalta-se que o leve decréscimo na concentração de amônia, pôde ter sido por volatilização pela fluidização via gás, visto que a formação de amônia na reação de redução catalítica ou fotocatalítica do nitrato como produto indesejável não é passível de reversão.

A atividade do catalisador, nos ensaios locais, foi maior com presença de radiação de UV-C, conforme Tabela 4, no entanto a seletividade a nitrogênio apesar de ser maior com UV-C não foi satisfatória. O cálculo da atividade e da seletividade quando a conversão corresponde a 75% da concentração de nitrato pode apresentar valores que influenciem a decisões precipitadas, por exemplo, a atividade avaliada ao final do experimento, 276 min. para SBO 39 na França e 360 min. para SBO 39 no IFG retoma valores bem diferentes. Comparando a Tabela 4, atividade e seletividade para $t_{75\%}$, com a Tabela 5, atividade e seletividade para o tempo final do experimento, verifica-se um decréscimo de atividade e de seletividade, fato que era previsível visto que todo o nitrito formado tende a se reduzir e que um tempo maior foi necessário para essa redução, mesmo com concentração de nitrato final sendo zero.

Tabela 4 - Atividade e seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ do catalisador SBO 39 para conversão de 75% de nitrato.

Catalisador	$t_{75\%}$ (min)	Atividade do catalisador ($mg\ NO_3^- \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	Seletividade a N_2 (%)	Seletividade a NO_2^- (%)	Seletividade a NH_4^+ (%)
SBO39 França	56,1	125,32	78,69	0,00	21,31
SBO39 IFG c UV	107,8	65,23	59,26	22,62	18,11
SBO39 IFG s UV	133,0	52,86	47,80	32,95	19,26

Tabela 5 - Atividade e seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ do catalisador SBO 39 para o tempo total de ensaio.

Catalisador	% conv. final	t final (min)	Atividade do catalisador ($mg\ NO_3^- \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	Seletividade a N_2 (%)	Seletividade a NO_2^- (%)	Seletividade a NH_4^+ (%)
SBO39-França	100	276	33,97	72,44	0,00	27,56
SBO39-IFG c UV	100	360	26,04	68,68	0,28	31,03
SBO39-IFG s UV	100	360	26,04	61,01	4,72	34,27

5.1.1.2 Testes em catalisadores suportados em titânia (TiO_2)

Testes experimentais utilizando o catalisador 3%Pd/ TiO_2 - I com solução enriquecida somente com nitrito foram determinantes para continuação dos experimentos sob irradiação UV. A Figura 17 mostra a redução da concentração de nitrito com irradiação UV-C e sem irradiação UV. É nítido um aumento significativo na atividade do catalisador em quase 50% com o experimento sob irradiação UV, no entanto em nenhuma das condições o catalisador atingiu 100% de conversão do nitrito. A produção de amônia foi evidenciada, tendo aumento gradual conforme a redução do nitrito, a concentração final de amônia foi de $4,9\ mg \cdot L^{-1}$ com UV e de $3,2\ mg \cdot L^{-1}$ sem UV após seis horas de reação. As condições utilizadas foram descritas no subitem 3.4.1 utilizando $H_2(g)$ e sem adição de ácido fórmico.

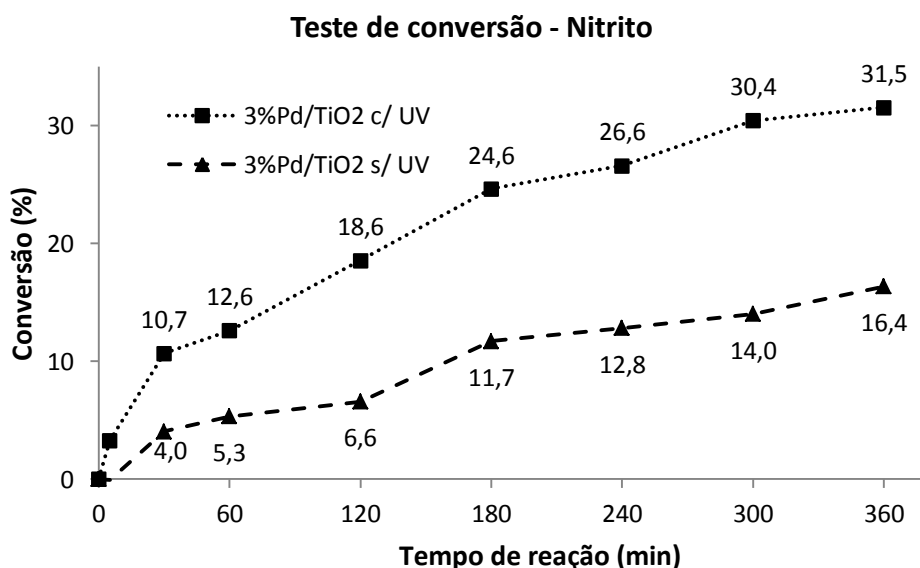


Figura 17 - Conversão do nitrito em solução utilizando o catalisador 3%Pd/TiO₂ - I realizado com e sem radiação UV-C.

A partir desse resultado a atividade fotocatalítica do suporte TiO₂ e dos catalisadores listados na Tabela 06 foram avaliadas retomando a condição com 100 mL da solução de NO₃⁻ 100 mg.L⁻¹ e não mais solução de NO₂⁻. As demais condições utilizadas foram descritas no tópico 3.3.1 utilizando H₂(g) e sem adição de ácido fórmico.

Tabela 6 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-C para catalisadores suportados em titânia.

Catalisador	UV-C 8W	Tempo de reação (min)	Conversão do nitrato (%)	[Nitrito] _{final} (mg/L)	[Amônia] _{final} (mg/L)
TiO ₂	Sim	240	2,44	0,0	NR
3%Pd-1%Cu/TiO ₂ - IS	Sim	240	22,01	8,34	0,89
3%Pd-1%Cu/TiO ₂ - IS	Não	240	22,68	8,42	0,81
3%Ag-2%Cu/TiO ₂ - IS	Sim	240	11,07	0,0	NR
H ₂ (g) 250 mL.min ⁻¹ *	Sim	240	5,54	2,75	NR

NR – Não realizado. * Condição realizada sem catalisador representando hidrogenação na presença de radiação UV.

A redução de 5,54% do nitrato na presença de H₂(g) 250 mL.min⁻¹ sem um catalisador no sistema reacional pode representar a reação de hidrogenação do nitrato em solução, onde o H₂(g) pode reduzir parte dos íons nitrato em solução pelos número de choques exaustivo entre ocorridos ao longo de 4h.

Verifica-se que suporte titânia nas condições empregadas contribui com uma conversão menor que 2,5%. Esse resultado mostra que a titânia não atua como um catalisador mássico em presença de radiação UV-C e H₂(g), portanto verifica-se que a atividade catalítica

só foi evidenciada após incorporação dos metais sobre o suporte, criando assim sítios ativos de redução catalítica do nitrato em solução.

Após a impregnação do cobre no mesmo catalisador testado com nitrito (3%Pd/TiO₂ - I) obteve-se o catalisador 3%Pd-1%Cu/TiO₂ – IS, no entanto o sucesso da conversão pelo efeito da radiação UV-C não foi observado para o catalisador bimetálico com solução de nitrato. Além de ser uma conversão considerada baixa para aplicações em grande escala a utilização de radiação UV-C não aumentou a conversão do nitrato e não alterou a seletividade.

A troca de Pd por Ag em igual percentual mássico e a adição de Cu com 2% sobre a titânia (3%Ag-2%Cu/TiO₂ - IS) não apresentou resultados satisfatórios. A redução da atividade fotocatalítica pela troca de Pd por Ag é justificada, pois os sítios ativos de Pd apresentam maior atividade catalítica e fotocatalítica em diversas reações, como é relatado por Silva et al (2013) que mostrou a atividade fotocatalítica de TiO₂ dopados com metais de Au, Ag, Zn, Pd e Cu.

Visto os resultados não satisfatórios utilizando-se a lâmpada do tipo UV-C 8W, que possui espectro de emissão de radiação conforme a Figura 18, decidiu-se utilizar uma fonte de radiação com emissão na faixa do UV-A, Figura 19. Ressalta-se que a faixa de comprimento de onda maior emissão para lâmpada UV-C esta na região de 250 nm, enquanto a lâmpada UV-A emite radiação visível e UV, onde a emissão máxima do UV esta na região de 365 nm.

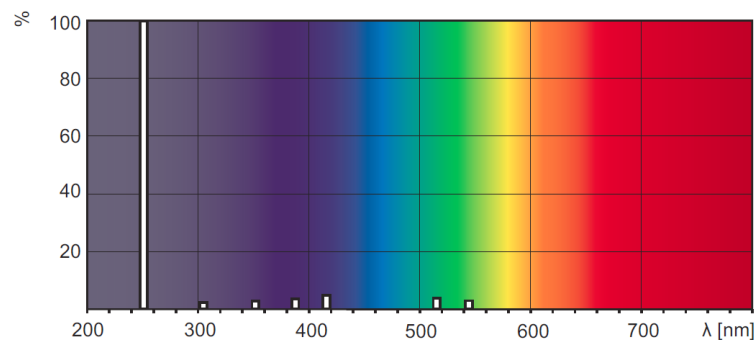


Figura 18 - Espectro de emissão de radiação para a lâmpadas UV-C do tipo G5-8W Hg, Germicida. Fonte: Philips Electronics (2013a).

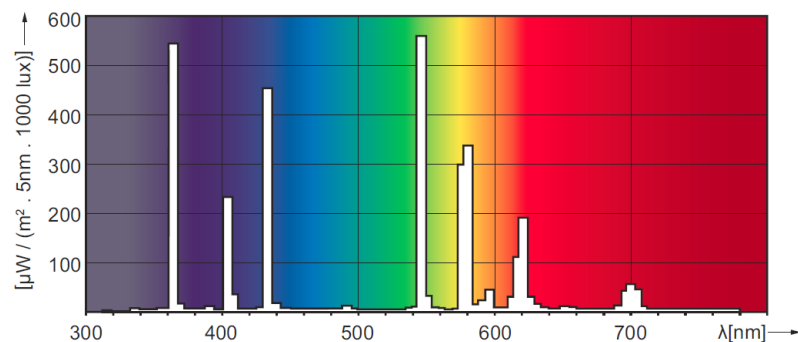


Figura 19 - Espectro de emissão de radiação para a lâmpadas UV-A do tipo Vapor de Hg de Alta Intensidade, 125 W. Fonte: Philips Electronics (2013b).

5.1.2 Fonte de radiação UV-A

Os ensaios fotocatalíticos realizados com os catalisadores com a fonte de radiação UV-A (125 W) seguiram as condições descritas no item 4.3.2 utilizando principalmente ácido fórmico como doador de elétrons na concentração de 0,01 ou 0,02 mol.L⁻¹. A conversão do nitrato promovido somente pela presença de ácido fórmico é visualizada nas Figuras 20 e 21. Lê-se Conversão do nitrato, eixo da esquerda, em (%) e formação de nitrito e amônia, eixo da direita, em (mg.L⁻¹). A conversão de 75% do nitrato é representada no tempo ao lado da barra cinza.

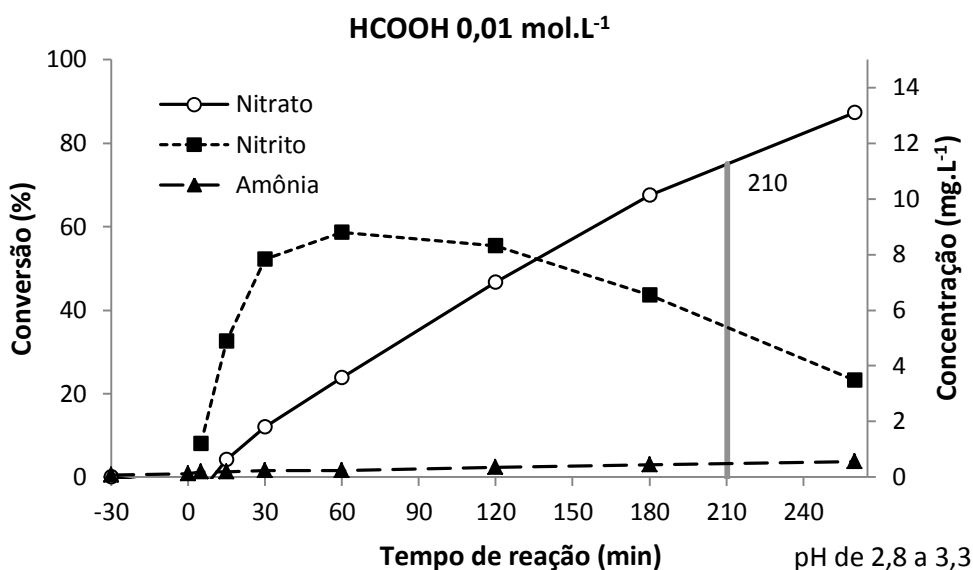


Figura 20 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando somente ácido fórmico na concentração de 0,01 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 210$ min.

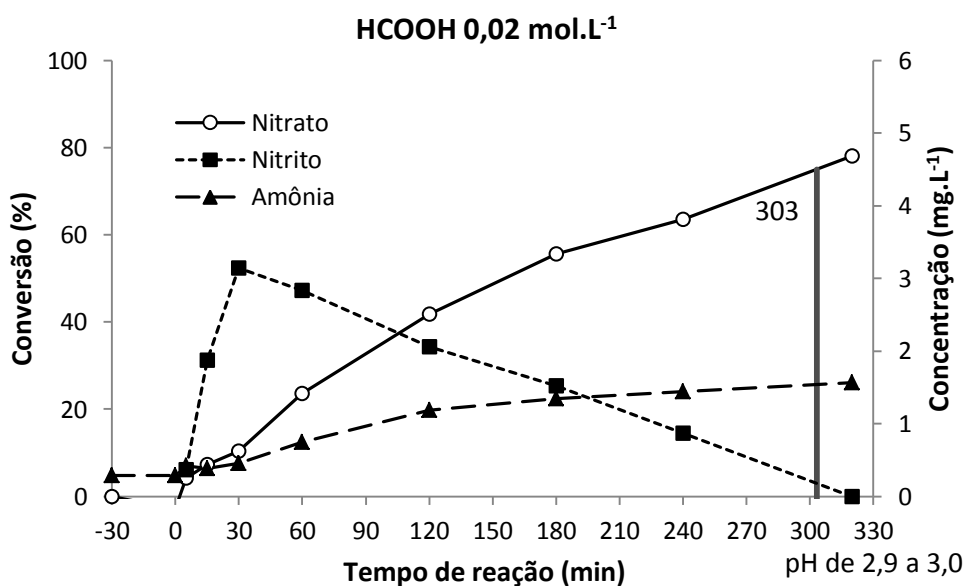


Figura 21 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando somente ácido fórmico na concentração de 0,02 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 303$ min.

A conversão de 100 mL da solução de NO_3^- 100 mg.L^{-1} com HCOOH 0,01 mol.L^{-1} apresentou-se mais eficiente convertendo 46,6% em 2h, 87,3% em 4h20min de reação e a conversão de 75% do nitrato ocorreu com 3h30min. O pH da solução pouco variou, tendo um aumento de 0,5 ao final da reação.

Já o ensaio realizado com ácido fórmico 0,02 mol.L^{-1} apresentou uma conversão mais lenta, apesar de estar com a concentração dobrada, convertendo 41,7% em 2h, 78% em 5h20min de reação e a conversão de 75% do nitrato ocorreu com 5h03min. O pH da solução teve um aumento de 0,1 ao final da reação.

Apontamentos essenciais são observados quanto ao diferente comportamento seguido pela reação e a formação dos produtos de reação. Por exemplo, quando a concentração de HCOOH é 0,01 mol.L^{-1} a formação de amônia é baixa, 0,56 mg.L^{-1} , comparada com HCOOH 0,02 mol.L^{-1} (1,57 mg.L^{-1} de amônia) no entanto a formação de nitrito se reduz a zero e o máximo não atinge 3,5 mg.L^{-1} com 0,02 mol.L^{-1} quando que em 0,01 mol.L^{-1} o máximo atinge cerca de 9,0 mg.L^{-1} de nitrito com 1h. O cálculo da seletividade e da atividade são mostrados na Tabela 07.

Tabela 7 - Seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ da redução promovida por HCOOH 0,01 e 0,02 mol.L^{-1} com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	$t_{75\%}$ (min)	Seletividade a N_2 (%)	Seletividade a NO_2^- (%)	Seletividade a NH_4^+ (%)
HCOOH 0,01 mol.L^{-1}	210	88,13	9,66	2,21
HCOOH 0,02 mol.L^{-1}	303	92,59	0,32	7,08

Com base no $t_{75\%}$ verifica-se uma diminuição da atividade (Tabela 7) com o aumento da concentração e ácido. Esse fato e alta produção de amônia Figuras 20 e 21 são coerentes com o trabalho de Sá et al. (2009). Esses autores avaliaram o efeito do doador de elétrons para sistemas de redução fotocatalíticos com TiO_2 modificado e concluíram que o ácido fórmico, dentre ácido fórmico, ácido acético, formiato de sódio e acetato de sódio, foi o melhor doador de elétrons com alta atividade, apesar de apresentar a mais baixa seletividade. Nesse estudo, os autores também avaliam a concentração do ácido fórmico a fim de aumentar a seletividade, os seus resultados mostram uma baixa seletividade e um baixa conversão à medida que a concentração do ácido fórmico aumenta.

5.1.2.1 Testes em catalisadores suportados em alumina (Al_2O_3)

A impregnação ou a fotodeposição da Ag sobre o suporte alumina bem como a atividade somente do suporte são apresentados nas Tabelas 08 e 09. A utilização de alumina

como suporte catalítico não evidenciou uma atividade catalítica relevante. A presença de prata (em 2% Ag/Al₂O₃ - FD ou em 2% Ag/Al₂O₃ - I) proporcionar uma conversão mais rápida nas duas primeiras horas de reação e na conversão de 75% do nitrato, no entanto a conversão diminui a seletividade a N₂(g). O método de deposição da Ag sobre o suporte e o suporte individual não apresentaram apreço para maiores investigações. As condições realizadas foram descritas no item 4.4.2 utilizando HCOOH 0,01 mol.L⁻¹ como doador de elétrons por 4h de reação.

Tabela 8 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-A para os catalisadores suportados alumina.

Catalisador	pH		Conversão do NO ₃ ⁻ (%)		[Nitrito] _{final} (mg.L ⁻¹)	[Amônia] _{final} (mg.L ⁻¹)	Conversão de NO ₃ ⁻ à N ₂ (%)
	inicial	final	em 2h	em 4h			
2% Ag/Al ₂ O ₃ - FD	2,9	3,5	55,22	85,60	4,27	2,5	70,92
2% Ag/Al ₂ O ₃ - I	2,8	4,4	50,60	86,13	4,47	2,5	71,46
Al ₂ O ₃	2,9	3,4	45,38	84,75	4,16	0,72	76,66
HCOOH 0,01 mol.L ⁻¹	2,8	3,3	46,61	87,29	3,48	0,56	80,67

Tabela 9 - Atividade e seletividade a N₂, NO₂⁻ e NH₄⁺ dos catalisadores suportados em alumina com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	t _{75%} (min)	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
2% Ag/Al ₂ O ₃ - FD	186	37,71	78,08	11,56	10,36
2% Ag/Al ₂ O ₃ - I	182	38,58	74,15	13,67	12,18
Al ₂ O ₃	206	34,06	87,51	9,40	3,09
HCOOH 0,01 mol.L ⁻¹	210	-	88,13	9,66	2,21

A alumina como suporte também mostrou desapareço nos trabalhos realizados por Soares et al. (2011). Os autores estudaram a atividade catalítica do catalisador de 1%Pd-1%Cu suportado em diferentes materiais na redução catalítica de nitrato em água. O catalisador suportado em alumina apresentou conversão de 21% após 5h de reação, enquanto que quando utilizado titânia a conversão foi de 100%.

5.1.2.2 Testes em catalisadores suportados em estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) e STY-DVB-PANI

Os testes realizados com estireno-divinilbenzeno e estireno-divinilbenzeno-polianilina (STY-DVB-PANI) como suporte e utilizando 0,02 mol.L⁻¹ de ácido fórmico com quatro horas de reação são apresentados na Tabela 10.

A impregnação da Ag sobre a PANI diminui a redução natural produzida pela presença de ácido fórmico no meio, no entanto a impregnação da Ag sobre o STY-DVB

aumentou a conversão de 4h em 4,8% porém diminui a seletividade a $N_2(g)$. Dessa forma, Ag/PANI ou Ag/STY-DVB representam uma dispensável atividade fotocatalítica. A polimerização da anilina sobre o STY-DVB formou o composto STY-DVB-PANI que também não apresentou características de grande valia.

Tabela 10 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com radiação UV-A para catalisadores suportados STY-DVB e PANI.

Catalisador	pH inicial	pH final	Conversão do NO_3^- (%)		Conversão 75% NO_3^- (min)	[Nitrito] final (mg.L ⁻¹)	[Amônia] final (mg.L ⁻¹)	Conversão de NO_3^- à N_2 (%)
			em 2h	em 4h				
2%Ag/PANI - I	2,7	3,0	28,11	45,65	> 240	5,4	2,3	30,45
2%Ag/STY-DVB - I	2,7	2,5	44,46	68,32	> 240	1,9	3,6	53,36
2%Ag/STY-DVB-PANI - I	2,7	2,9	64,34	88,23	166	0	1,7	82,37
STY-DVB-PANI	2,6	2,8	41,90	61,85	> 240	1,5	4,8	43,29
HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹	2,9	3,0	41,75	63,52	303	0,87	1,44	57,39

Contudo, o catalisador 2%Ag/STY-DVB-PANI - I apresentou atividade fotocatalítica bastante proveitosa quando comparado aos demais catalisadores da Tabela 10. Embora a seletividade seja aparentemente alta não manteve a concentração de amônia baixa, pois nessas condições a concentração de amônia foi superior ao valor máximo permitido (VMP) pelo padrão de potabilidade brasileiro. O gráfico para conversão do nitrato é representado na Figura 22.

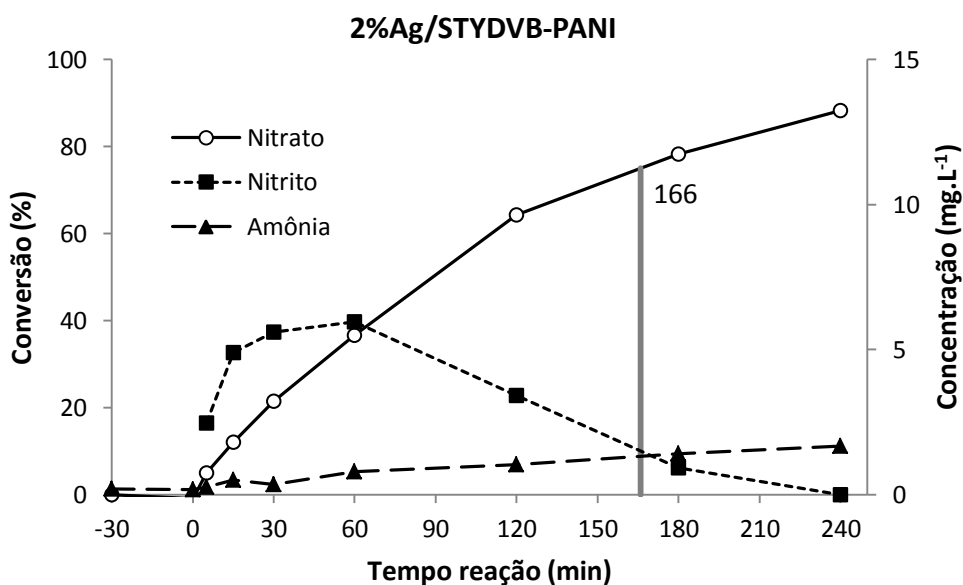


Figura 22 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando 2%Ag/STY-DVB-PANI - I e ácido fórmico 0,02 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 166$ min.

O cálculo da atividade e seletividade apresentadas na Tabela 11 mostra proveito somente em relação à atividade do catalisador que apresentou um $t_{75\%}$ menor quando comparado com HCOOH. As alterações na seletividade não foram expressivas.

Tabela 11 - Atividade e seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ do catalisador 2%Ag/STY-DVB-PANI - I e do HCOOH 0,02 mol.L⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	$t_{75\%}$ (min)	Atividade do catalisador (mg NO_3^- .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N_2 (%)	Seletividade a NO_2^- (%)	Seletividade a NH_4^+ (%)
2%Ag/STY-DVB-PANI - I	166	42,40	91,24	2,70	6,05
HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹	303	-	92,59	0,32	7,08

Ressalta-se que o catalisador 2%Ag/STY-DVB-PANI - I testado nas mesmas condições descritas no item 4.3.2 porem na ausência de radiação não apresentou redução do nitrato em quatro horas de experiência.

5.1.2.3 Testes em catalisadores suportados em titânia (TiO_2) e TiO_2 -PANI

Os testes dos experimentos fotocatalíticos utilizando titânia como suporte apresentaram resultados bastante promissores (Tabela 12). O ensaio fotocatalítico somente com titânia sem o doador de elétrons e com exposição à radiação apresentou uma conversão de 4,5% do nitrato, esse valor deve-se ao fato da titânia ter atividade fotocatalítica intrínseca em presença de radiação UV.

Tabela 12 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A para catalisadores suportados em titânia com 2h de reação.

Catalisador	Doador de elétrons **	pH inicial	pH final	Conversão do NO_3^- (%)	[Nitrito] _{final} (mg.L ⁻¹)	[Amônia] _{final} (mg.L ⁻¹)	Conversão de NO_3^- à N_2 (%)
TiO_2	-	7,3	7,4	4,50	0,36	0,61	1,91
TiO_2	Ac. f. 0,01	2,9	NR	97,43	9,58	9,30	52,48
2%Ag/ TiO_2 - I	Ac. f. 0,01	2,9	3,8	99,78	0,06	7,45	74,04
2%Ag/ TiO_2 - I	Ac. f. 0,02	2,8	3,3	98,50	0,00	5,65	79,04
2%Ag/ TiO_2 - FD	Ac. f. 0,01	2,9	4,0	99,85	0,04	7,60	73,62
2%Ag/ TiO_2 - FD	Ac. f. 0,02	2,8	3,1	99,80	0,00	6,20	78,44
2%Ag/ TiO_2 - FD	-	6,1	6,9	5,96	6,36	NR	NR
2%Ag/ TiO_2 - FD	H ₂ (g) ***	6,1	7,2	9,71	4,88	NR	NR
2%Ag-1%Pd/ TiO_2 FD-I*	Ac. f. 0,01	2,9	NR	99,72	0,00	7,37	74,33
-	Ac. f. 0,01	2,8	<3,3	46,61	8,30	0,36	34,18
-	Ac. f. 0,02	2,9	<3,0	41,75	2,05	1,18	34,92

NR – Não realizado. * Ag por FD e Pd por I. ** Lê-se em “Ac. f.” ácido fórmico com concentração “número” mol.L⁻¹. *** Utilizou-se hidrogênio gasoso ao invés de ácido fórmico com vazão de 100 mL.min⁻¹.

Da mesma forma o ensaio realizado com 2% Ag/TiO₂ - FD sem ácido fórmico promoveu uma conversão de 5,96%, similar ao ensaio com TiO₂, isso deve-se ao fato da titânia ter a atividade fotocatalítica intrínseca aumentada pela Ag na presença de radiação UV.

Uma baixa conversão foi evidenciada na troca de ácido fórmico por H₂(g) que pode ser associado à atividade do catalisador com exposição de radiação, acredita-se que 2% Ag/TiO₂ - FD pôde reduzir parte dos íons nitrato em solução pelos número de choques exaustivo do agente redutor.

A titânia atuou como catalisador mássico, pois teve atividade fotocatalítica frente à redução do nitrato em solução na presença de HCOOH, convertendo 97,43 % do nitrato em solução, no entanto apenas 52,48% foram convertidos a N₂(g). A impregnação e a fotodeposição da Ag sobre o TiO₂, formando um catalisador suportado, aumentou significativamente a seletividade a N₂(g), bem como aumentou a atividade fotocatalítica quando comparado ao ensaio com o suporte individual. Contudo, a concentração de amônia ainda persiste em valores muito acima do VMP.

O aumento no valor pH foi observado em todas as situações. Nos casos envolvendo HCOOH esse aumento ocorreu devido ao seu consumo durante a reação e a dissociação em CO₂ e H₂O. Os ensaios realizados com TiO₂, 2% Ag/TiO₂ - I (Figura 23) ou com 2% Ag-1% Pd/TiO₂ com HCOOH 0,01 mol.L⁻¹ durante 4h de experiência mostraram um equilíbrio na atividade fotocatalítica após 2h. No intervalo de 2h a 4h de reação, o pH saiu de valores entre 3,0 e 4,0 e alcançou valores em torno 8,0.

As Tabelas 13 e 14 mostram o cálculo da atividade e seletividade, a 75% de conversão e ao final de 2h de reação, respectivamente. A atividade calculada com 75% de conversão mostra uma atividade média em torno de 450 mgNO₃⁻.g⁻¹.h⁻¹ para os catalisadores 2% Ag/TiO₂ preparados por I ou por FD, para esses catalisadores destaca-se o resultado de 2% Ag/TiO₂-FD com 0,02 mol.L⁻¹ de ácido fórmico e seletividade a amônia de 5,57%, a mais baixa da tabela. Ressalta-se que a co-impregnação de Pd ao mesmo catalisador não apresentou melhoras significativas quanto à seletividade a N₂(g).

Como citado anteriormente, o aumento do tempo reacional e a baixa variação da concentração de nitrato em solução nos tempos finais provoca uma diminuição da atividade frente a nitrato. Comparar atividade nas Tabelas 13 e 14. Após o t_{75%} observa-se uma redução dos íons nitrito em solução, redução da seletividade a nitrito para Tabela 14. Por outro lado, entre o t_{75%} e o tempo final do experimento, 2h de reação, em todos os casos a seletividade a amônia aumentou, mostrando um aumento considerável da espécie em solução nesse período de tempo. Esse aumento também foi evidenciado como mostras as Figuras 23, 24, 25 e 26.

Tabela 13 - Atividade e seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ dos catalisadores Ag/TiO_2 preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	[HCOOH] (mol.L ⁻¹)	t _{75%} (min)	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
TiO ₂	0,01	38,5	182,83	70,48	2,09	27,44
2% Ag/TiO ₂ - I	0,01	13,7	512,11	53,86	32,85	13,29
2% Ag/TiO ₂ - I	0,02	14,9	470,38	82,02	0,15	17,83
2% Ag/TiO ₂ - FD	0,01	23,8	295,81	73,59	8,63	17,78
2% Ag/TiO ₂ - FD	0,02	13,1	535,43	83,00	11,42	5,57
2% Ag-1% Pd/TiO ₂	0,01	28,8	243,82	79,43	7,00	13,57

Tabela 14 - Atividade e seletividade a N_2 , NO_2^- e NH_4^+ dos catalisadores Ag/TiO_2 preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L⁻¹ com 2h de reação.

Catalisador	[HCOOH] (mol.L ⁻¹)	% conv. final	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
TiO ₂	0,01	97,43	76,12	66,11	0,00	33,89
2% Ag/TiO ₂ - I	0,01	99,78	77,95	74,17	0,09	25,75
2% Ag/TiO ₂ - I	0,02	98,53	76,98	80,23	0,00	19,77
2% Ag/TiO ₂ - FD	0,01	99,85	78,01	73,74	0,06	26,20
2% Ag/TiO ₂ - FD	0,02	99,86	78,02	78,56	0,00	21,44
2% Ag-1% Pd/TiO ₂	0,01	99,72	77,91	74,54	0,00	25,46

A conversão do nitrato, a formação e redução de nitrito e a produção de amônia para os catalisadores 2% Ag/TiO₂ - I e 2% Ag/TiO₂ - FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L⁻¹ são representados em função do tempo nas Figura 23, 24, 25 e 26 onde torna-se perceptível as diferenças da Tabela 14, ou seja, nem o método de preparo do catalisador nem a concentração de ácido fórmico afetaram significativamente os resultados.

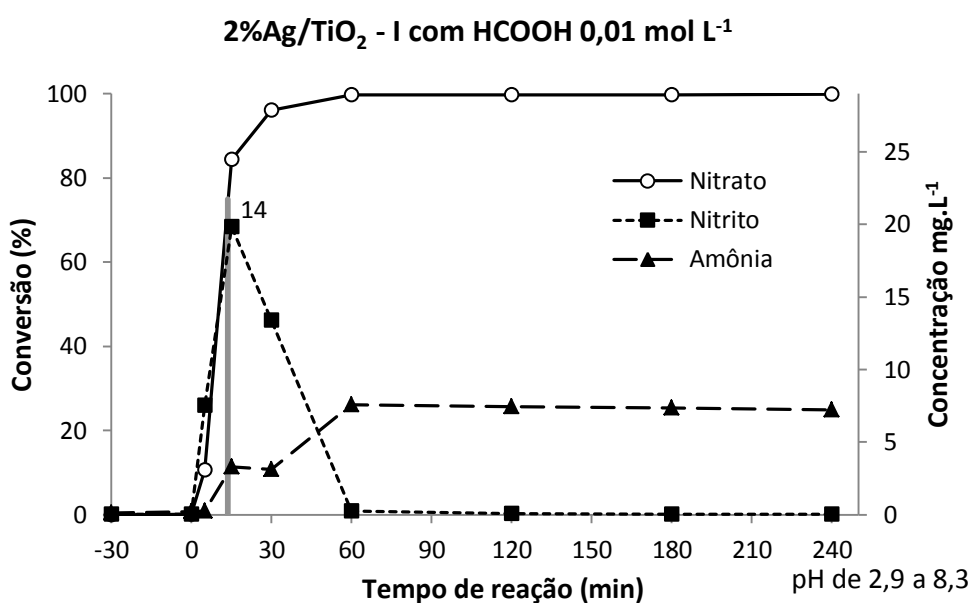


Figura 23 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando 2% Ag/TiO₂ - I e ácido fórmico 0,01 mol.L⁻¹. t_{75%} = 14 min.

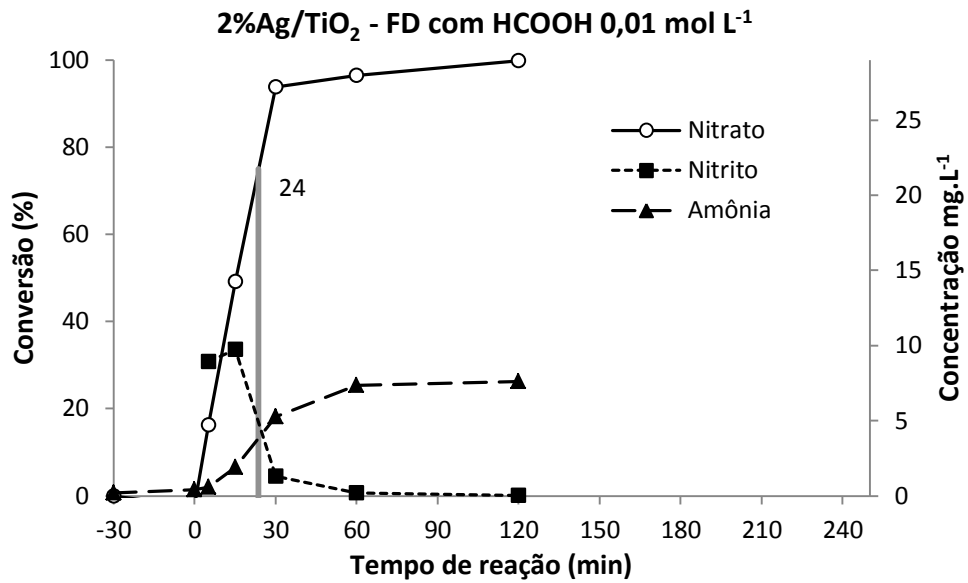


Figura 24 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO₂ - FD e ácido fórmico 0,01 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 24$ min.

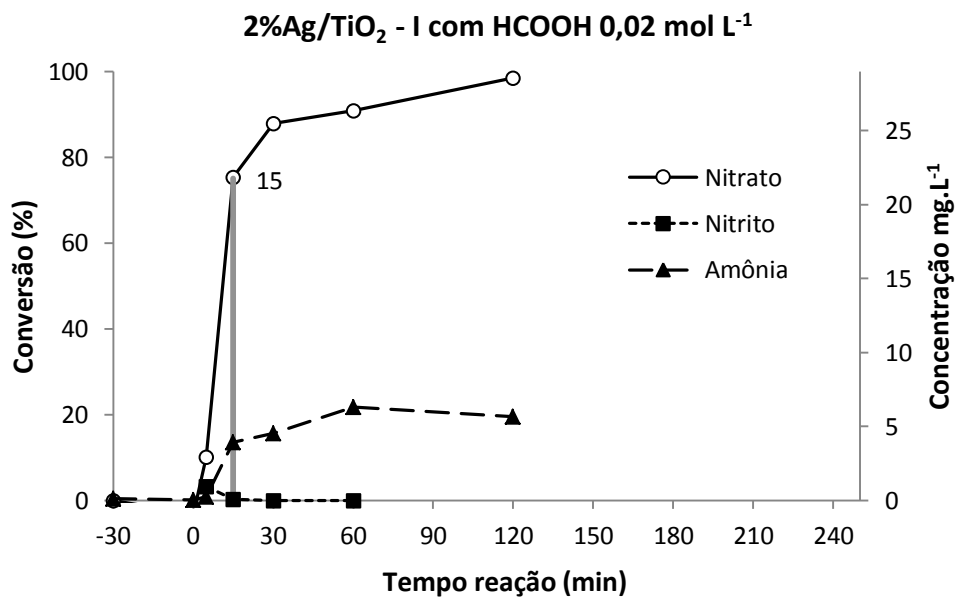


Figura 25 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO₂ - I e ácido fórmico 0,02 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 15$ min.

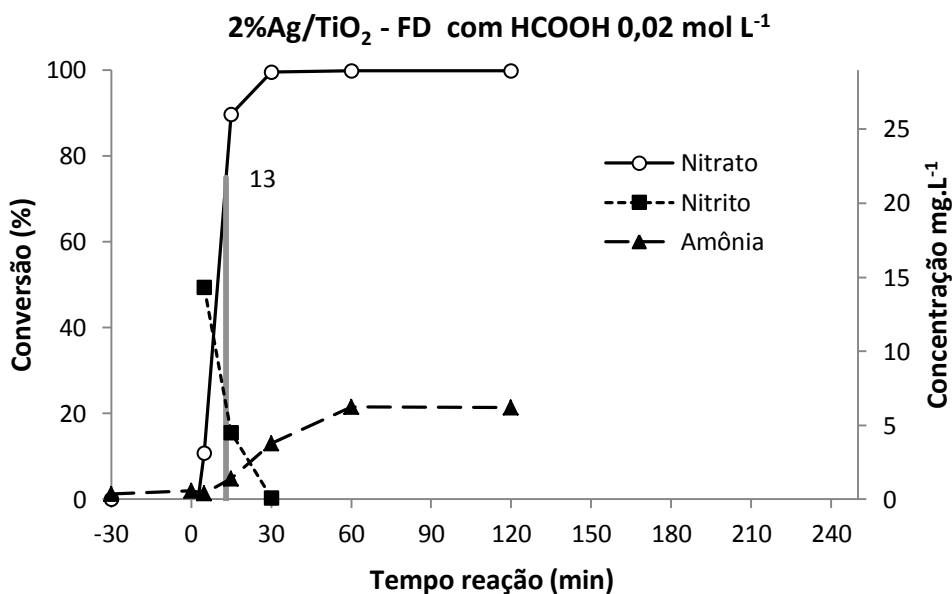


Figura 26 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando 2%Ag/TiO₂ - FD e ácido fórmico 0,02 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 13$ min.

Quando utilizado TiO₂-PANI ou 2%Ag/TiO₂-PANI – I a atividade fotocatalítica aumentou consideravelmente frente a HCOOH, Tabelas 15 e 16 ($t_{75\%}$). No entanto, a seletividade a N₂(g) diminuiu drasticamente, mesmo com o ensaio realizado por 4h. A produção de N₂(g) leva a concluir que o ganho dos catalisadores com atividade foi direcionado para a produção de amônia. Esses resultados não despertam interesse superior aos resultados encontrados com 2% Ag/TiO₂.

Tabela 15 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A de 125 W com HCOOH 0,02 mol.L⁻¹ para TiO₂-PANI e 2% Ag/TiO₂-PANI com 4h de reação.

Catalisador	pH _{inicial}	pH _{final}	Conversão do NO ₃ ⁻ (%)	[Nitrito] _{final} (mg.L ⁻¹)	[Amônia] _{final} (mg.L ⁻¹)	Conversão de NO ₃ ⁻ à N ₂ (%)
TiO ₂ -PANI	2,7	3,0	97,42	0,00	12,45	54,54
2% Ag/TiO ₂ -PANI – I	2,7	3,2	94,00	0,00	11,59	54,08
HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹	2,9	3,0	63,52	0,87	1,44	57,39

Tabela 16 - Atividade e seletividade a N₂, NO₂⁻ e NH₄⁺ para TiO₂-PANI e 2%Ag/TiO₂-PANI com ácido fórmico 0,02 mol.L⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	$t_{75\%}$ (min)	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
TiO ₂ -PANI	142	49,63	67,95	0,00	32,05
2% Ag/TiO ₂ -PANI - I	158	44,36	63,15	0,10	36,74
HCOOH 0,02 mol.L ⁻¹	303	-	92,59	0,32	7,08

5.1.2.4 Testes em catalisadores suportados em zeólita e em zeólita-PANI

Os ensaios fotocatalíticos realizados com suportes baseados na zeólita 5A pulverizada estão apresentados na Tabela 17. O teste de redução do nitrato com a zeólita sem deposição de Ag e com ácido fórmico presente mostrou-se similar à redução somente com HCOOH 0,01 mol.L⁻¹ em relação à velocidade de conversão do nitrato. Ou seja, quanto à velocidade de conversão a zeólita mostrou-se inerte. No entanto a seletividade a nitrito foi afetada, observação perceptível na comparação da Figura 20 e Figura 27.

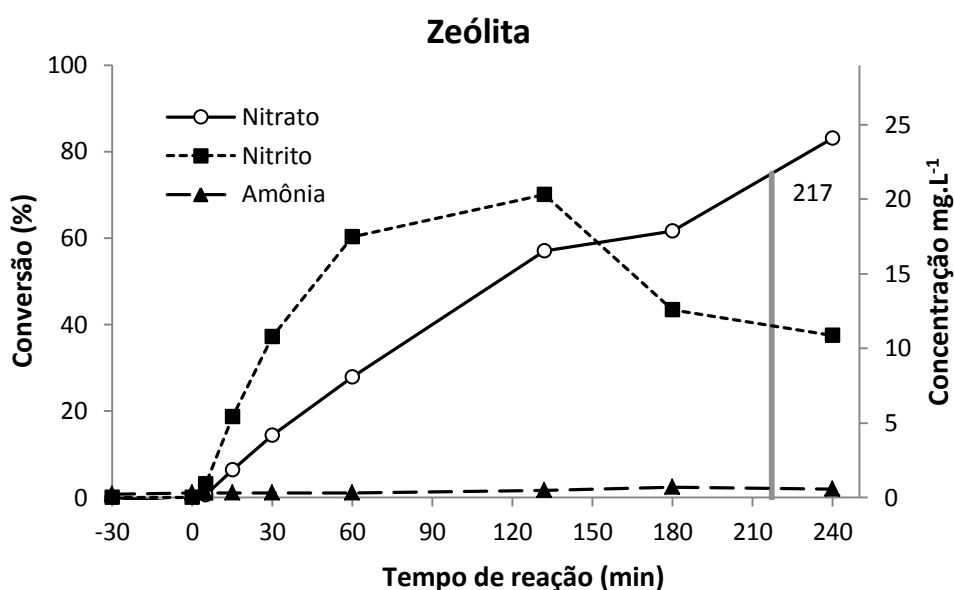


Figura 27 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L⁻¹) utilizando zeólita e ácido fórmico 0,01 mol.L⁻¹. $t_{75\%} = 217$ min.

A fotodeposição e a impregnação da Ag aumentou consideravelmente a conversão do nitrato em comparação à redução proporcionada somente por HCOOH 0,01 mol.L⁻¹, comprovando assim a atividade fotocatalítica do catalisador 2% Ag/Zeólita. Contudo o método de deposição da prata para formação dos sítios ativos sobre a zeólita não apresentou diferenças quanto à atividade catalítica.

Avaliando a Tabela 18 confirma-se que a zeólita e HCOOH 0,01 mol.L⁻¹ tem um $t_{75\%}$ muito próximo, ou seja, atividades próximas, porem confirma-se que a zeólita foi bastante seletiva a nitrito. Da mesma forma os catalisadores Ag/Zeólita preparados por I ou por FD foram bastante seletivos a nitrito na conversão de 75% do nitrato.

Tabela 17 - Resumo da redução fotocatalítica do nitrato em solução com fonte de radiação UV-A para catalisadores suportados zeólita e zeólita-PANI.

Catalisador	[HCOOH] (mol.L ⁻¹)	pH inicial	pH final	Conversão do NO ₃ ⁻ (%)		[Nitrito] _{final} (mg.L ⁻¹)	[Amônia] _{final} (mg.L ⁻¹)	Conversão de NO ₃ ⁻ à N ₂ (%)
				em 2h	em 4h			
Zeólita	0,01	2,9	4,4	57,06	83,16	10,86	0,60	66,46
2% Ag/Zeólita - FD	0,01	2,9	4,2	63,55	95,01	8,89	0,43	81,55
2% Ag/Zeólita - I	0,01	2,9	3,8	65,09	95,50	6,35	0,58	84,94
2% Ag/Zeólita - I	0,02	2,6	3,9	75,59	98,86	0,00	1,40	94,04
Zeólita-PANI	0,02	2,6	2,8	41,71	77,86	2,40	1,30	70,15
2% Ag/Zeólita-PANI - I	0,02	2,6	3,2	66,03	97,34	0,03	2,18	89,79
-	0,01	2,8	3,3	46,61	87,29	3,48	0,56	80,67
-	0,02	2,9	3,0	41,75	63,52	0,87	1,44	57,39

Tabela 18 - Atividade e seletividade a N₂, NO₂⁻ e NH₄⁺ para catalisadores suportados em zeólita e zeólita-PANI com ácido fórmico 0,01 ou 0,02 mol.L⁻¹ com 75% de conversão do nitrato.

Catalisador	Ac. fórmico (mol.L ⁻¹)	t _{75%} (min)	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
2% Ag/Zeólita - FD	0,01	153	45,90	44,57	53,05	2,38
2% Ag/Zeólita - I	0,01	154	45,17	37,58	59,93	2,48
2% Ag/Zeólita - I	0,02	119	59,12	84,00	13,41	2,60
Zeólita-PANI	0,02	234	30,41	88,91	4,96	6,13
2% Ag/Zeólita-PANI	0,02	153	47,26	91,37	2,93	5,70
-	0,01	210	-	88,13	9,66	2,21
-	0,02	303	-	92,59	0,32	7,08

A partir da Tabela 17 decidiu-se calcular a atividade e seletividade dos catalisadores com conversão superior a 95%. Tabela 19. A partir dos resultados com 4h de experimento verifica-se que o suporte zeolítico tem seletividade superior a N₂ em relação aos demais catalisadores testados. A seletividade para amônia para o catalisador 2% Ag/Zeólita - FD com 0,01 mol.L⁻¹ de ácido fórmico mostrou a menor seletividade frente aos todos os ensaios realizados, apesar dessa seletividade ser calculada com 95% de conversão.

Tabela 19 - Atividade e seletividade a N₂, NO₂⁻ e NH₄⁺ dos catalisadores suportados em zeólita e em zeólita-PANI preparados por I e por FD com ácido fórmico 0,01 e 0,02 mol.L⁻¹ com 4h de reação.

Catalisador	Ac. fórmico (mol.L ⁻¹)	% conv. final	Atividade do catalisador (mg NO ₃ ⁻ .g ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade a N ₂ (%)	Seletividade a NO ₂ ⁻ (%)	Seletividade a NH ₄ ⁺ (%)
2% Ag/Zeólita - I	0,01	95,5	37,30	88,93	8,96	2,11
2% Ag/Zeólita - I	0,02	98,9	38,62	95,02	0,00	4,98
2% Ag/Zeólita-PANI	0,02	97,3	38,02	92,25	0,04	7,71

O catalisador 2%Ag/Zeólita - I testado com $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido fórmico apresentou aumento de atividade e de seletividade a $\text{N}_2(\text{g})$, mas espera-se que a concentração de amônia não fique tão próxima do $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, a seletividade a amônia de 4,98% deveria ser menor. A utilização da PANI combinada com a zeólita não mostrou melhoras frente aos catalisadores suportados somente com zeólita devido ao aumento de seletividade à amônia.

As Figuras 28 e 29 mostram a conversão do nitrato em função do tempo de reação com ácido fórmico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para os catalisadores 2%Ag/Zeólita - FD e 2%Ag/Zeólita - I.

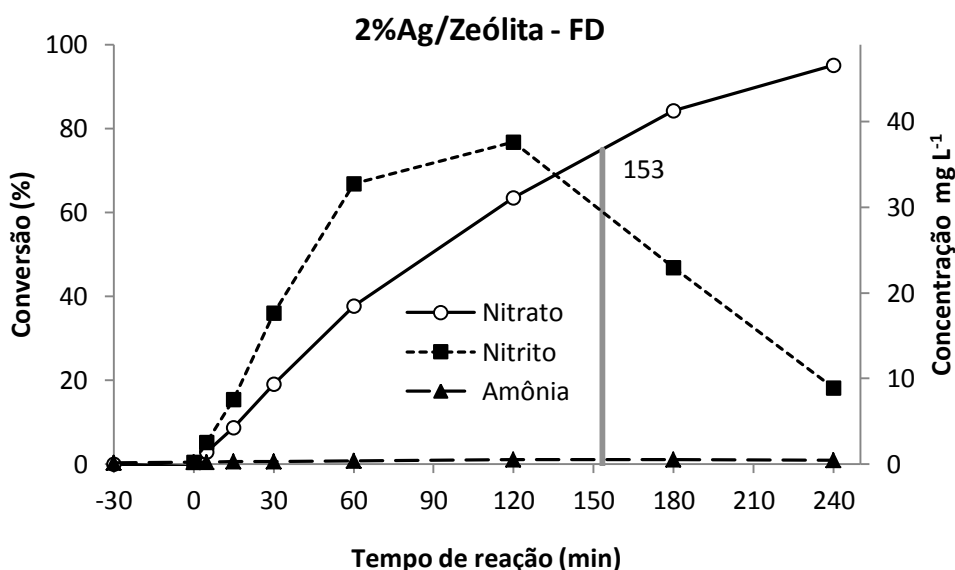


Figura 28- Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L^{-1}) utilizando 2%Ag/Zeólita - FD e ácido fórmico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. $t_{75\%} = 153 \text{ min}$.

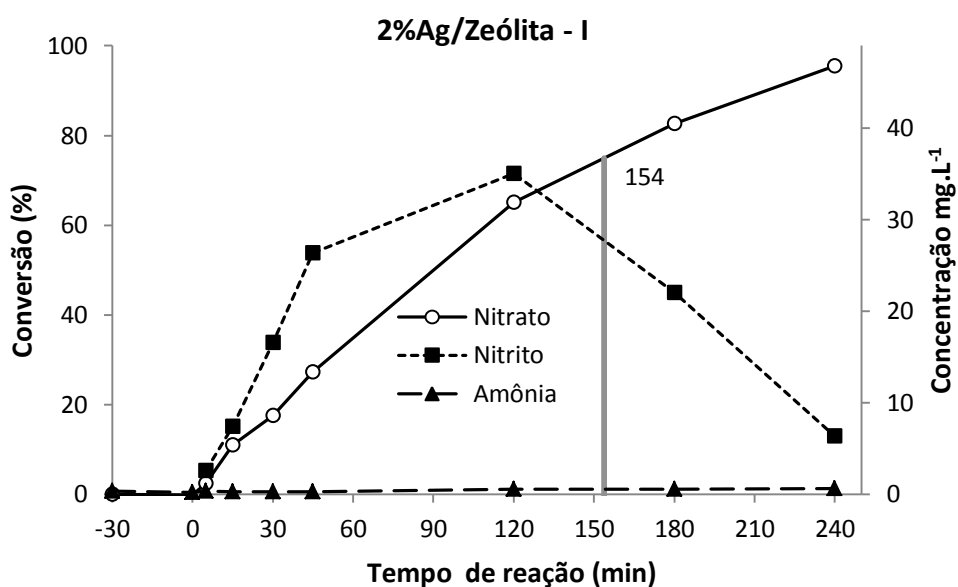


Figura 29 - Conversão do nitrato (%) e formação de nitrito e amônia (mg.L^{-1}) utilizando 2%Ag/Zeólita - I e ácido fórmico $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. $t_{75\%} = 154 \text{ min}$.

Confirma-se com base nos resultados obtidos e no balanço de massa de nitrogênio que a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso, utilizando a zeólita como suporte, ocorre via formação de nitrito e posterior formação de nitrogênio gasoso. Calculou-se que em até 1h de reação, considerando a massa de N-NO_3^- inicial, de N-NO_3^- presente, de N-NO_2^- presente e de N-NH_4^+ presente matematicamente não há formação de $\text{N}_2(\text{g})$. Confirmando a suposição de que a conversão ocorre em duas etapas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Apenas os catalisadores 2%Ag/TiO₂ - I, 2%Ag/TiO₂ - FD, 2%Ag/Zeólita - I e 2%Ag/Zeólita - FD foram considerados promissores para caracterização. Isso devido ao alto potencial fotocatalítico apresentado pela titânia e pela elevada seletividade a $\text{N}_2(\text{g})$ apresentada pela zeólita. Logo a caracterização foi dividida quanto ao suporte utilizado.

5.2.1 Catalisadores suportados em titânia

A caracterização quanto aos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier é apresentada na Figura 30. Beranek e Kisch (2008) citam que o alargamento da banda entre 500 e 600 cm^{-1} é relativo às vibrações de Ti-O e que o estiramento entre 1.620 e 1.630 cm^{-1} e o alargamento entre 3.100 e 3.600 cm^{-1} é característico das hidroxilas (-OH).

Suwanchawalit et al. (2011) complementam citando que as bandas de vibração de 3.385 e 1.628 cm^{-1} são característicos do grupo hidroxila adsorvido à superfície de TiO₂. Além disso esses autores citam que na região de 960-400 cm^{-1} também é detectado os modos vibracionais característicos de Ti-O. Chuang e Chen (2009) confirmam citando que estiramento de 3.250 cm^{-1} é devido a Ti-OH.

A caracterização quanto composição elementar de prata por espectrofotometria de absorção atômica mostrou que o teor de Ag está bem abaixo do esperado. Após emissão do laudo de pureza pelo fabricante do Ag₂SO₄ a correção da concentração teórica de Ag foi considerada, ou seja, quando esperava-se obter 2,0% em massa de Ag em relação ao suporte verificou-se que haveria no máximo 1,96%, isso devido à pureza fornecida posterior a síntese dos catalisadores. Os catalisadores 2%Ag/TiO₂ - I, 2%Ag/TiO₂ - FD, apresentaram teor de 1,51% e 1,71%, respectivamente. Esses valores levantam a suposição que a fotodeposição da Ag sobre a titânia foi melhor quando comparada à impregnação.

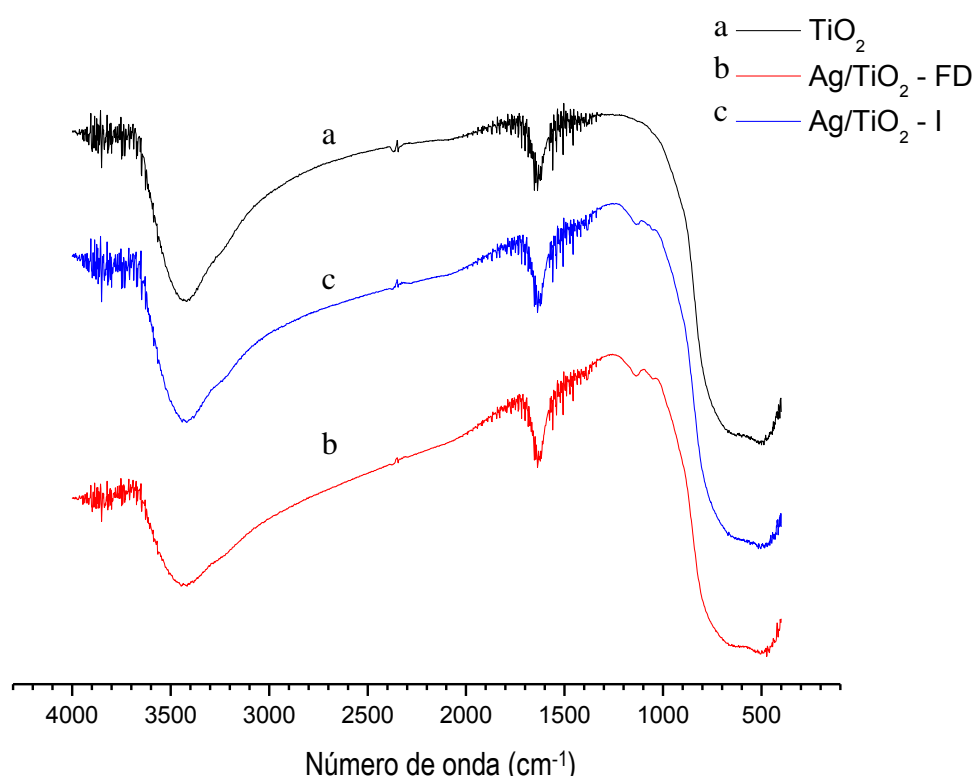


Figura 30 - Espectro na região do infravermelho para a titânia e para os catalisadores suportados em titânia.

A identificação das fases cristalinas por difração de raios-X é apresentada na Figura 31. Confirma-se que TiO_2 utilizado é uma mistura de Anatase, identificada com “*” nos três principais picos, e de Rutila, identificadas com “ Δ ”. Ohtani et. al. (2010) concluíram que o TiO_2 Degussa P25 esse é composto por mais de 70% de anatase com uma quantidade menor de rutilo e uma pequena quantidade de fase amorfa. Embora os autores confirmem que a separação pode aumentar a atividade fotocatalítica em função do tipo de reação eles sugerem a ausência de um efeito sinérgico da co-presença de anatase e rutilo em P25 sobre a atividade fotocatalítica.

Não foi possível identificar a Ag com alto grau de confiança visto que os possíveis picos de confirmação de prata foram de baixa intensidade. Ainda assim, foi possível supor a presença de Ag na forma de AgCl pelos picos identificados com “ \times ”. Apesar de serem identificados somente dois picos, o terceiro pico para confirmação seria em $27,8^\circ$ e provavelmente foi sobreposto pelo pico de rutila de $27,4^\circ$.

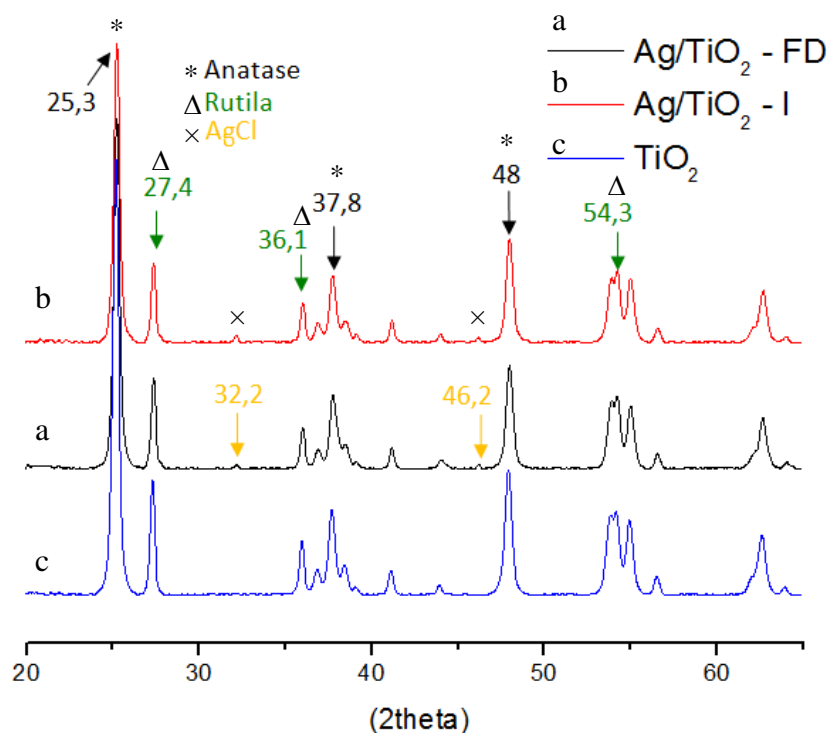


Figura 31 - Difratoograma para a titânia e para os catalisadores suportados em titânia.

Na Tabela 20 encontram-se as características quanto às propriedades texturais, determinadas pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$. As diferenças na determinação área superficial por BET podem ser consideradas não significativa para TiO_2 , Ag/TiO_2 - I ou Ag/TiO_2 - FD devido ao erro experimental da técnica. Calvo et al. (1995) citam que a estimativa do erro dessa técnica pode estar em torno de 10% (ROOTARE e PRENZLOW, 1967) ou até mesmo superiores, estando entre 20-25% (RUTHVEN, 1984). Porém, atualmente menores erros podem ser atribuídos a essa técnica (5 a 10%), visto que a tecnologia do equipamento Micromeritics ASAP-2010 é da década de 90.

Tabela 20 - Propriedades físicas dos catalisadores quanto às características texturais.

Catalisador	TiO_2	Ag/TiO_2 - I	Ag/TiO_2 - FD	Unidade
Área superficial BET	45	43	47	m^2/g
Área da superfície externa	45	54	43	m^2/g
Área total da superfície (por BET)	45	44	47	m^2/g

A partir dos valores da Tabela 20, considera-se que os catalisadores não possuem classificação quanto ao diâmetro de poro como microporosos, visto que a área externa por BET e área total por BET apresentam valores com a diferença dentro do erro experimental. As isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 32. As isotermas de adsorção de

nitrogênio são bem semelhantes entre os catalisadores, configuram-se como Isotermas do tipo IV.

A isoterma do tipo IV é obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada a dimensão das porosidades do material (TEIXEIRA et al., 2001).

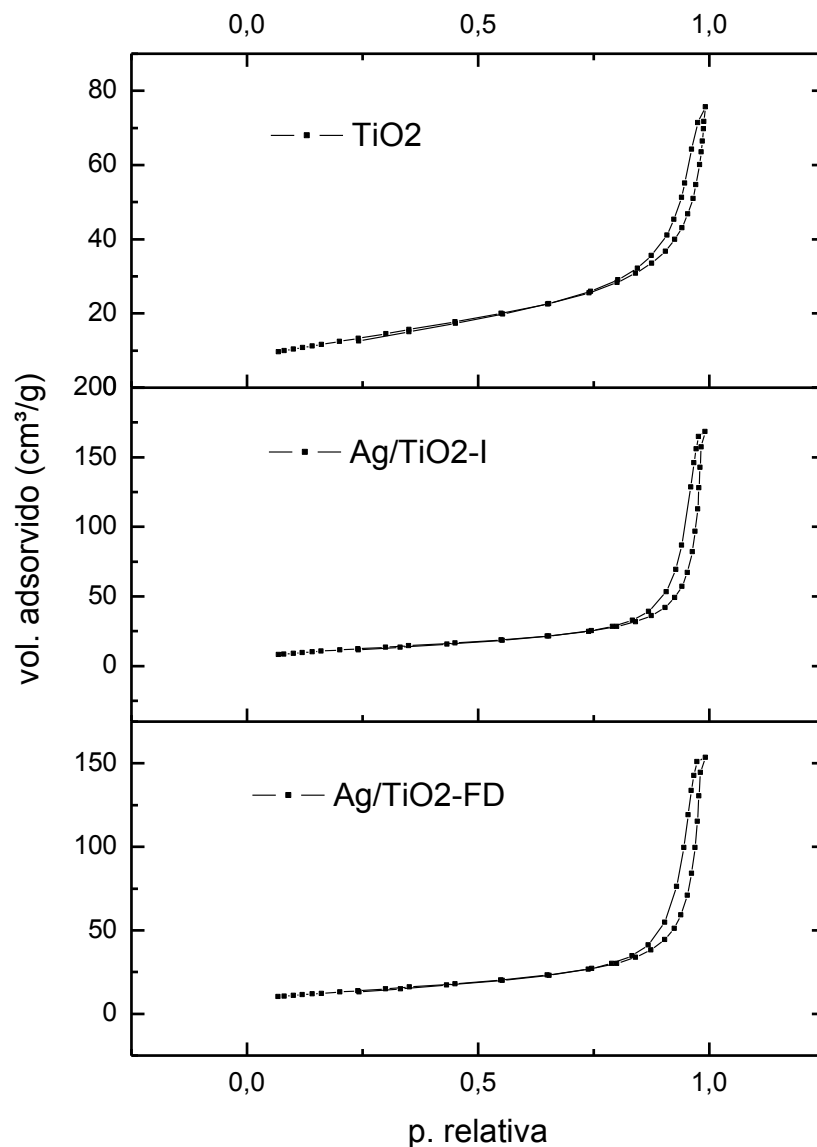


Figura 32 – Isotermas de adsorção dos catalisadores TiO_2 , Ag/TiO_2 - I e Ag/TiO_2 - FD.

A distribuição do tamanho de poros para os catalisadores baseados em titânia é apresentado na Figura 33. A distribuição para o diâmetro dos poros para TiO_2 mostra que a

maior parte do volume adsorvido está para os poros com diâmetro entre 20 e 60 nm, esse intervalo mostra que a titânia é mesoporosa e mas possui macroporos em menor fração de acordo com a classificação de Gregg e Sing (1982) (Tabela 21). Para Ag/TiO₂ - I observa-se um deslocamento da distribuição de poros mais próximo de 40 a 100 nm, indicando predominância de macroporos. A distribuição de Ag/TiO₂ - FD não foi finalizada corretamente e verifica-se uma região de adsorção até 100 nm porém, indicando que poderá ser um catalisador macroporoso.

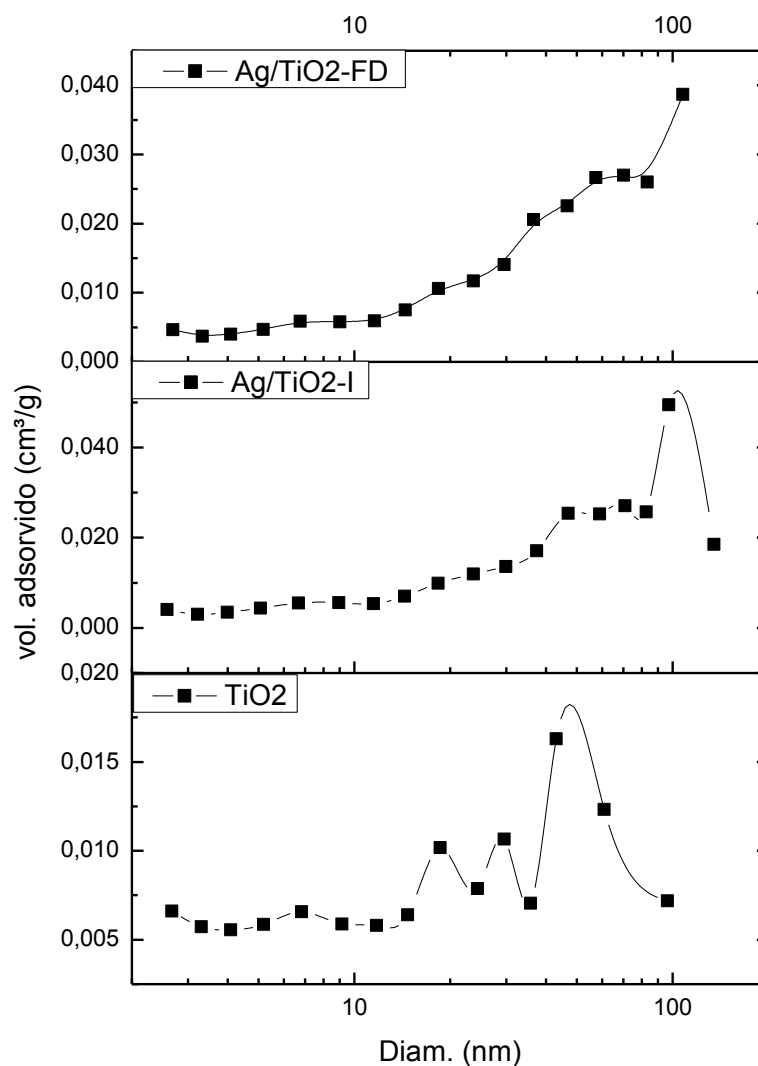
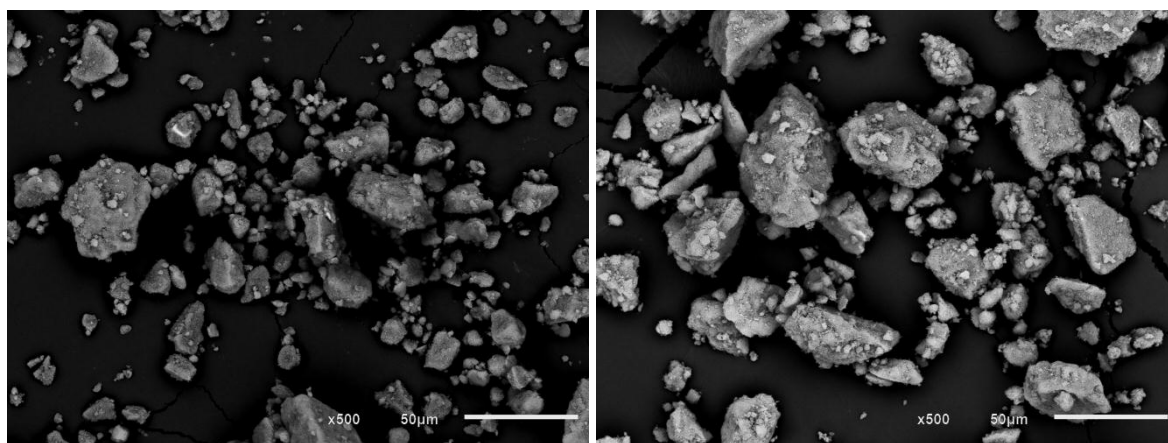


Figura 33- Curvas da distribuição do tamanho de poros dos catalisadores suportados em titânia.

Tabela 21 - Classificação dos poros segundo o diâmetro. Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982)

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	< 2
Mesoporo	>2 e <50
Macroporo	> 50

A análise de MEV é apresentada nas Figuras 34 e 35. De forma geral os catalisadores apresentam-se com partículas de tamanhos irregulares. As imagens obtidas por elétrons retro-espalhados proporcionaram a identificação da prata, pela formação de um contraste de cores, oriundo da diferença de massa atômica da prata e dos componentes do suporte. Nos catalisadores suportados em titânia a diferença no contraste não ficou bem evidenciada, como já era previsto pela baixa diferença de massa atômica entre Ag e Ti. Dessa forma, o nítido contraste só pode ser observado em regiões de aglomerados de prata, como em Ag/TiO₂-FD, Figura 34a. Assim, verificou-se uma maior dispersão da prata sobre Ag/TiO₂-I. A MEV com um zoom de 1.500x (Figura 35) e a quantificação pontual dos catalisadores pelo EDS confirma que a formação da cor branca no contraste ocorre devido à presença de prata. Os círculos identificam a região para quantificação pontual via EDS mostrada na Tabela 22. Ressalta-se que a quantificação não é para a área interna ao círculo e sim para o ponto mais branco interno à área de destaque.



(a)

(b)

Figura 34 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/TiO₂-FD e (b) Ag/TiO₂-I. Imagens com zoom de 500x formadas por elétrons retro-espalhados.

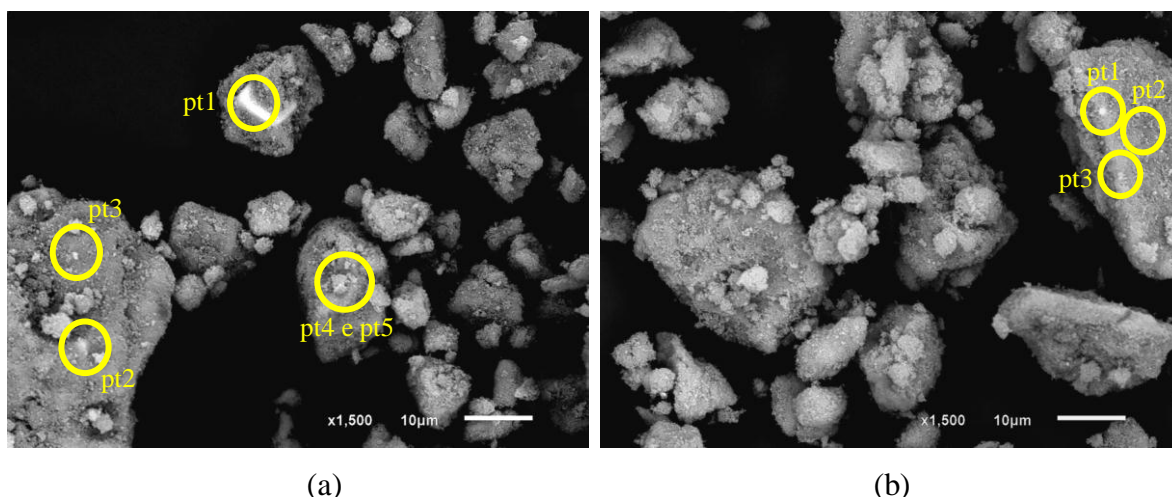


Figura 35 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/TiO₂-FD e (b) Ag/TiO₂-I. Imagens com zoom de 1.500x formadas por elétrons retro-espalhados. Destaque para as regiões de quantificação pontual feito pelo EDS.

Os aglomerados de prata mostram mais que 1,96% de prata, justamente por ter uma distribuição não homogênea da prata sobre o catalisador. De certa forma, esses aglomerados diminuem a quantidade de sítios ativos sobre o catalisador. Nos aglomerados mais nítidos para Ag/TiO₂ - FD, pontos 01 e 02, a presença do elemento cloro foi detectado com uma razão em torno de 1:10 na relação cloro e prata. Acredita-se que um residual de íons Cl⁻ na água deionizada ou uma contaminação das vidrarias associado ao baixo produto de solubilidade do AgCl tenham sido suficientes para precipitação de parte da Ag⁺(aq) na forma de AgCl(s) durante a síntese dos catalisadores. Esse resultado confirma a suposição de AgCl(s) oriunda da difração de raios-X.

Os resultados mostram que houve uma maior tendência à aglomeração da prata nos catalisadores Ag/TiO₂-FD como é visualizado na proporção de composição elementar de Ag e TiO₂ nos pontos analisados da Figura 35 e Tabela 22. A impregnação apresentou teor de prata até sobre os pontos onde não visualizava-se a formação de um contraste, pt2 Figura 35b.

Tabela 22 - Quantificação pontual via EDS no MEV para Ag/TiO₂-FD e Ag/TiO₂-I.

Catalisador	Figura	Elemento (%)			
		Sítio	Cl	TiO ₂	Ag
Ag/TiO ₂ -FD	35a	pt1	6,58	15,57	77,85
		pt2	5,04	47,73	47,23
		pt3		98,79	1,21
		pt4		98,49	1,51
		pt5		98,72	1,28
Ag/TiO ₂ -I	35b	pt1		96,68	3,32
		pt2		98,97	1,03
		pt3		98,62	1,38

5.2.2 Catalisadores suportados em zeólita

A caracterização quanto aos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier é apresentada na Figura 36. Os picos em 3450 e 1654 cm^{-1} são similares aos encontrados na literatura para presença de hidroxilas (Zou et al., 2011). Zou e colaboradores, trabalhando com zeólitas, mostraram em seu trabalho que os dois picos, um em 1630 cm^{-1} e o outro em 3439 cm^{-1} referem-se aos estiramentos de O–H devido à presença de água na zeólita natural. Os mesmo autores também citam que picos em 1051 e 470 cm^{-1} referem-se às vibrações de Si–O e de Al–O. Referente a essas ligações, acredita-se que os picos possam ter sido descolados para 990 e 457 cm^{-1} .

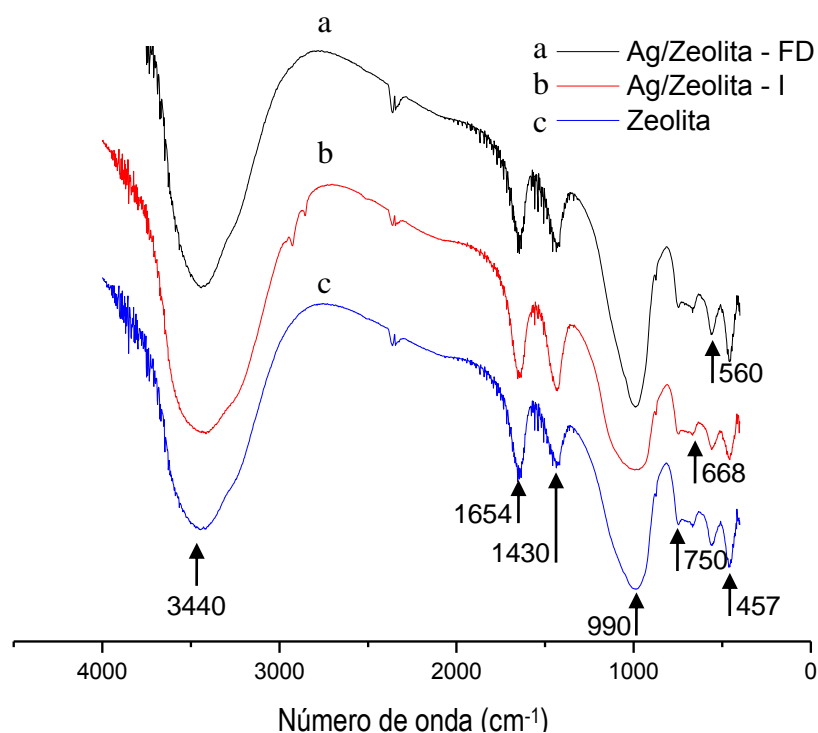


Figura 36 - Espectro na região do infravermelho para a zeólita e para os catalisadores suportados em zeólita

Fungaro et al. (2012) sintetizaram zeólita de cinza de carvão e mostraram em seus resultados o espectro do infravermelho para a zeólita não modificada. No espectro encontrado por Fungaro et al. (2012), Figura 37, verifica-se grande semelhança com o espectro da zeólita não modificada da Figura 37.

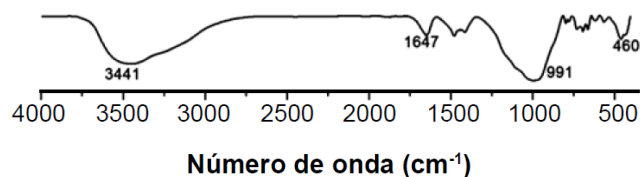


Figura 37 - Espectro do infravermelho da zeólita de cinza de carvão não modificada. Fonte: Fungaro et al. (2012).

Fungaro et al. (2012) sugerem que o pico de 3441 cm^{-1} (O-H) deve-se a presença de material silicato amorfo ou possivelmente silicatos alumínio hidratado, sugerem também que a banda em 1647 cm^{-1} pode ser atribuída à presença do modo de vibração de flexão da molécula de água e que as bandas entre 991 a 460 cm^{-1} correspondem à formação da zeólita-hidroxisodalita.

Não houve diferença significativa entre os espectros de 2%Ag/Zeólita - I, 2%Ag/Zeólita - FD ou da zeólita individual, pois o depósito de prata na superfície da zeólita não modificou seus estiramentos vibracionais.

A caracterização quanto composição elementar de prata por espectrofotometria de absorção atômica mostrou que o teor de Ag que deveria ser 1,96%, como discutido no subitem 4.2.1, foi ainda mais baixo nos catalisadores suportados em zeólita em relação à titânia. Os catalisadores 2%Ag/Zeólita - I, 2%Ag/Zeólita - FD, apresentaram teor de 1,16% e 1,35%, respectivamente. Esses valores levam a concluir que a fotodeposição da Ag sobre a titânia foi melhor quando comparada à impregnação, em termos de massa final de Ag incorporada.

A identificação das fases cristalinas por difração de raios-X é apresentada na Figura 38. A carta ASTM 47-0003 corroborou com os cinco picos mais intensos para identificação da zeólita $0,8\text{ CaO} \cdot 0,2\text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ SiO}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$. Diferentemente da difração de raios-x nos materiais suportados em titânia a presença de AgCl foi bem evidenciada para 2%Ag/Zeólita - I e 2%Ag/Zeólita - FD, esse resultado se deve ao fato de que utilizam-se sais de cloreto como precursores dessa zeólita sintética. Os picos identificados com “ * ” na Figura 39 corresponde à identificação dos três principais picos de AgCl da carta ASTM 31-1238.

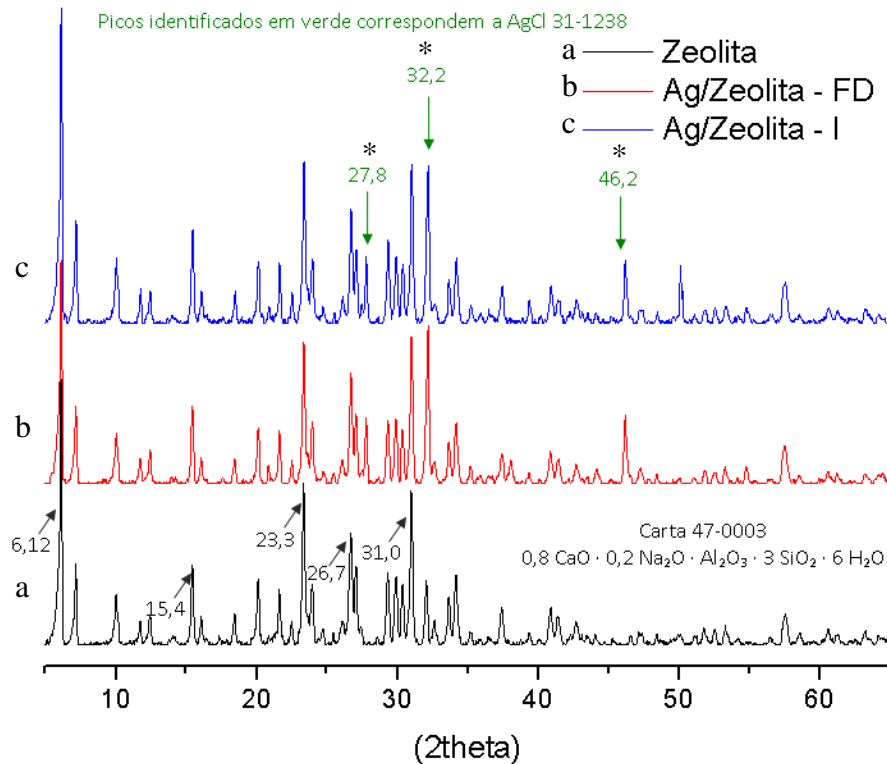


Figura 38 - Difratoograma para a zeólita e para os catalisadores suportados em zeólita

Na Tabela 23 encontram-se as características quanto às propriedades texturais por análise da área superficial específica e a determinação do volume total de poros. Lobo (2003) cita que por definição os zeólitos têm estrutura aberta com poros e vacâncias que permitem o movimento de íons e moléculas, que propiciam uma elevada área superficial dos minerais zeolíticos.

Wang et al. (2001) sintetizou zeólitas com propósito de obter elevada área superficial e obteve resultados (BET) de até $723 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Apesar da zeólita em estudo não apresentar altíssima área superficial de BET quando comparada aos trabalhos de Wang et al. (2001) a comparação com a titânia desse mesmo trabalho reporta que a zeólita tem área superficial quase 4x maior. Suportes com alta área superficial podem ser promissores para a síntese de catalisadores por propiciarem um maior número de sítios ativos.

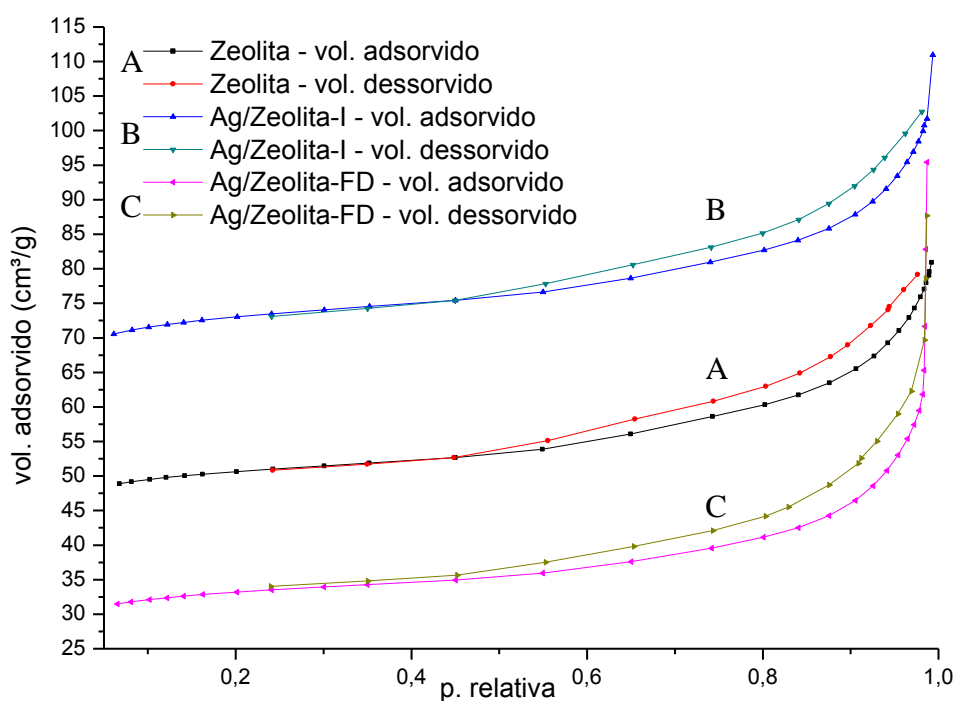
Os dois métodos de incorporação da Ag sobre a zeólita praticamente não afetaram os testes fotocatalíticos, no entanto, quanto à área superficial interna e externa as diferenças foram consideráveis. A impregnação da Ag aumentou a área superficial de BET em 44,5%, e a área do microporo em 47%. Já a fotodeposição da Ag diminuiu a área superficial de BET em 34% e a área do microporo em 40%. Por esse resultado supõe-se que a fotodeposição possa interferir de modo negativo no suporte, entupindo partes dos poros.

Tabela 23 - Propriedades físicas dos catalisadores suportados em zeólitas quanto às características texturais.

Característica	Catalisador	Zeólita	Ag/Zeólita - I	Ag/Zeólita - FD	Unidade
Área superficial BET		169	245	112	m ² /g
Volume microporo		0,067	0,098	0,040	cm ³ /g
Área microporo		142	210	86	m ² /g
Área da superfície externa		27	35	26	m ² /g
Área total da superfície (por BET)		169	245	112	m ² /g

As isotermas de adsorção de nitrogênio, Figura 39, são bem semelhantes entre a zeólita, Ag/Zeólita - I e Ag/Zeólita - FD, todas configuram-se como Isotermas do tipo IV; característico de materiais sólidos mesoporosos (TEIXEIRA et al., 2001).

A distribuição do tamanho de poros para os catalisadores baseados em zeólita é apresentada na Figura 40. Para a zeólita não modificada o pico máximo de adsorção está para os poros com diâmetro de 4 a 8 nm, sendo esta classificada como sólidos mesoporosos. A distribuição de Ag/TiO₂ - FD e de Ag/TiO₂ - I não foram finalizada corretamente e verifica-se uma região de adsorção até 100 nm porém, indicando que poderão ser um catalisador macroporoso, no entanto nada pode ser afirmado pelos dados estarem incompletos.

**Figura 39** - Isotermas de adsorção dos catalisadores zeólita, Ag/Zeólita - I e Ag/Zeólita - FD

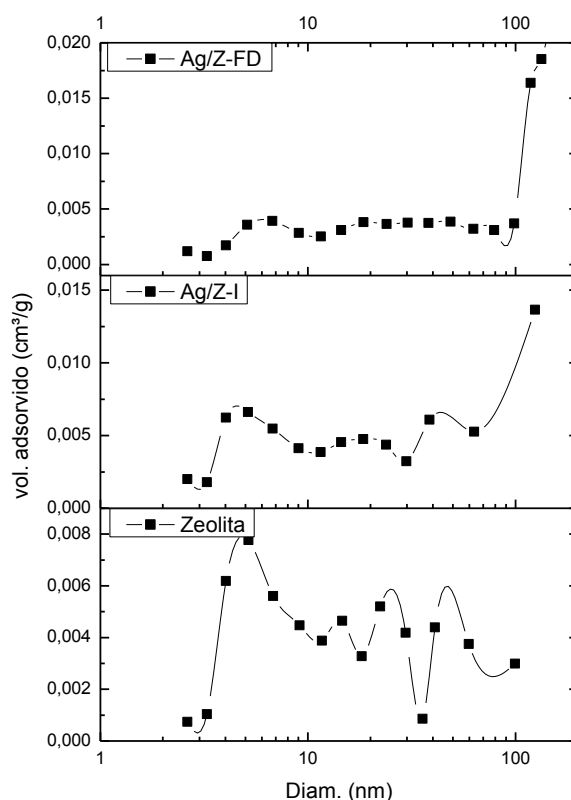


Figura 40 - Curvas da distribuição do tamanho de poros dos catalisadores suportados em zeólita.

A análise de MEV é apresentada nas Figuras 41 e 42. Na visão ampla os catalisadores apresentam-se com partículas de tamanhos irregulares. Com o suporte zeolítico, o contraste formado apresentou maior nitidez quando comparado à titânia, os pontos brancos nas Figuras 41 e 42 apresentam a presença de prata. De forma geral a MEV mostrou uma boa distribuição da prata sobre a superfície do suporte nos caso da Ag/Zeólita - FD e Ag/Zeólita - I.

Na MEV com um zoom de 1.500x (Figura 42) observa-se que suporte zeolítico possui retículos cristalinos regulares e bem definidos, com predominância de retículos cúbicos (Figura 43a) e estruturas reticulares mal formadas ou colapsadas observados em regiões dispersas (Figura 43b). Morfologia coerente com as características de zeólita A, também reportado por Maia et al. (2008). A quantificação pontual dos catalisadores pelo EDS é apresentada na Tabela 24 para os pontos internos aos círculos de destaque da Figura 42.

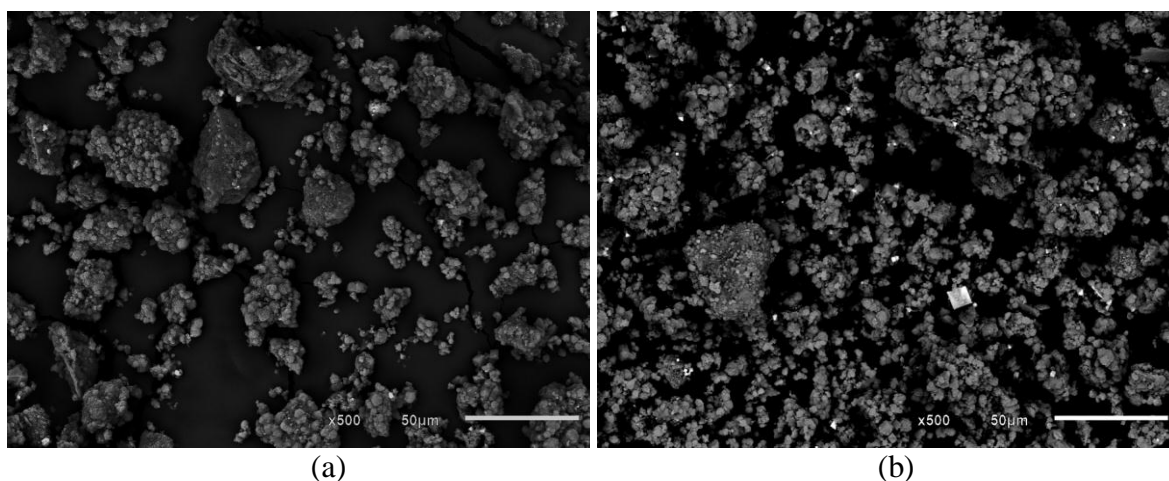


Figura 41 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/Zeólita-FD e (b) Ag/Zeólita-I. Imagens com zoom de 500x formadas por elétrons retro-espalhados.

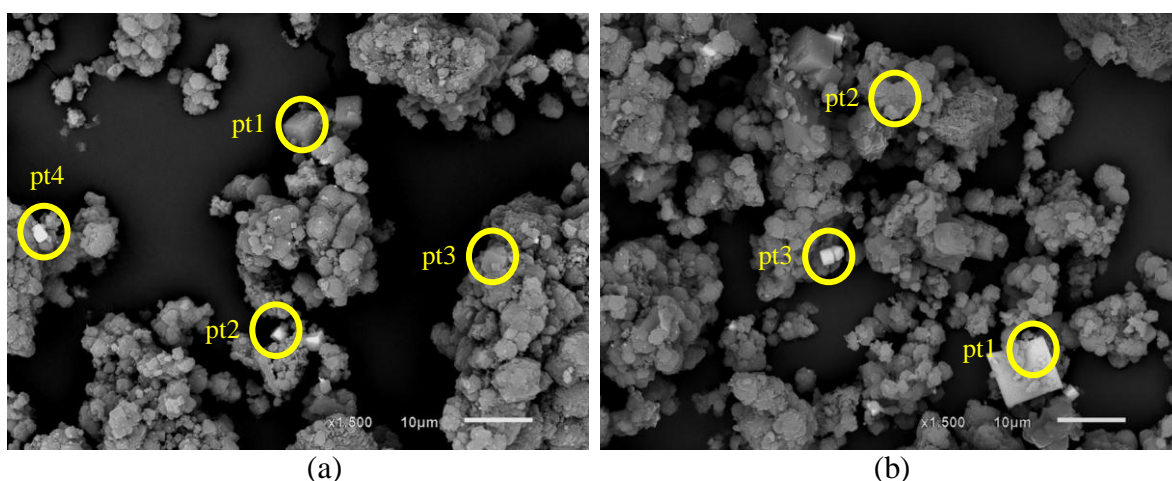


Figura 42 - Análise de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores (a) Ag/Zeólita-FD e (b) Ag/Zeólita-I. Imagens com zoom de 1.500x formadas por elétrons retro-espalhados. Destaque para as regiões de quantificação pontual feito pelo EDS

Tabela 24 - Quantificação pontual via EDS no MEV para Ag/Zeólita - FD e Ag/Zeólita - I.

Catalisador	Figura	Sítio	Elemento (%)				
			Na	Si	K	Ca	Ag
Ag/Zeólita-FD	42a	pt1	15,70	58,56		25,73	
		pt2	2,27	5,72	0,04	2,91	89,05
		pt3	14,45	56,39		24,57	4,60
		pt4	2,87	7,16	0,12	4,43	85,41
Ag/Zeólita-I	42b	pt1	4,10	20,09		9,16	66,65
		pt2	1,68	6,08	0,05	3,01	89,19
		pt3	12,52	48,90		34,93	3,64

* Omite-se nesses cálculos a presença do elemento oxigênio.

A quantificação pontual dos catalisadores Ag/Zeólita - FD e Ag/Zeólita - I não mostrou a presença de sais de cloreto, ou de AgCl(s), como apresentado na análise de DRX,

esse fato pode indicar que os sais de cloreto de prata estiveram distribuídos em regiões não homogêneas sobre a zeólita, pois não foram evidenciados na região analisado pela MEV.

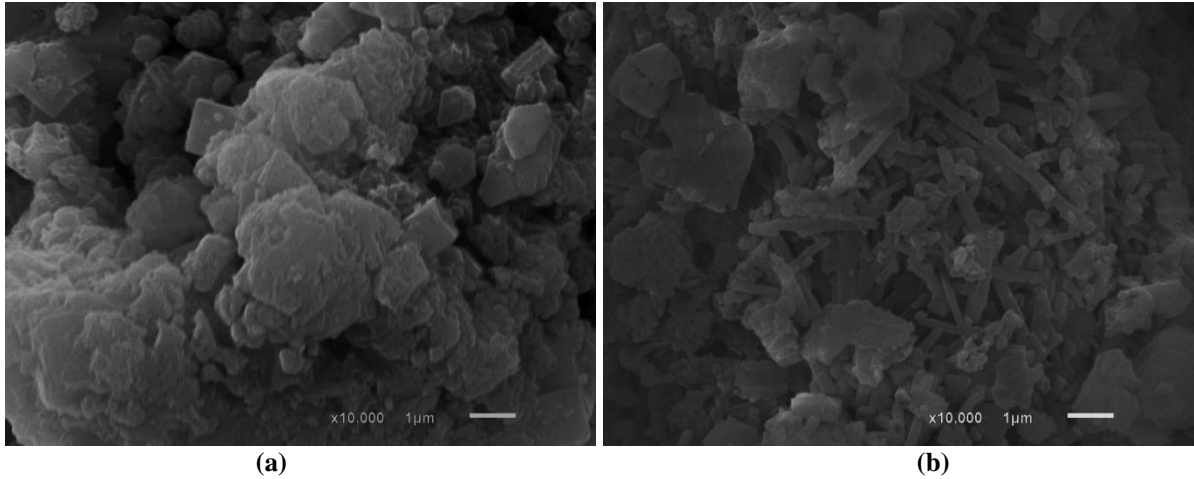


Figura 43 - Detalhe do catalisador Ag/Zeólita - I a) para de retículos cúbicos que se distribuem por uma área de predomínio no suporte e para b) estruturas reticulares mal formadas ou colapsadas observados em regiões dispersas.

6 CONCLUSÕES

A implementação de radiação UV por modificação de um reator catalítico possibilitou o estudo fotocatalítico para sistemas reacionais utilizando $H_2(g)$ como agente redutor. No entanto, os resultados obtidos por borbulhamento de hidrogênio não foram satisfatórios quando combinados com radiação do tipo UVC na fotoredução do nitrato em solução.

O catalisador monometálico de Pd/TiO₂ combinado com borbulhamento de $H_2(g)$ aplicado na redução de nitrito foi o único que apresentou vantagens pelo aumento de atividade catalítica quando excitado na região do ultravioleta com radiação do tipo UV-C.

A mudança do comprimento de onda da radiação emitida de UV-C para UV-A, bem como a troca de $H_2(g)$ por ácido fórmico foram, em conjunto, foram fundamentais para evidenciar a elevada atividade fotocatalítica do catalisador mássico de titânia, bem como dos catalisadores suportados de Ag/TiO₂ e de Ag/Zeólita.

O ácido fórmico apresentou atividade de redução das espécies nitrato e nitrito em solução quando exposto a radiação do tipo UV-C, pelo fato de, ao se decompor, liberar elétrons para redução dessas espécies. Os catalisadores suportados em estireno-divinilbenzeno ou em alumina não apresentaram atividade fotocatalítica significativa, a conversão evidenciada foi principalmente pelo efeito do ácido fórmico.

A utilização de compósitos com polianilina não aumentou a atividade ou seletividade dos catalisadores, salvo o catalisador de Ag/STY-DVB/PANI que mostrou atividade de 42,40 $mgNO_3^- \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ (à 75% de conversão) mas que apresentou concentração de amônia de 1,7 $mg \cdot L^{-1}$ com 4h de reação, valor superior ao VMP por legislação brasileira e OMS.

Os experimentos fotocatalíticos, utilizando titânia ou zeólita como suporte, apresentaram resultados bastante promissores. Os catalisadores de Ag/TiO₂ apresentaram maior atividade, média de 450 $mgNO_3^- \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ (à 75% de conversão) enquanto que os de Ag/Zeólita apresentaram maior seletividade N₂ e menor seletividade a amônia, cerca de 2% com média de 0,5 $mg \cdot L^{-1}$ de amônia com 4h de reação. O método de incorporação da prata nesses catalisadores, bem como a concentração de ácido fórmico, não influenciaram de forma significativa os resultados dos ensaios catalíticos

Apenas os catalisadores 2%Ag/TiO₂ - I, 2%Ag/TiO₂ - FD, 2%Ag/Zeólita - I e 2%Ag/Zeólita - FD foram considerados promissores para caracterização. A caracterização por DRX possibilitou a identificação da mistura de anatase e rutila para o TiO₂ Degussa P25 e a identificação da zeólita 5A com fórmula mínima 0,8 CaO · 0,2 Na₂O · Al₂O₃ · 3 SiO₂ · 6 H₂O segundo a carta ASTM 47-0003. O DRX das amostras evidenciou AgCl(s) junto ao

catalisador de zeólita porem não evidenciou alterações da estrutura dos cristais pela impregnação ou fotodeposição da prata.

Na caracterização quanto aos grupos funcionais não observou-se diferenças entre os suportes e catalisadores com prata. Na MEV os catalisadores suportados em titânia apresentaram-se com partículas de tamanhos irregulares, verificou-se uma maior dispersão da prata sobre Ag/TiO₂-I e para Ag/Zeólita as partículas possuem tamanhos irregulares, porem com morfologia definida de retículos cristalinos regulares, com predominância de retículos cúbicos, observou-se também boa distribuição da prata sobre a superfície do suporte.

Quanto às propriedades texturais, a titânia e os catalisadores nela suportados não apresentaram diferenças em relação à área superficial de BET e apresentaram isotermas de adsorção do tipo IV, característico de materiais sólidos macroporosos e mesoporosos. Para os catalisadores suportados na zeólita, a impregnação da Ag aumentou a área superficial de BET e a área do microporo, já a fotodeposição da Ag diminuiu a área superficial de BET e a área do microporo. As isotermas foram do tipo IV para a zeólita e os catalisadores nela suportados.

7 PERSPECTIVAS

Os resultados são promissores para continuação das pesquisas com modificações da titânia e da zeólita, por exemplo:

- trabalhar com titânia sintetizada em laboratório de alta pureza, evitando misturas de rutila e anatase;
- preparar os catalisadores pelo método Recharge e Oxi-redução que melhorem a distribuição do metal sobre suporte;
- fazer um estudo para caracterizar o catalisador pós-reação e comparar com etapa inicial, a fim de determinar as alterações antes de ser submetido a um novo teste;
- expandir o melhor catalisador na melhor condição reacional otimizada, ainda em escala de bancada, em uma água natural contaminada com espécies de nitrogênio, além da presença de outros contaminantes.

REFERÊNCIAS

- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas e poços. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, n. 2, p. 160-165, 1998. Disponível em <www.scielo.br/pdf/rsp/v32n2/p160-165.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2012.
- ANDERSON, J.A. Simultaneous photocatalytic degradation of nitrate and oxalic acid over gold promoted titania. **Catalysis Today**, v. 181, p. 171-176, 2012.
- APPLEYARD, S.; SCHMOLL, O. Agriculture: Information needs. In: SCHMOLL, O.; HOWARD, G.; CHILTON, J.; CHORUS, I. (Ed.) **Protecting Groundwater for Health: Managing the quality of Drinking-water sources**. Genebra: WHO press, 2006. Seção 2, cap. 9, 30p. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/protecting_groundwater/en/>. Acesso em: 01 ago. 2012.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 Ed. Porto alegre: Bookman, 2002.
- BARBOSA, D.P.; TCHIÉTA, P.; RANGEL, M.C.; EPRON, F. The use of a cation exchange resin for palladium–tin and palladium–indium catalysts for nitrate removal in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 366, p. 294– 302, 2013.
- BARBOSA, D.P. **Reduction des especes nitrates dans l'eau sur catalyseurs bimetalliques a base de palladium**. 2011. 191 p. Tese (Doutorado em Química) – Université de Poitiers. Poitiers, França, 2011
- BARRABÉS, N.; SÁ, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 1-5, 2011
- BERANEK, R.; KISCH, H. Tuning the Optical and Photoelectrochemical Properties of Surface-Modified TiO₂. **Photochemical and Photobiological Sciences**. Supplementary Material, v. 7, p. 40–48, 2008
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria** nº. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. D.O.U., 14/12/2011. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2012.
- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro: Ed. IBGE, 2010. 219p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2012.
- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Vocabulário básico de recursos naturais e meio ambiente**. 2 Ed. Rio de Janeiro: Ed. IBGE, 2004. Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/vocabulario.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2012.
- CABRAL, N.M.T.; RIGHETTTO, A.M.; QUEIROZ, M.A. Comportamento do nitrato em poços do aquífero Dunas/Barreiras nas explorações Dunas e Planalto, Natal, RN, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 299-306, 2009.

CAGNON, F. A. **Origem e hidroquímica do nitrato nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina em Urânia, SP.** 2003. 148 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) –Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

CALVO, J.L.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P.; MARTÍNEZ, L.; BOWEN, W.R. Pore size distributions in microporous membranes: ii. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, p. 467–478, 1995.)

CAMPOS, T.S.; ROHLFS, D.B; **Avaliação dos valores de nitrato em águas subterrâneas e sua correlação com atividades antrópicas no município de Águas Lindas de Goiás.** Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Programa de Pós-Graduação em Biociências Forenses, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2010. Disponível em: <<http://www.cpgls.ucg.br/ArquivosUpload/1/File/V%20MOSTRA%20DE%20PRODUO%20CIENFI FICA/SAUDE/86.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2012.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Remediation of water contamination using catalytic technologies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 15–29, 2003.

CHATTI, R.V.; N. DUBEYA, M.V.; JOSHIA.; N.K. LABHSETWARA.; P.N. JOSHI.; S.S. RAYALUA. Influence of zeolitic structure on photoreduction property and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 1911–1920, 2010.

CHATTI, R.; RAYALU, S.S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 2–3, p. 180–190, 2007.

CHUANG, H.Y.; CHEN, D.H. Fabrication and photocatalytic activities in visible and UV light regions of Ag@TiO₂ and NiAg@TiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 20, p. 105704, 2009.

CORCORAN, E.;NELLEMANN, C.; BAKER, B.; BOS, R.; OSBORN, D.; SAVELLI, H. **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development.** A Rapid Response Assessment. Birkeland, Noruega: Birkeland Trykkeri press. 2010. 88p. Disponível em: <http://www.unep.org/pdf/SickWater_screen.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2012.

DODOUCHE, I.; EPRON, F. Promoting effect of electroactive polymer supports on the catalytic performances of palladium-based catalysts for nitrite reduction in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 291-299, 2007.

DODOUCHE, I.; BARBOSA, D.P.; RANGEL, M.C.; EPRON, F. Palladium–tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, p. 50–55, 2009.

EPRON, F.; GAUTHARD, F.; PINEDA, C.; BARBIER, J. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: role of the interaction between copper and platinum in the reaction. **Journal of catalysis**. v. 198, p. 309-318, 2001.

FERNÍCOLA, N.G.G.; AZEVEDO, F.A. Metemoglobinemia e nitrato nas águas. **Revista de Saúde Pública**, v. 15, n. 2, p. 242-248, 1981. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rsp/v15n2/09.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2012.

FERREIRA, J.M.L. **Indicadores de qualidade do solo e de sustentabilidade em cafeeiros arborizados.** Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.

GAO, W.; JIN, R.; CHEN, J.; GUAN, X.; ZENG, H.; ZHANG, F.; GUAN, N. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. **Catalysis Today**, v. 90, p. 331-336, 2004.

GAVAGNIN, R.; BIASETTO, L.; PINNA, F.; STRUKUL, G. Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 38, p. 91-99, 2002.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press: London, p. 41, 1982..

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

HIRAYAMA, J.; KONDO, H.; MIURA, Y.; ABE, R.; KAMIYA, Y. Highly effective photocatalytic system comprising semiconductor photocatalyst and supported bimetallic non-photocatalyst for selective reduction of nitrate to nitrogen in water. **Catalysis Communications**, v. 20, p. 99-102, 2012.

LOBO, R.F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBA, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**. cap. 3, New York: Marcel Dekker, 2003.

LOZOVSKII, A.V.; STOLYAROVA, I.V.; PRIKHOD'KO, R.V.; GONCHARUK, V.V. Research of Photocatalytic Activity of the Ag/TiO₂ Catalysts in the Reduction Reaction of Nitrate-Ions in Aqueous Media. **Physical Chemistry of Water Treatment Processes**, v. 31, n. 6, p. 360-366, 2009.

MAIA, A.A.B.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, p. 345-350, 2008.

MELO FILHO A.B.; BISCONTINI, T.M.B.; ANDRADE, S.A.C. Níveis de nitrito e nitrato em salsichas comercializadas na região metropolitana de Recife. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, 2004.

MOREIRA, S. G. **Por que é necessária a incorporação da uréia?** Publicado em 05/04/2003. Equipe ReHAgro. Disponível em <<http://www.rehagro.com.br/siterehagro/publicacao.do?cdnoticia=76>> acesso em out. de 2011

MURPHY, A.P. Chemical removal of nitrate from water. **Nature**, v. 350, p. 223-225, 1991.

NAJAFABADI, A.T.; TAGHIPOUR, F. Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the zeolite-supported TiO₂-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 248, p. 1-7, 15 nov. 2012.

NASCIMENTO, T.S.; PEREIRA, R.O.L.; MELLO, H.L.D.; COSTA, J. Metemoglobinemia: do Diagnóstico ao Tratamento. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, v. 58, n. 6, p. 651-664, 2008.

OHTANI B.; PRIETO-MAHANEY, O.O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 179-182, 2010.

PETTA, R.A.; ARAUJO, L.P.; LIMA, R.F.S.; DUARTE, C.R. Estimativa da presença de nitratos na água utilizada nos bebedouros do Campus da UFRN. Geologia Médica no Brasil. In: Workshop

internacional de geologia médica, 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CPRM, 2005. p. 192-199. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med28.pdf>. Acesso em: 31 jul. 2012.

PFAFFA, C.; MELO, L.; BETANCOURT, P. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 77, n. 2, p. 263-266, 2002.

Philips Electronics. Folheto do produto, TUV TL Mini – Fotometria, 9 maio 2013a. Disponível em: <http://download.p4c.philips.com/14b/9/928001104013_eu/928001104013_eu_pss_brp.pdf>. Acesso em: 20 jun 2013

Philips Electronics. Folheto do produto, HPL-N 125W E27 SG 1CT – Fotometria, 9 maio 2013b. Disponível em: <http://download.p4c.philips.com/14b/9/928052007395_eu/928052007395_eu_pss_brp.pdf>. Acesso em: 20 jun 2013

PIDWIRNY, M. **Fundamentals of physical geography: the nitrogen cycle**. 2nd.ed. University of British Columbia Okanagan. 2006. Disponível em: <<http://www.physicalgeography.net/fundamentals/9s.html>>. Acesso em: 12 ago. 2012.

PRÜSSE, U.; VORLOP, K. D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, p. 313–328, 2001.

REYES, F. G.R; CAMPOS, N.F.M. **Nitrosaminas: formação, aspectos toxicológicos e análise**. In: Curso Intensivo sobre Ecotoxicologia e Segurança Química, Campinas, p. 143-152, 1985. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/eco/002826/02826-12.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2012.

RODRIGUEZ, R.; PFAFF, C.; MELO, B.; BETANCOURT, P. Characterization and catalytic performance of a bimetallic Pt–Sn/HZSM-5 catalyst used in denitratation of drinking water. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 100-105, 30 out 2005.

ROOTARE, H.M.; PRENZLOW, C.F. **J. Phys. Chem.**, v.71, p. 2733, 1967.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley: New York, 1984

SÁ, J.; AGUERRA, C.A.; GROSSB, S.; ANDERSON, J.A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 3-4, p. 192-200, 2009.

SHRIMALI, M.; SINGH, K.P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, v. 12, p. 351-359, 2001.

SILVA, C.A.; ARAUJO, T.M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 8, n.4, 2003.

SILVA, L.I.D.; CARNEIRO, M.C.; EMÍDIO, V.S.; HENRIQUE JUNIOR, S.S.; MONTEIRO, M.I.C. Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.

SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; MORO, C.C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, 2013.

SOARES, O.S.G.P.; ÓRFÃO, J.J.M.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.; SILVESTRE-ALBERO, J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PEREIRA, M.F.R. Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC catalysts for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 78-88, 2010.

SOARES, O.S.G.P.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Nitrate reduction with hydrogen in the presence of physical mixtures with mono and bimetallic catalysts and ions in solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 424–432, 2011.

SUN, Q.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, J.K. Monometallic Pd/Fe₃O₄ catalyst for denitrification of water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 1-9, 2012.

SUWANCHAWALIT, C.; CHANHOM, P.; SRIPRANG, P.; WONGNAWA, S. A Ag-doped TiO₂ photocatalyst for dye decolorization under UV and visible irradiation. In: Pure and Applied Chemistry International Conference, 2011. p. 375-377, 2011. Disponível em: <http://paccon2011.swu.ac.th/wp-content/uploads/2011/06/09_MN_298-part-2.pdf>. Acesso em: 18 jun 2013.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, dez. 2001

THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APPELYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. **Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management**. Genebra: WHO Press, 2007. 160p. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2007/9789241546768_eng.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2012.

VARNIER, C.; HIRATA, R. Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do tietê - São Paulo, Brasil. **Anais... Joint World Congress on Groundwater**, 1. 2000. Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 11. Encontro nacional de perfuradores de poços. Simpósio de hidrogeologia do nordeste. Olinda, Pernambuco, 14 a 17 out 2001.

VARNIER, C.; IRITANI, M.A.; VIOTTI, M.; ODA, G.H.; FERREIRA, L.M.R. Nitrato nas águas subterrâneas do sistema aquífero bauru, área urbana do município de Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 31, p. 1-21, 2010. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.emnuvens.com.br/asubterraneas/article/download/23176/15288>>. Acesso em: 01 ago. 2012.

VORLOP, K. D., TACKE T., Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. **Chemie ingenieur technik**, v. 61, p. 836-837 1989.

WANG, H.; WANG, Z.; HUANG, L.; MITRA, A.; HOLMBERG, B.; YAN, Y.; High-surface-area zeolitic silica with mesoporosity. **J. Mater. Chem.**, n. 11, p. 2307–2310, 2001.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, Norcross, Micromeritics Instrument Corporation. p. 53-153, 1997.

WEHBE, N.; JAAFAR, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.; MIACHON, S.; PUZENAT, E.; GUILHAUME, N. Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, p. 1-8, 2009.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Genebra: WHO Press, 2011. 564p. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2012.

WHO. World Health Organization. **Nitrate and nitrite in drinking-water**: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Genebra: WHO Press, 2007. 94p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratennitrite2ndadd.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2012.

ZHANG, F.; GUAN, N.; LI, Y.; ZHANG, X.; CHEN, J.; ZENG, H. Control of Morphology of Silver Clusters Coated on Titanium Dioxide during Photocatalysis. **Langmuir**, v. 19, p. 8230-8234, 2003.

ZHANG, F.; JIN, R.; CHEN, J.; SHAO, C.; GAO, W.; LI, L.; GUAN, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**, v. 232, p. 424-431, 2005.

ZOU. Characterization and properties of zeolite as adsorbent for removal of uranium(VI) from solution in fixed bed column. **Radioanal Nucl Chem** , v. 288, p. 779–788, 2011.