



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**IFG – CAMPUS GOIÂNIA**

**MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Paula Regina Barbosa Ramos Lessa**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE  
GRAFITE PARA REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA**

Goiânia/GO

2020



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**IFG – CAMPUS GOIÂNIA**

**MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Paula Regina Barbosa Ramos Lessa**

**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFITE PARA REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA**

Relatório Técnico apresentado ao Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (PPGTPS – IFG), como requisito para obtenção do título de mestre na Área de Concentração: Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Goiânia/GO

2020

L5661s Lessa, Paula Regina Barbosa Ramos.  
Síntese e caracterização de catalisadores suportados em óxido de grafite para redução fotocatalítica de Nitrato e Nitrito em água / Paula Regina Barbosa Ramos Lessa. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2020.  
92 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inclui anexos.

1. Fotocatálise. 2. Nitrato. 3. Nitrito. 4. Óxido de grafite. I. Oliveira, Sérgio Botelho de (orientador). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Karol Almeida da Silva Abreu CRB1/2.740  
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

### TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese  | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação                      | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia - Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação                             | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |   |

Nome Completo do(a) Autor(a): **PAULA REGINA BARBOSA RAMOS LESSA**

Matrícula: **20172011140189**

Título do Trabalho: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFITE PARA REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA**

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

#### DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

GOIÂNIA, 06 DE MARÇO DE 2020.

Assinatura do(a) Autor(a) e/ou Detentor dos Direitos Autorais



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**IFG CÂMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Paula Regina Barbosa Ramos Lessa**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES**  
**SUPORTADOS EM ÓXIDO DE GRAFITE PARA REDUÇÃO**  
**FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUA”**

Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTGS - IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Prof(a). Dr(a). SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA (presidente e orientador – PPGTGS)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). DANNS PEREIRA BARBOSA (coorientador – PPGTGS)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). LUCAS NONATO DE OLIVEIRA (avaliador – PPGTGS)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). RAFAEL RAVÃO DAS CHAGAS (avaliador externo – UFG)

Assinatura \_\_\_\_\_

Aprovado em: 06/03/2020

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, João Ramos e Geralda Barbosa Ramos, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das realizações e da felicidade de seus filhos.

## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado pelo seu infinito amor, pela sua voz “invisível” que não me permitiu desistir e principalmente por ter me dado uma família tão especial, enfim, obrigado por tudo.

Ao **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira e Prof. Dr. Danns Pereira Barbosa**, pela orientação, competência, paciência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Tantas vezes que nos reunimos e, embora em algumas eu chegasse desestimulada, bastavam alguns minutos de conversa e umas poucas palavras de incentivo e lá estava eu, com o mesmo ânimo do primeiro dia de aula. Obrigado por acreditar em mim. Tenho certeza que não chegaria neste ponto sem esse apoio.

Aos membros da banca examinadora, **Prof. Dr. Lucas Nonato de Oliveira e Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas**, que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação que foram importantíssimas.

A **Grazielle Tóme**, pelos conselhos preciosos, pela elevada competência, total disponibilidade e encorajamento naqueles momentos cruciais desta difícil jornada, bem como pela leitura crítica e formatações das versões preliminares da tese, contribuindo para o seu aperfeiçoamento, estou especialmente grata. Obrigada por ser essa pessoa incrível que não me permitiu desanimar nos momentos difíceis.

A **Juliana**, pelos trabalhos e disciplinas realizados em conjunto e, principalmente, pela preocupação e apoio constantes.

A **Margarete Brito**, por me auxiliar nos experimentos pelo apoio e motivação incondicional que ajudou a tornar este trabalho uma válida e agradável experiência de aprendizagem. Estou grata pela nossa amizade

A **Emerson e Família**, pelo apoio, carinho, incentivo, dedicação e por todas as orações pelo meu bem-estar e a realização dos meus sonhos.

A **Giovanni Nunes**, por me fazer acreditar e tornar possível a realização do meu sonho.

À minha **mãe** e ao meu **pai e irmãos** deixo um agradecimento especial, por todas as lições de amor, companheirismo, amizade, caridade, dedicação, abnegação, compreensão e perdão que vocês me dão a cada novo dia. Sinto-me orgulhoso e privilegiado por ter uma família tão especiais.

A **Central Analítica Multiusuários – UFG**, pela disponibilização dos laboratórios e apoio a pesquisas.

Ao **IFG-Campos Goiânia** e à **Coordenação de Química**, pela disponibilização dos laboratórios, apoio a pesquisas e a todos os funcionários que me auxiliaram, tiveram paciência, compreensão e companheirismo.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.



## EPÍGRAFE

*“Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida, ou como um resultado que aponta uma nova direção.”*

*Steve Jobs*

## RESUMO

A contaminação por nitrato e nitrito é comum em águas superficiais e subterrâneas devido a aplicação de fertilizantes com nitrogênio e esterco animal no solo, utilização de sistemas sépticos e deposição atmosférica. Concentrações elevadas destes contaminantes podem causar danos à saúde humana e ambientais como a síndrome do bebê azul, carcinogêneses e eutrofização de lagos e rios. A fotocatalise heterogênea tem-se mostrado uma tecnologia promissora na descontaminação da água por essas espécies. Estudos mostraram que a performance do processo fotocatalítico pode ser melhorada com a adição de óxido de grafite, pois é capaz de ser ativado em comprimentos de onda mais próximo da região do espectro visível e assim retardar a recombinação elétron/lacuna. Devido a necessidade de tratar essas espécies químicas, avaliou-se a remoção de nitrato e nitrito por tratamento fotocatalítico em água desenvolvendo e testando catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxido de grafite a fim de obter conversão. Os suportes foram sintetizados via metodologia de Hammers com modificações na quantidade dos reagentes e utilizado como matéria prima grafite em pó e carvão ativado polimérico. Os catalisadores foram sintetizados pela técnica de impregnação sucessiva do metal sobre o suporte. Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em sistema em escala de bancada, com fonte de radiação UV-C. Os metais foram depositados na superfície dos suportes pelo método da impregnação. O paládio (Pd) foi utilizado para produzir os catalisadores monometálicos, já os bimetálicos foram obtidos pela deposição do estanho (Sn) e do cobre (Cu) aos primeiros. Os testes fotocatalíticos foram realizados com solução de nitrato de potássio, nitrito de sódio e de ácido fórmico (doador de elétrons) preparada em laboratório, sob fluxo de nitrogênio. Os catalisadores monometálicos 5%Pd/CAPGGO\_1, 5%Pd/GPGO e os bimetálicos 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1, 5%Pd-1%Sn/GPGO, 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1, 5%Pd-1%Cu/GPGO apresentaram conversão de 90 a 100% do nitrito em os testes. A conversão de nitrato foi em torno de 9,1 a 14,6% para os catalisadores monometálicos 5%Pd/CAPGGO\_1 e 5%Pd/GPGO, de 11,1 a 33,2% para os catalisadores bimetálicos com deposição de estanho 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1, 5%Pd-1%Sn/GPGO e de 33,4 a 50,9% para os catalisadores com deposição de cobre 5%Pd-1%Cu/GPGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1, respectivamente. As caracterizações das matérias foram realizadas através das técnicas de espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR), difração de Raios-X, por espectrometria de absorção atômica e Determinação da área de superfície. O método não mostrou diferença quanto a conversão de  $N_2(g)$ , porém os suportes apresentaram diferenças na atividade e seletividade. Os resultados são promissores para a continuação das pesquisas com modificação na síntese do Oxido de Grafite para obtenção do Oxido de Grafeno.

**Palavras-chave:** fotocatalise, nitrato, nitrito e óxido de grafite.

## ABSTRACT

Contamination by nitrate and nitrite is common in surface and groundwater due to the application of nitrogen fertilizers and animal manure to the soil, use of septic systems and atmospheric deposition. High concentrations of these contaminants can cause damage to human health and the environment such as baby blue syndrome, carcinogens and eutrophication of lakes and rivers. Heterogeneous photocatalysis has shown to be a promising technology in the decontamination of water by these species. Studies have shown that the performance of the photocatalytic process can be improved with the addition of graphite oxide, as it is able to be activated at wavelengths closer to the region of the visible spectrum and thus delay electron / gap recombination. Due to the need to treat these chemical species, the removal of nitrate and nitrite by photocatalytic treatment in water was evaluated by developing and testing monometallic and bimetallic catalysts supported on graphite oxide in order to obtain conversion. The supports were synthesized using Hammers methodology with modifications in the amount of reagents and used as raw material, powdered graphite and polymeric activated carbon. The catalysts were synthesized by the technique of successively impregnating the metal onto the support. The photocatalytic tests were conducted in a bench scale system, with UV-C radiation source. The metals were deposited on the surface of the supports by the impregnation method. Palladium (Pd) was used to produce monometallic catalysts, while bimetallic ones were obtained by depositing tin (Sn) and copper (Cu) to the former. Photocatalytic tests were performed with a solution of potassium nitrate, sodium nitrite and formic acid (electron donor) prepared in the laboratory, under nitrogen flow. Monometallic catalysts 5% Pd / CAPGGO\_1, 5% Pd / GPGO and bimetallic 5% Pd-1% Sn / CAPGGO\_1, 5% Pd-1% Sn / GPGO, 5% Pd-1% Cu / CAPGGO\_1, 5% Pd -1% Cu / GPGO showed conversion of 90 to 100% of nitrite in all tests. The nitrate conversion was around 9.1 to 14.6% for monometallic catalysts 5% Pd / CAPGGO\_1 and 5% Pd / GPGO, from 11.1 to 33.2% for bimetallic catalysts with tin deposition 5 % Pd-1% Sn / CAPGGO\_1, 5% Pd-1% Sn / GPGO and from 33.4 to 50.9% for catalysts with copper deposition 5% Pd-1% Cu / GPGO and 5% Pd-1 % Cu / CAPGGO\_1, respectively. The characterization of the materials was carried out through the techniques of absorption spectrometry in the infra red region with Fourier transformation (FTIR), X-ray diffraction, by atomic absorption spectrometry and Determination of the surface area. The method showed no difference in N<sub>2</sub> (g) conversion, however the supports showed differences in activity and selectivity. The results are promising for the continuation of research with modification in the synthesis of Graphite Oxide to obtain Graphene Oxide.

**Key-words:** photocatalysis, nitrate, nitrite and graphite oxide.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Ciclo do nitrogênio..  | 22 |
| Figura 2 - Esquema para um catalisador bimetálico e o mecanismo de redução de nitrato e nitrito.<br>N: espécie nitrogênio reduzida.....   | 28 |
| Figura 3 - Esquema geral de redução catalítica do nitrato..   | 28 |
| Figura 4 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC:<br>banda de condução.....  | 29 |
| Figura 5 - Captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal dopante.....   | 31 |
| Figura 6 - Preenchimento das vacâncias fotogeradas pelo doador de elétron.....  | 32 |
| Figura 7 - Estrutura do grafite formado por folhas de grafeno, representando o eixo C, o<br>comprimento de ligação entre os átomos de carbono e a distância entre as folhas<br>planares de grafeno..  | 33 |
| Figura 8 - Esquema para síntese de óxido de grafeno. Inserção do material de partida, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e<br>NaNO <sub>3</sub> (A); Adição lenta de KMnO <sub>4</sub> (B); Elevação da temperatura 35 °C (C); Adição<br>de H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (D)..... | 36 |
| Figura 9 - Processo de oxidação do grafite.....   | 37 |
| Figura 10 - Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com aquecimento e<br>fluxo contínuo de H <sub>2</sub> (g).....  | 39 |
| Figura 11 - Reator fotocatalítico de redução de nitrato em água com hidrogênio. ....  | 40 |
| Figura 12 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte GPGO.....   | 47 |
| Figura 13 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGO. ....   | 47 |
| Figura 14 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO. ....  | 48 |
| Figura 15 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO_1. ....  | 50 |
| Figura 16 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO_2. ....  | 50 |
| Figura 17 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO_3. ....  | 51 |
| Figura 18 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - suporte TiO <sub>2</sub> .....  | 53 |
| Figura 19 - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores monometálico<br>5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO_1. ....   | 54 |
| Figura 20 - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores monometálico<br>5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO_1. ....   | 55 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 21 - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e '5%Pd-1%Sn/CAPGGGO_1.....         | 58 |
| Figura 22 - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e '5%Pd-1%Sn/CAPGGGO_1.....         | 59 |
| Figura 23 - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Cu/GPGO e '5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1.....         | 60 |
| Figura 24 - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Cu/GPGO e '5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1.....         | 61 |
| Figura 25 - Espectro de infravermelho dos suportes CAPGGGO (A) e GPGO (B).....   | 63 |
| Figura 26 - Espectro de FTIR para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno. Fonte: GASCHO et al (2014). ....       | 64 |
| Figura 27 - Espectro de infravermelho das amostras CAPGGGO (A) e GPGO (B). ....  | 65 |
| Figura 28 - Diagrama de DRX para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno (FILME). Fonte: GASCHO et al (2014)..... | 66 |
| Figura 29 - Isotermas de adsorção dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO.....  | 68 |
| Figura 30 - Curvas de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO. ....                          | 70 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Comparação das tecnologias de recuperação da água após contaminação de nitrato conforme os critérios listados. ....   | 26 |
| Tabela 2 - Identificação dos suportes de acordo com o material carbonáceo utilizado no processo de oxidação. ....  | 37 |
| Tabela 3 - Concentração de amônia em mg.L <sup>-1</sup> . ....   | 48 |
| Tabela 4 - Conversão em percentual dos íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e atividade do íon NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dos suportes. ....                     | 49 |
| Tabela 5 - Concentração de amônia em mg.L <sup>-1</sup> . ....   | 51 |
| Tabela 6 - Conversão em percentual dos íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e atividade do íon NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dos suportes. ....                     | 52 |
| Tabela 7 - Conversão em percentual dos íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e atividade do íon NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dos catalisadores monometálicos. ....  | 55 |
| Tabela 8 - Concentração de amônia em mg.L <sup>-1</sup> . ....   | 56 |
| Tabela 9 - Conversão em percentual dos íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e atividade do íon NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dos catalisadores monometálicos. ....  | 58 |
| Tabela 10 - Concentração de amônia em mg.L <sup>-1</sup> . ....  | 59 |
| Tabela 11 - Conversão em percentual dos íons NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> e atividade do íon NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dos catalisadores monometálicos. .... | 61 |
| Tabela 12 - Concentração de amônia em mg.L <sup>-1</sup> . ....  | 62 |
| Tabela 13 - Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite. ....   | 64 |
| Tabela 14 - Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite. ....   | 67 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| BC                             | Banda de Condução   |
| BET                            | Teoria de Adsorção Multimolecular   |
| BV                             | Banda de Valência   |
| CAPGO                          | Carvão Ativado Polimérico Oxidado   |
| CAPGGO                         | Carvão Ativado Polimérico Grafitizado Oxidado   |
| CAPGGO_1                       | Carvão Ativado Polimérico Oxidado - Aumento na quantidade de permanganato de potássio de 1,5 g para 5 g.  |
| CAPGGO_2                       | Carvão Ativado Polimérico Oxidado - Aumento do tempo de 30 minutos para 1 hora após a mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e o carbono. |
| CAPGGO_3                       | Carvão Ativado Polimérico Oxidado - Adição de todos reagentes líquidos e a água passaram a ser lentamente adicionados mistura (gota a gota).    |
| CLAE                           | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  |
| CO <sub>2</sub>                | Dióxido de Carbono  |
| Cr                             | Cromo   |
| Cu                             | Cobre   |
| DRX                            | Difração de Raios-X   |
| FD                             | Síntese por Fotodeposição – FD  |
| Fe                             | Ferro   |
| FTIR                           | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier   |
| GPGO                           | Grafite em pó.  |
| H                              | Hidrogênio  |
| H <sub>2</sub>                 | Gás Hidrogênio  |
| H <sub>2</sub> O               | Água  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Peróxido de Hidrogênio  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Ácido Sulfúrico   |
| HCl                            | Ácido Clorídrico  |
| HCOO <sup>-</sup>              | Ácido Fórmico   |
| HEPES                          | N-(2-hidroxietil)-piperazina-N'-(2-ácido etanosulfônico)  |
| HPLC                           | High performance liquid chromatography  |

|                              |  |
|------------------------------|--|
| I                            | Síntese por Impregnação – I            |
| IFG                          | Instituto Federal de Goiás             |
| KMnO <sub>4</sub>            | Permanganato de Potássio               |
| KNO <sub>3</sub>             | Nitrato de Potássio                    |
| MS                           | Ministério da Saúde                    |
| N                            | Nitrogênio                             |
| N <sub>2</sub>               | Dinitrogênio                           |
| N <sub>2</sub> O             | Óxido Nitroso                          |
| NaClO                        | Hipoclorito de Sódio                   |
| NaNO <sub>3</sub>            | Nitrato de Sódio                       |
| NaNO <sub>2</sub>            | Nitrito de Sódio                       |
| NaOH                         | Hidróxido de Sódio                     |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Amônio                                 |
| Ni                           | Níquel                                 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Nitrato                                |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Nitrito                                |
| OH                           | Hidroxila                              |
| OMS                          | Organização Mundial da Saúde           |
| Pd                           | Paládio                                |
| PdMe                         | Paládio e Metal                        |
| pH                           | Potencial Hidrogeniônico               |
| Pt                           | Platina                                |
| SI                           | Síntese por Impregnação Sucessiva – IS |
| Sn                           | Estanho                                |
| sp <sup>2</sup>              | Hibridização                           |
| Ti                           | Titânio                                |
| TiO <sub>2</sub>             | Dióxido de Titânio                     |
| UFG                          | Universidade Federal de Goiás          |
| UV                           | Radiação Ultravioleta                  |
| Zn                           | Zinco                                  |



## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVO GERAL .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Objetivos específicos.....</b>   | <b>20</b> |
| <b>3</b>     | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>21</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Origem dos contaminantes nitrato e nitrito em água.....</b>                                  | <b>21</b> |
| <b>3.1.1</b> | Origem natural .....  | 21        |
| <b>3.1.2</b> | Origem antropogênica .....  | 22        |
| <b>3.2</b>   | <b>Problemas do acúmulo de nitrato e nitrito em águas .....</b>                                 | <b>23</b> |
| <b>3.2.1</b> | Problemas ambientais .....  | 23        |
| <b>3.2.2</b> | Problemas a saúde humana.....   | 24        |
| <b>3.3</b>   | <b>Tecnologias de tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito.....</b>               | <b>25</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Redução catalítica .....</b>   | <b>26</b> |
| <b>3.5</b>   | <b>Redução fotocatalítica .....</b>   | <b>29</b> |
| <b>3.6</b>   | <b>Grafite - Origem e propriedades .....</b>  | <b>32</b> |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>34</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Materiais utilizados .....</b>   | <b>34</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Preparação do óxido de grafite (suporte).....</b>  | <b>35</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Síntese dos catalisadores .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>4.3.1</b> | Síntese por impregnação – I .....   | 38        |
| <b>4.3.2</b> | Síntese por impregnação sucessiva – IS .....  | 38        |
| <b>4.4</b>   | <b>Teste fotocatalítico com o suporte.....</b>  | <b>39</b> |
| <b>4.4.1</b> | Redução <i>in situ</i> .....  | 39        |
| <b>4.4.2</b> | Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito.....  | 40        |
| <b>4.5</b>   | <b>Teste fotocatalítico com o catalisador monometálico e bimetálico .....</b>                   | <b>41</b> |
| <b>5</b>     | <b>ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>6</b>     | <b>TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS.....</b>  | <b>43</b> |
| <b>7</b>     | <b>CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES .....</b>  | <b>44</b> |
| <b>7.1</b>   | <b>Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformação de fourier .....</b> | <b>44</b> |

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>7.2</b> | <b>Difração de raios-x.....</b>  | <b>45</b> |
| <b>7.3</b> | <b>Absorção atômica.....</b>   | <b>45</b> |
| <b>7.4</b> | <b>Determinação da área de superfície.....</b>                             | <b>45</b> |
| <b>8</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>   | <b>46</b> |
| <b>8.1</b> | <b>Suportes .....</b>  | <b>46</b> |
| <b>8.2</b> | <b>Catalisadores monometálicos .....</b>                                   | <b>54</b> |
| <b>8.3</b> | <b>Catalisadores bimetálicos.....</b>                                      | <b>57</b> |
| <b>9</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES .....</b>                   | <b>62</b> |
| <b>9.1</b> | <b>Caracterização dos suportes .....</b>                                   | <b>62</b> |
| <b>9.2</b> | <b>Caracterização dos catalisadores .....</b>                              | <b>67</b> |
| <b>10</b>  | <b>CONCLUSÃO.....</b>  | <b>71</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>74</b> |
|            | <b>ANEXO A – PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017.</b> | <b>82</b> |
|            | <b>ANEXO B - RELATÓRIO DE ANÁLISES 118/2020.0.A.....</b>                   | <b>83</b> |
|            | <b>ANEXO C - RELATÓRIO DE ANÁLISES 119/2020.0.A .....</b>                  | <b>85</b> |
|            | <b>ANEXO D - RELATÓRIO DE ANÁLISES 120/2020.0.A .....</b>                  | <b>87</b> |
|            | <b>ANEXO E - RELATÓRIO DE ANÁLISES 121/2020.0.A.....</b>                   | <b>89</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida e ao ecossistema e possui uma infinidade de utilidades. Apesar de ser um bem público, vem se tornando pouco a pouco um recurso escasso que precisa ser cuidado com muito discernimento (NETO, 2006).

A poluição hídrica tem se tornado um problema sério e é cada vez mais preocupante a busca por novos tratamentos. Dentre os poluidores das águas, 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).

Dentre os contaminantes químicos tem-se o nitrato e o nitrito que, em fontes de água potável, apresentam grande risco a saúde humana e animal se consumidos em altas concentrações (QUEIROZ, 2004). O nitrato e o nitrito em águas subterrâneas originam-se especialmente de quatro fontes: fertilizantes (contendo nitrogênio e/ou esterco animal); sistemas sépticos e deposição atmosférica (BAIRD, 2011).

O consumo em excesso do íon nitrato por crianças é sério, o nitrato é convertido a nitrito, age sobre a hemoglobina no sangue, oxidando o íon ferro (II) a íon ferro (III), formando metahemoglobina, o qual diminui a eficácia do transportar oxigênio pelo sangue. Nessa situação, a criança pode sofrer asfixia ficando com a pele azulada, principalmente ao redor dos olhos e boca que provem o nome “síndrome do bebê azul”, sintomas da metahemoglobina ou (QUEIROZ, 2004). Em adultos, conforme pesquisas, pode ser responsável por causar câncer de estômago, e aumentar a probabilidade de câncer de mama em mulheres (BAIRD, 2011).

O nitrito, quando presente na água de consumo humano, tem um efeito mais acelerado do que o nitrato. Se for ingerido diretamente, pode ocasionar metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (BATALHA et al., 1993).

Os excessos de nitrato em corpos hídricos podem ocasionar também o fenômeno chamado eutrofização (enriquecimento de nutrientes na água) o que aumenta a proliferação de algas e plantas aquáticas. Como consequência, pode haver a redução da penetração de luz, aumento na deposição de restos de plantas e algas no fundo dos corpos hídricos e provocando a redução na disponibilidade de oxigênio contribuindo com a mortandade dos peixes e outros organismos (BAIRD, 2011).

Com intuito de diminuir o lançamento destes contaminantes no meio ambiente e padronizar o valor máximo permitido em águas para consumo a Portaria de Consolidação N°05

de 28/09/2017 – que fala sobre o controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade estipula o limite aceitável de nitrato e nitrito de 10 mg.L-1 e 1 mg.L-1 respectivamente (BRASIL, 2017).

Em virtude da necessidade de se tratar esses contaminantes químicos são propostas várias formas de tratamentos físico-químicos e/ou microbiológicos, no entanto, a desvantagem desses tratamentos é a formação de novos resíduos como: resíduos decorrentes da lavagem de filtros, limpeza de decantadores, de tanques de preparação de soluções e suspensões, produtos químicos resultantes da adição de coagulantes e condicionantes, lodo e etc., que devem seguir processos rigorosos para evitar contaminação dos solos e dos corpos hídricos (BRASIL, 2017).

A fotocatalise tem se mostrado eficaz no tratamento de nitrato e nitrito em águas. Tem se tornado uma tecnologia decisiva na degradação de nitrito e nitrato à nitrogênio molecular com produção de baixa quantidade de subproduto e ainda podem ser bem estudadas para atingir melhores resultados (ANDERSON, 2012).

De acordo com Souza (2015), a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  pode ser melhorada com a adição de óxido de grafite, pois é capaz de ser ativado em comprimentos de onda mais próximos da região do espectro visível onde é menos propenso a efeito de recombinação eletrônica.

Desta forma o presente trabalho visou avaliar a remoção do nitrato e nitrito através da fotocatalise utilizando o efeito da ação combinada do óxido de grafite e metais.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Avaliar a remoção de nitrato e nitrito por redução fotocatalítica em água, testando catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxido de grafite.

### **2.1. Objetivos específicos**

São objetivos específicos do Trabalho:

- Sintetizar o óxido de grafite;
- Sintetizar catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxido de grafite. Os metais utilizados nesse processo são o paládio (Pd), para a produção de catalisadores monometálicos, cobre (Cu) e estanho (Sn) para catalisadores bimetálicos;

- Avaliar o funcionamento destes catalisadores submetendo-os a ensaios de fotorredução de nitrato e nitrito em água quando estimulados na região do ultravioleta (UV-C);
- Caracterizar os catalisadores de melhor performance quanto a morfologia, grupos funcionais, fase cristalina, composição elementar e propriedades texturais.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1. Origem dos contaminantes nitrato e nitrito em água**

Segundo Who (2011), os íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) são formas de nitrogênio presentes naturalmente nas águas, sendo o nitrato a forma mais estável de nitrogênio combinado em sistemas oxigenados e pode ser reduzido a nitrito em condições específicas, é o caso, da nitrificação, hidrogenação catalítica ou fotocatalítica. Já 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.

##### **3.1.1. Origem natural**

A maioria dos compostos de nitrogênio é formada no solo na forma de materiais orgânicos, sendo na maioria, de animais e plantas em decomposição, com isto, os micro-organismos atuam nos compostos nitrogenados alterando as substâncias mais simples, isto é, mineralizando o nitrogênio orgânico. Portanto, os íons nitrato e nitrito estão presentes nos ecossistemas naturais dos seres vivos, no qual compreendem o ciclo biogeoquímico do nitrogênio (FERREIRA, 2005).

O nitrogênio está presente na litosfera, nas rochas, nos oceanos, nos sedimentos e na atmosfera. Este elemento chega ao solo através de compostos orgânicos (restos vegetais e animais) e/ou inorgânicos. Na atmosfera, em condições normais forma um gás diatômico, incolor, inodoro, insípido e principalmente inerte, que constitui 78,08% do volume ar atmosférico, sua reserva é cerca de um milhão de vezes maior que o nitrogênio total contido nos organismos vivos, Figura 1 (GOMES, 2000).

Entre os organismos capazes de utilizar o nitrogênio, estão presentes as bactérias saprofitas e alguns vírus que se alimentam de proteínas (aminoácidos), que sob boas condições

de aeração, são oxidados pelas bactérias nitrificadoras à nitrato, devido a liberação de excesso de nitrogênio na forma de amônio em água, que é rapidamente protonada a amônia (FERREIRA, 2005; PIDWIRNY, 2006).

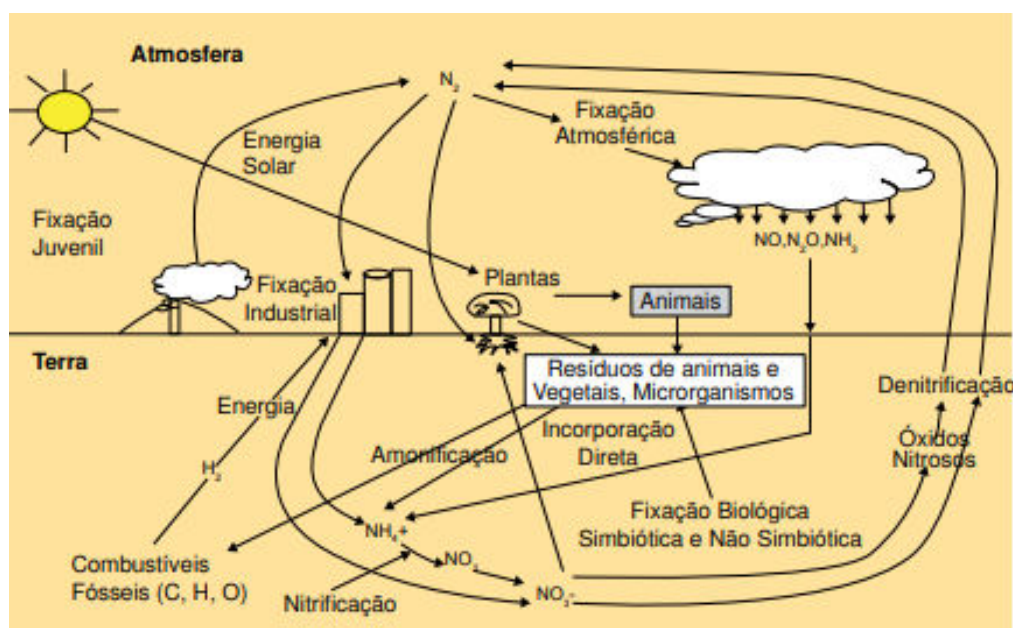


Figura 1 - Ciclo do nitrogênio. Fonte: GOMES (2000, p. 8).

O nitrogênio presente no solo encontra-se 95% na forma orgânica. Sua fixação pode ser biológica (simbiótica ou não) ou por descargas elétricas. No solo, o N se encontra na forma orgânica ou inorgânica, podendo se mudar de forma (ou vice-versa) pelo fenômeno da mineralização ou imobilização. Este elemento está sendo ininterruptamente transformado nestas várias formas, por meio de uma complexa rede de reações físicas, químicas e biológicas (GOMES, 2000).

### 3.1.2. Origem antropogênica

Segundo Barbosa (2005), as principais fontes de contaminação de nitrato e nitrito em águas subterrâneas advêm de atividades humanas, excrementos de animais, fertilizantes nitrogenados e efluentes domésticos.

O uso excessivo de fertilizantes à base de nitrogênio vem ameaçando a qualidade da água especialmente em áreas agrícolas, onde as elevadas concentrações de nitrato são comuns. Embora

o uso de fertilizantes seja uma prática utilizada para o controle de pragas e importante para o rendimento da colheita, várias questões são levantadas quanto à sustentabilidade destas práticas e sua influência na contaminação adicional da água superficial e de lençóis freáticos (BUROW et al., 2010). O nitrato possui grande mobilidade no solo e é extremamente solúvel na água podendo, assim, facilmente contaminar as águas subterrâneas (ENSIE; SAMAD, 2014; BARBOSA, 2005).

O fertilizante sintético não se enquadra na conversão natural ou ciclo do nitrogênio, sendo assim, o excedente é carregado para as águas subterrâneas, rios e lagos, o que favorece a proliferação exagerada de algas e plantas aquáticas que por sua vez consomem todo oxigênio da água podendo causar a eutrofização (LOGANATHAN et al., 2013; PATIL et al., 2013; WICK et al., 2012; BARBOSA, 2005; BUTTIGLIERI et al., 2005).

A fonte de contaminação mais comum são as fossas séptica para a deposição de efluentes domésticos. A expansão da população urbana para áreas rurais, não supridas por sistemas de coleta de efluentes, tem aumentado significativamente a utilização deste tipo de sistema que normalmente são instalados sobre aquíferos não-confinados, os quais são utilizados como fonte de abastecimento de água. (TORRES, 2011; SOUSA, 2004).

### **3.2. Problemas do acúmulo de nitrato e nitrito em águas**

O nitrato e o nitrito naturalmente fazem parte do eco sistema dos seres vivos. Em pequenas quantidades são nutrientes para plantas, no entanto, em grandes quantidades podem ocasionar riscos à saúde humana e de animais e ao meio ambiente.

#### **3.2.1. Problemas ambientais**

Segundo Brasil (2004), a ação humana pode acelerar o processo de maturação de um corpo d'água através do lançamento contínuo ou ocasional de efluentes em geral ou pela lixiviação de fertilizantes no solo podendo resultar na eutrofização das águas.

No desenvolvimento da eutrofização o processo de nitrificação é bastante acelerado em comparação ao processo de desnitrificação. O elevado aumento de fitoplânctons é um dos primeiros indicadores da eutrofização. Em seguida, ocorre um aumento da massa de matéria orgânica e de algas, que tem um curto ciclo de vida. As algas se proliferam e morrem

rapidamente, ou seja, grandes quantidades de algas morrem em um pequeno espaço de tempo. O excesso de matéria orgânica, incluindo as algas mortas, provocam o crescimento de organismos decompositores aeróbios, como consequência, diminuiu-se o teor de oxigênio dissolvido a água, que ocasiona a mortandade de peixes e outros organismos aquáticos multiplicando novamente a quantidade de matéria orgânica disponível no corpo d'água. Quando os teores de oxigênios estão drasticamente reduzidos, os microrganismos 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 impossibilitando quase todas as formas de vida (CAMPOS; ROHLFS, 2010; BAIRD, 2002).

### **3.2.2. Problemas a saúde humana**

A ingestão de água com altas concentrações de nitrato e nitrito está relacionada com a incidência da metahemoglobinemia, especialmente em crianças (MORGHI et al., 2015; ENSIE; SAMAD, 2014; BIGUELINI; GUMY, 2012; SHRIMALI; SINGH, 2001). É uma doença que resulta da redução do nitrato a nitrito no estômago dos lactentes, onde o líquido gástrico é menos ácido que o dos adultos. O nitrito combina-se no sangue com a hemoglobina, obtendo se metahemoglobina, que não tem a capacidade de fixar o oxigênio durante a passagem pelos pulmões e, por conseguinte, de o transportar para as células. A insuficiência de oxigênio pode levar à paralisia cerebral e ao óbito, caso não haja um tratamento adequado, sobretudo em lactentes com menos de 3 meses. A falta de oxigênio na corrente sanguínea provoca mudança de cor na pele do bebê, que se torna azul, por isso essa doença é comumente designada de “síndrome do bebê azul”. Teores de nitrato elevados aumentam o risco de doença também em grávidas (principalmente na 30ª semana de gravidez), hemodializados e doentes com diminuição de ácido gástrico no estômago ou com metahemoglobinemia congênita (SANT'ANNA JUNIOR, 2010; FONSECA, 2008).

O câncer gástrico também pode ser ocasionado pela formação de nitrosaminas carcinogênicas, relacionada à ingestão de grandes quantidades de nitratos em águas (LI et al., 2015; MELO NETO et al., 2013; SHRIMALI; SINGH, 2001). De acordo com Biguelini e Gumy (2012), o pH ótimo para a reação de nitrosaminação é entre 2,5 a 3,5, faixa semelhante à



encontrada no estômago humano após a ingestão de alimentos. Tanto as nitrosaminas como as nitrosamidas estão relacionadas com o aparecimento de tumores em animais de laboratório.

Segundo Resende (2002), um outro problema são as toxinas produzidas por algas que crescem excessivamente nesses ambientes e que está ligado à possibilidade da intoxicação por consumo de água de mananciais eutrofizados.

### **3.3. Tecnologias de tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito**

O nitrato por se tratar de um íon estável e solúvel, não precipita e se adsorve com facilidade, sendo assim, é difícil de ser removido da água utilizando as tecnologias padrões de tratamento de água, sendo necessários tratamentos específicos para a diminuição da conversão a níveis aceitáveis (LOGANATHAN et al., 2013).

De acordo com Melo (2011), a prática que tem sido utilizada por algumas empresas e a diluição das águas com grande concentração de nitrato em águas sem a presença deste contaminante, permitindo fornecer águas com teores de nitrato menores e dentro dos limites aceitáveis.

Porém, a necessidade de remover contaminantes químicos resultou no desenvolvimento de novas técnicas a base de processos físico-químicos e biológicos (PRUSSE e VORLOP, 2001). Porém a principal desvantagem de todos esses processos é a geração novos resíduos muito mais concentrados (MURPHY, 1991; BARBOSA, 2011).

Segundo Barbosa (2011), os sistemas catalíticos são mais promissores visto que convertem nitrato a nitrogênio gasoso realizando o processo de desnitrificação biológica sem necessitar da presença de bactérias.

Para Centi e Perathoner (2003), a redução catalítica é uma tecnologia que se destaca, pois permite um processo praticamente livre de resíduos.

A Tabela 1, elaborada por Centi e Perathoner (2003), aborda as duas principais tecnologias baseadas no processo físico-químico, troca iônica e osmose reversa, processo biológico e a redução catalítica.

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

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

Fonte: adaptado de CENTI e PERATHONER (2003).

\* Estimativa de custo para 1000 m<sup>3</sup>/d. \*\* Remoção de pesticidas e de componentes halogenados. \*\*\* Sensibilidade à pesticida.

### 3.4. Redução catalítica

A redução catalítica do nitrato é a técnica com diversas vantagens, podendo ser executada sob condições normais de temperatura e pressão, sendo projetada para estações móveis ou portáteis e além de oferecer um processo livre da produção de novos resíduos, isto é, quando não ocorre produção de amônia ou quando a produção de amônia está dentro dos limites de potabilidade (BARRABÉS e SÁ, 2011; ANDERSON, 2012).

O processo de desnitrificação catalítica tem sido utilizado para a remoção de poluentes em águas. Na desnitrificação catalítica tem-se inicialmente a redução do nitrato a nitrito na partícula

bimetálica, constituída pelo metal nobre e pelo promotor, seguida da redução do nitrito a nitrogênio gasoso ou a íons amônio na superfície do metal nobre Prüsse (2000).

O processo de redução catalítica do nitrito baseia-se na hidrogenação catalítica do nitrato ou nitrito a nitrogênio gasoso. Esse processo foi escrito pela primeira vez por Vorlop e Tacke em 1989. Eles concluíram que nitrato poderia 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, 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).



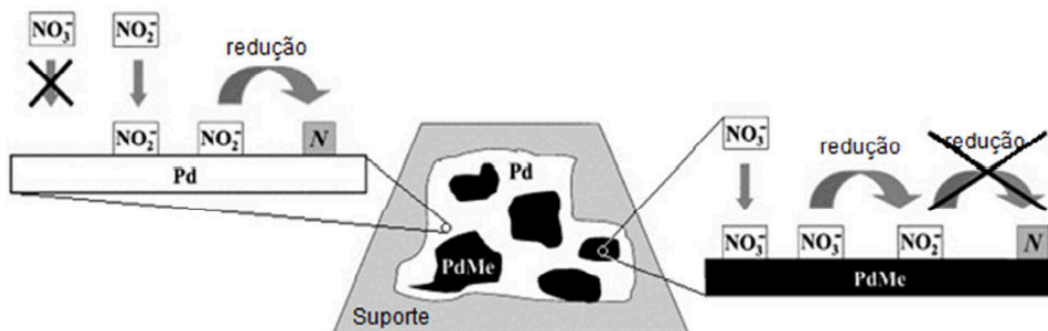
A formação de amônio é o principal inconveniente do processo. Um dos fatores que contribuem para a sua formação é o aumento do pH da solução provocada pela formação de  $\text{OH}^-$ . Amônio pode ser formado tanto na reação de nitrato quanto de nitrito (Equação 04 e 05).



Como alternativa para manter o pH reduzido é adicionar HCl ao meio reacional, como alternativa para diminuir a formação de amônio (DODOUCHE et al., 2009; PRUSSE e VORLOP, 2001).

Estudos concluíram que a redução ocorre em duas etapas, no caso dos catalisadores bimetálicos, conforme Figura 2. No esquema mostrado na figura pode-se observar que se trata de um catalisador bimetálico do tipo PdMe – Paládio e Metal – sobre um suporte (parte central da figura 2). 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 (PRUSSE e VORLOP, 2001).

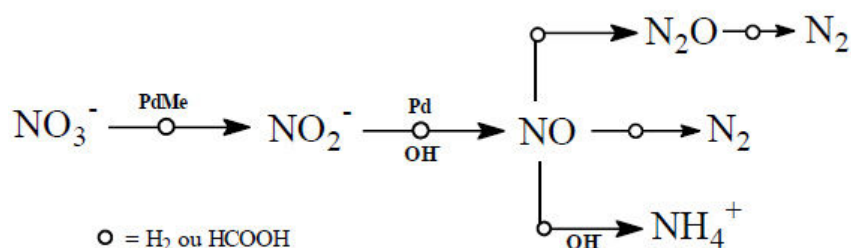


**Figura 2** - Esquema para um catalisador bimetálico e o mecanismo de redução de nitrato e nitrito. N: espécie nitrogênio reduzida. Fonte: Adaptado de PRUSSE e VORLOP (2001, p. 12).

A partir do trabalho de Vorlop e Tacke (1989) foram realizadas diversas outras combinações de catalisadores bimetálicos com variação dos metais, condições reacionais, como o método de preparo do catalisador, o suporte utilizado e o pH reacional.

Com base em alguns trabalhos, é comumente reportar a utilização do cobre como promotor, preferencialmente, na primeira etapa da reação, aumentando a conversão de nitrato a nitrito. Já reportam a atividade do metal nobre, Pd ou Pt, apenas na segunda etapa do processo de desnitrificação, quando ocorre a decomposição do nitrito (ABREU, 2016).

A Figura 3 mostra um esquema geral da redução catalítica de nitrato, utilizando catalisadores bimetálicos de metais nobres.



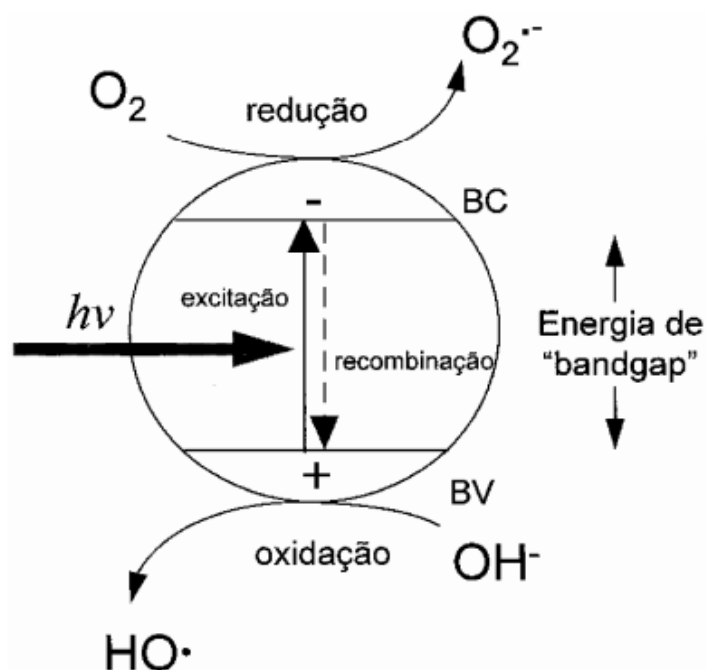
**Figura 3** - Esquema geral de redução catalítica do nitrato. Fonte: Referência PRÜSSE (2000, p. 20).

De acordo com Prüsse (2001) o ácido fórmico é utilizado como doador elétron ou uma fonte de hidrogênio atuando como redutor e como regulador do pH reacional dissociando em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na superfície do metal nobre. Alguns autores tem utilizado outros reguladores de pH como

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, HEPES (N-(2-hidroxietil)-piperazina-N'-(2-ácido etanosulfônico), tampão ácido acético/acetato, tampões zwitteriônicos e dióxido de carbono, já que o pH da reação é uma influência direta na atividade e seletividade do catalisador (ABREU, 2016).

### 3.5. Redução fotocatalítica

A fotocatalise heterogênea refere-se ao aumento da velocidade de uma fotorredução pela ação de um catalisador. Essa reação química é causada por uma iluminação onde um elétron absorve fótons de luz ultravioleta entrando em um estado excitado e sai da banda de valência para a banda de condução através de um semicondutor, usualmente dióxido de titânio, com energia luminosa superior à energia de *band gap* (Figura 4). Isto leva à formação de pares elétron-lacuna que podem migrar para a superfície do fotocatalisador. Na superfície, uma recombinação externa pode ocorrer ou o par elétron/lacuna pode participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies tais como H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup> (MICHAEL et al., 2010).



**Figura 4** - Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução. Fonte: MICHAEL et al. (2010, p. 15).

A fotocatalise heterogênea pode ser descrita em cinco etapas: 01) Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície do catalisador; 02) Adsorção dos reagentes; 03) Reação, na fase adsorvida; 04) Dessorção de produtos e 05) Remoção dos produtos da região da interface (BARRABÉS e SÁ; 2011),

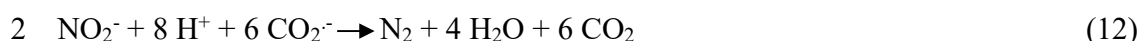
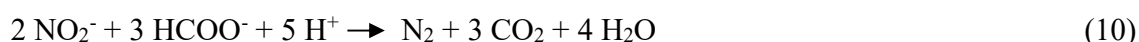
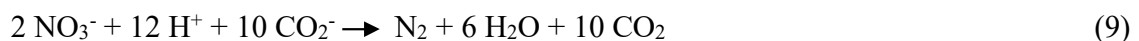
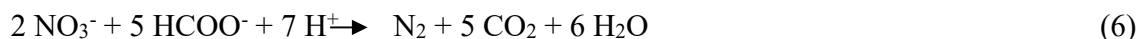
Segundo Anderson (2012), a fotocatalise é adequada para a redução de contaminantes, incluindo nitrato, pois oferece baixo custo de operação além da possibilidade de instalações móveis e de pequeno porte. Apesar das diversas vantagens da catálise e da fotocatalise, a atividade e seletividade dos catalisadores ainda podem ser mais bem estudadas para atingir melhores resultados. Os principais fatores que influenciam esse processo são: a cinética, bem como a massa do catalisador, o comprimento de onda, a conversão inicial e a temperatura (HERMANN, 1999).

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 fotoelétrons. Para proporcionar o melhor desempenho do sistema reacional são adicionados doadores de elétrons como hidrogênio gasoso, ácido fórmico ou ácido oxálico e os foto-elétrons livres reduzem a espécie  $\text{NO}_3^-$  também adsorvidos sobre o catalisador (FERNANDES, 2013).

Durante o processo de redução catalítica há formação de hidroxilas. Em diferentes valores de pH, a superfície do metal será coberta com diferentes espécies adsorvidas, as quais são espécies de hidrogênio em pH ácidos e espécies de hidróxido ou mesmo espécies de óxidos quando o meio é alcalino. De acordo com Prüsse e Vorlop (2001), no processo fotocatalítico com paládio, o aumento do pH no processo reacional gera um aumento de espécies oxigenadas (íons e hidróxidos) na superfície do metal podendo atuar como barreiras de bloqueio que impedem o pareamento de espécies de nitrogênio que se difundem na superfície.

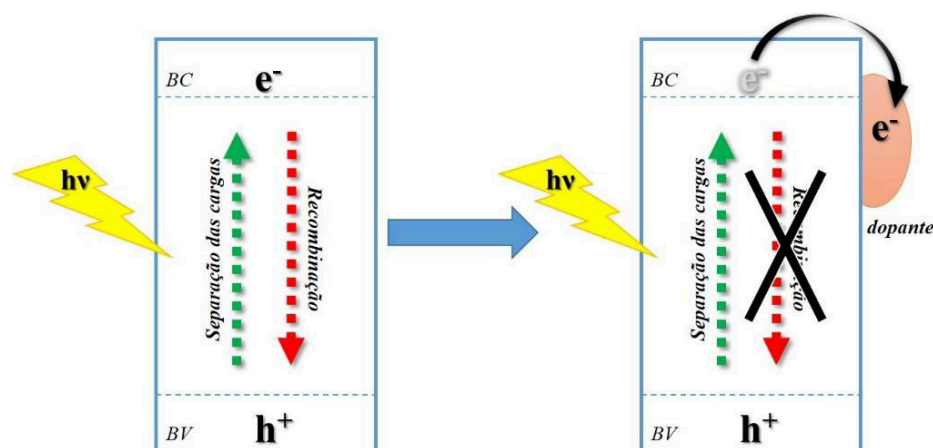
Em meio ácido os íons  $\text{H}^+$  são adsorvidos sobre a superfície de dióxido de titânio, que possui a capacidade de troca de prótons. Os elétrons fotogerados podem juntar-se aos íons  $\text{H}^+$  adsorvidos, para formar radicais adsorvidos, que são capazes de reduzir o nitrato ou o nitrito (ZANG; 2005).

Assim os autores sugerem às Equações 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 para redução de espécies.



A fotocatalise heterogênea vem demonstrando elevada eficiência na degradação de alguns contaminantes com o uso de dióxido de titânio, porem tem se observado que a existência de algumas desvantagens associadas ao seu uso destacando-se a necessidade de fontes artificiais de radiação, o que normalmente representa grande parte do custo de tratamento; a necessidade de agentes sequestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), de maneira a favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida da lacuna; a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo (PARK et al., 2013).

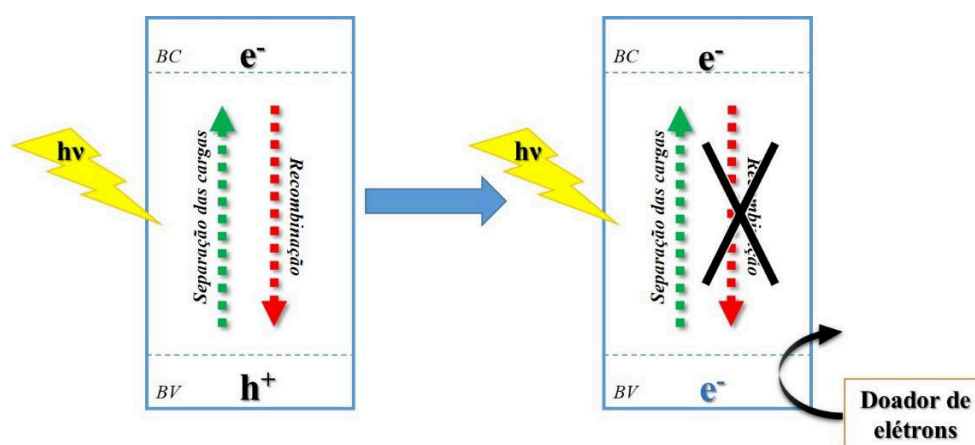
Com o intuito de melhorar o processo fotocatalítico alguns autores tem trabalhado com a dopagem do  $\text{TiO}_2$  com metais como: Cr, Zn, Fe, Ni, Pt. A captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal diminuindo a recombinação do par elétron-vacância melhorando assim a atividade catalítica do processo, conforme demonstrado na Figura 5. Afim de melhorar a performance do óxido de titânio utiliza-se também a pratica de dopa-lo com um segundo metal como Ni-Cu, Pd-Cu, Pt-Cu, e Sn-Pd (ABREU, 2016).



**Figura 5** - Captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal dopante. Fonte: ABREU (2016, p. 22).

De acordo com Zhang (2005), o método utilizado para a dopagem do metal pode influenciar na performance dos catalisadores. As metodologias mais utilizadas nesse processo são impregnação úmida, fotodeposição e de redução química.

Vale reforçar que a principais desvantagens do processo catalítico e fotocatalítico é a rápida recombinação do par de elétrons coluna, ou seja, o retorno da molécula ao seu estado normal decaindo da BC à BV, pois diminui a eficiência do processo, com isso vão surgindo outra maneira de aumentar o tempo de separação do par  $e^-$  bc/h $^+$ bv como o uso de doadores de elétrons, capazes de preencher as vacâncias fotogeradas, como o etanol, o ácido oxálico e o ácido fórmico. A Figura 6, mostra o esquema geral da ação do doador de elétrons no fotocatalisador (ABREU, 2016).



**Figura 6** - Preenchimento das vacâncias fotogeradas pelo doador de elétron. Fonte: ABREU (2016, p. 22).

De acordo com Park (2013), no intuito de diminuir as desvantagens, várias alternativas têm sido propostas para a modificação dos fotocatalisadores, incluindo dopagem, sensibilização, modificação da superfície e integração com outros materiais nanoestruturados. Dentro deste contexto destaca-se o uso de fotocatalisadores suportados em materiais carbonáceos.

### 3.6. Grafite - Origem e propriedades

As primeiras minas de grafite foram descobertas em 1400, na Baviera, na Alemanha. Porém estudos revelam que a utilizações do grafite são tão antigas que o homem primitivo a utilizava para pintar as paredes das cavernas, e os egípcios para decorar objetos cerâmicos. Em



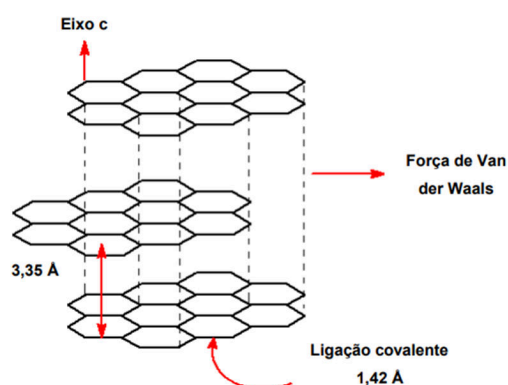
1789, T. Werner designou como grafite o nome deste mineral, pois deriva do latim “graphein”, que significa escrever (CETEM, 2018).

Em 2009 pode-se observar um aumento de 4 a 6% ao ano do consumo de grafite. Isso se atribui aos avanços tecnológicos quanto a sua utilização. Com 68% da produção mundial a China lidera como principal produtora do grafite natural. O Brasil está em 3º lugar, sendo a principal fonte de produção com grandes reservas na América do Sul (DNPM, 2018).

A grafite é um dos alótropos do carbono é um condutor elétrico que possui aplicações em eletrônica, como em eletrodos e baterias. O grafite é resistente a altas temperaturas e oxidação devido a seu alto ponto de fusão é também usado como material refratário e corresponde a uma das quatro formas do elemento carbono, sendo os outros diamantes, fulerenos e nanotubos (PEREIRA, 2017).

De acordo com Koratkar (2013) grafite é composta por infinitas camadas de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ . Cada átomo está ligado covalentemente a outros três átomos, o quarto elétron de valência está deslocalizado e conseqüentemente fica livre para se mover ao longo dos átomos, já que não está ligado a nenhum átomo em particular. Assim, a grafite apresenta uma boa condutividade elétrica no sentido paralelo aos planos (CHANG, 2006). Cada camada, chamada de folha de grafeno, possui um átomo de carbono que se liga a três outros átomos, formando um arranjo planar de hexágonos fundidos. Uma interação de van der Waals fraca mantém as folhas de grafeno unidas formando o grafite (KORATKAR, 2013).

Os átomos de carbono do grafite possuem configuração  $sp^2$  é um alótropo do carbono o que faz do grafite um material macio, opaco e condutor elétrico (O’CONNELL, 2006).



**Figura 7** - Estrutura do grafite formado por folhas de grafeno, representando o eixo C, o comprimento de ligação entre os átomos de carbono e a distância entre as folhas planares de grafeno. Fonte: Adaptado de TAN e CHEETHAN (2011, p. 5).

De acordo com Alwarappan (2014) devido ao fato de o grafite possuir condutividade elétrica ao longo dos planos e não perpendicularmente ele é considerado um material anisotrópico, ou seja, suas propriedades variam conforme a direção dos planos. Isso se dá ao fato de possuir camadas ligadas fracamente por forças de Van der Waals.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

O preparo dos catalisadores, os ensaios fotocatalíticos e as análises dos produtos de reação foram conduzidos no Instituto Federal de Goiás (IFG) – Campus Goiânia com apoio da Coordenação de Química que concedeu os laboratórios de Pesquisa Experimental e de Pesquisa Instrumental. Realizou-se a caracterização dos catalisadores na Cental Analítica Multiusuário da Universidade Federal de Goiás (UFG) e Universidade de Oulu - Finlândia.

##### **4.1. Materiais utilizados**

Listam-se os equipamentos utilizados para a síntese e caracterização dos catalisadores e ensaios fotocatalíticos:

- Balança analítica precisão de 0,0001 g (Marte, AY220);
- Banho ultratermotizado (Marconi, MA184);
- Bomba a Vácuo (Primatec, 131);
- Centrífuga de Hettich – Universal 320 R;
- Chapa de aquecimento e agitação (Biomixer, 78HW-1);
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC, YL9100);
- Espectrofotômetro UV/VIS (BEL, UV-M51);
- Estufa de secagem (Lucadema, LUCA-80/100);
- pHmetro (Digimed, DM-20);
- Ultrapurificador de água (Megapurity, MegaUP).

Reagentes utilizados foram:

- Acetonitrila HPLC (JT Baker);
- Ácido fosfórico (Orto) 85% PA (Isopar);

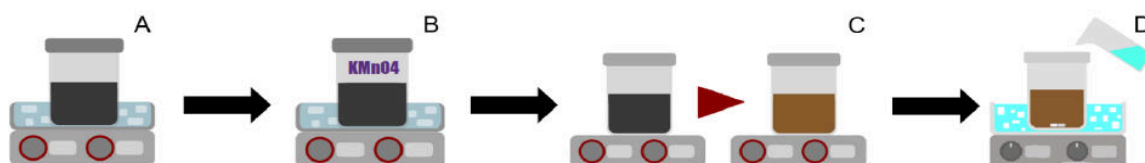
- Ácido fênico (Fenol) PA (Neon);
- Ácido Sulfúrico PA (Exôdo);
- Cloreto de amônio PA (Cinética);
- Carvão ativado polimérico;
- Dióxido de titânio PA (Degussa P25);
- Hidróxido de sódio PA (Alphatec);
- Hipoclorito de sódio 2,5 % (Neon);
- Fosfato de Amônio Dibásico PA (Vetec);
- Grafite em pó (Emavi)
- Nitrato de Sódio PA-ACS (Dinâmica);
- Nitrogênio gasoso 3.0 (White Martins);
- Nitrito de Potássio PA (Sigma – Aldrich);
- Nitropussiato de sódio PA (Vetec);
- Octylamin | Octylamine C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N (Sigma – Aldrich);
- Permanganato de Potássio PA (Neon);
- Peróxido de Hidrogênio PA ACS (Alphatec);
- Solução padrão de paládio (Sigma – Aldrich) 1000 mg.L<sup>-1</sup>;
- Sulfato de Estanho II (SOS) PURO (Vetec).

#### 4.2. Preparação do óxido de grafite (suporte)

Os material carbonáceo utilizado na síntese de obtenção de óxido de grafite foram: grafite em pó, carvão ativado polimérico e carvão ativado polimérico grafitizado. Para a obtenção do carvão ativado polimérico “grafitizado”, o material passou por um processo de grafitização realizado através do tratamento térmico na temperatura de 1.100 °C por 2 horas até o aparecimento da cristalização.

O óxido de grafite foi preparado através do método de Hammers e Hoffman (1958) com modificações na quantidade dos reagentes para trabalharmos em pequena escala. Nessa técnica, passo a passo Figura 8, uma massa de 5 g dos materiais de partida (grafite em pó, carvão ativado polimérico e carvão ativado polimérico grafitizado) foram misturadas a uma solução de 2,5 g de NaNO<sub>3</sub> dissolvida em 115 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (v/v), e a mistura foi colocada em banho

termostatzado com temperatura de 4°C e submetida a agitação mecânica em uma velocidade de rotação de 300 rpm por 1 h. Posteriormente, foi adicionado ao meio reacional 15 g de  $\text{KMnO}_4$  durante 1 h em pequenas frações mantendo o meio reacional sob agitação a 4 °C por mais 1 h. Em seguida, a temperatura do banho termostatzado foi elevada para 35 °C mantendo a agitação por mais 2 h. Foi então adicionado a mistura 130 mL de água destilada gota a gota durante 15 min,



**Figura 8** - Esquema para síntese de óxido de grafeno. Inserção do material de partida,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$  (A); Adição lenta de  $\text{KMnO}_4$  (B); Elevação da temperatura 35 °C (C); Adição de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (D). Fonte: Autor.

A mistura obtida foi então centrifugada, para otimizar o processo de filtração realizado posteriormente, a uma velocidade de 9000 rpm por 20 min a uma temperatura de 14 °C por 3 vezes e posteriormente filtrado. O material extraído do filtro foi lavado com ácido clorídrico a 5%, para que houvesse a completa remoção de manganês e lavado com água destilada para a neutralização do pH. O resíduo foi seco em estufa a temperatura de 60 °C por 4 horas. Esse experimento foi realizado com as três matérias de partida mencionadas acima obtendo as amostras GPGO, CAPGO e CAPGGGO, respectivamente.

O grafite por ser composto de múltiplas camadas de átomos de carbono ligados de forma hexagonal, apresenta em sua estrutura duplas ligações que são oxidadas na presença de ácido sulfúrico e permanganato de potássio adicionando grupos epóxidos, álcoois e ácidos carboxílicos em sua estrutura molecular. Dessa forma as camadas do grafite vão sofrendo esfoliação pela pressão entre as camadas que esses grupos funcionais aplicam no material, Figura9.



**Figura 9** - Processo de oxidação do grafite. Fonte: Autor.

Após a realização das sínteses, foram realizados outros testes utilizando os materiais carbonáceos grafite em pó, carvão ativado polimérico e carvão ativado polimérico grafitizado com o intuito de melhorar o processo de oxidação do carbono. Para estes testes foram alterados os seguintes itens: aumento na quantidade de permanganato de potássio de 1,5 g para 5 g; aumento do tempo de 30 minutos para 1 hora após a mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e os materiais de partida; e a adição de todos reagentes líquidos e a água passaram a ser lentamente adicionados à mistura (gota a gota). Os suportes sintetizados foram identificados como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Identificação dos suportes de acordo com o material carbonáceo utilizado no processo de oxidação.

| <b>Óxido de Grafite</b> | <b>Material de partida</b>  |
|-------------------------|---|
| <b>GPGO</b>             | Grafite em pó Oxidado.  |
| <b>CAPGO</b>            | Carvão ativado polimérico Oxidado.  |
| <b>CAPGGO</b>           | Carvão ativado polimérico grafitizado Oxidado.  |
| <b>CAPGGO_1</b>         | Carvão ativado polimérico Oxidado - Aumento na quantidade de permanganato de potássio de 1,5 g para 5 g.  |
| <b>CAPGGO_2</b>         | Carvão ativado polimérico Oxidado - Aumento do tempo de 30 minutos para 1 hora após a mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e o carbono. |
| <b>CAPGGO_3</b>         | Carvão ativado polimérico Oxidado - Adição de todos reagentes líquidos e a água passaram a ser lentamente adicionados à mistura (gota a gota).  |

### 4.3. Síntese dos catalisadores

Nesse trabalho foram utilizadas as metodologias de impregnação pela evaporação do solvente e impregnação sucessiva (SOUZA; DE OLIVEIRA; BARBOSA, 2018).

#### 4.3.1. Síntese por impregnação – I

As sínteses por impregnação foram realizadas a fim de obter 1,0 g de catalisador tendo 5% de metal Pd em relação à massa total do catalisador. Para isso pesou-se 0,2 g do suporte em béquer de vidro com capacidade de 50,0 mL e o mesmo foi disperso em água. Posteriormente foram inseridos 10 mL da solução de metal selecionada, paládio (Pd) 1000 mg.L<sup>-1</sup> que foi adicionada ao suporte gota a gota a temperatura ambiente e sob agitação por 4 horas. O solvente da suspensão obtida foi evaporado a 70 °C em banho de areia por 24 horas. Após a evaporação, o material seco foi aquecido a 120 °C por 2 horas.

Por essa metodologia preparou-se os catalisadores que foram identificados como:

- 5%Pd/GPGO;
- 5%Pd/CAPGGO\_1.

#### 4.3.2. Síntese por impregnação sucessiva – IS

Na impregnação sucessiva adicionou-se um segundo metal ao catalisador obtido por impregnação da mesma forma à anterior. Para isso pesou-se 0,1 g do catalisador monometálico, 5% Pd/GO, e adicionou-se, gota a gota, 10 mL da solução contendo 1% em massa do segundo metal ao suporte à temperatura ambiente e sob agitação por 4 horas. O solvente da suspensão obtida foi evaporado a 70 °C em banho de areia por 24 horas. Após a evaporação, o material seco foi aquecido a 120 °C por 2 horas.

Por essa metodologia preparou-se os catalisadores utilizando os metais estanho (Sn) e cobre (Cu) que foram identificados como:

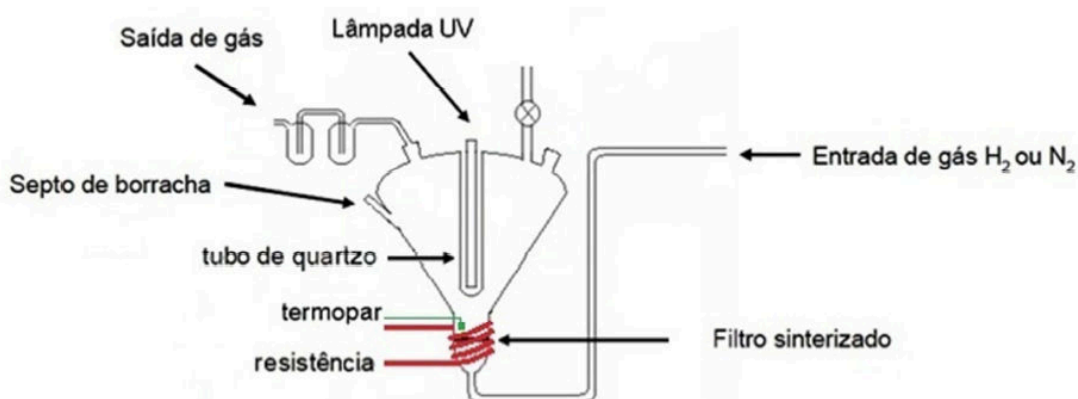
- 5%Pd-1%Sn/GPGO;
- 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1;
- 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1;
- 5%Pd-1%Cu/GPGO.

#### 4.4. Teste fotocatalítico com o suporte

Nos testes fotocatalíticos realizados com radiação do tipo UV-C (200-280 nm) 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).

##### 4.4.1. Redução *in situ*

Antes da reação fotocatalítica, os catalisadores e os suportes foram reduzidos no interior do reator com intuito de não serem mais expostos à atmosfera e ao oxigênio. Para isso, a base do reator foi envolvida com uma resistência e um termopar (Figura 10) ligado a um controlador de temperatura com rampa de aquecimento. O catalisador foi inserido dentro do reator e 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 então vedado e introduziu-se  $N_2(g)$  por 10 minutos com vazão de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , desligou-se o fluxo de  $N_2(g)$  e acionou-se um fluxo de  $H_2(g)$  com vazão de  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O controlador de temperatura foi ajustado para aquecimento em  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para os catalisadores testados nesse reator. O tempo de redução foi de 1 hora e a taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

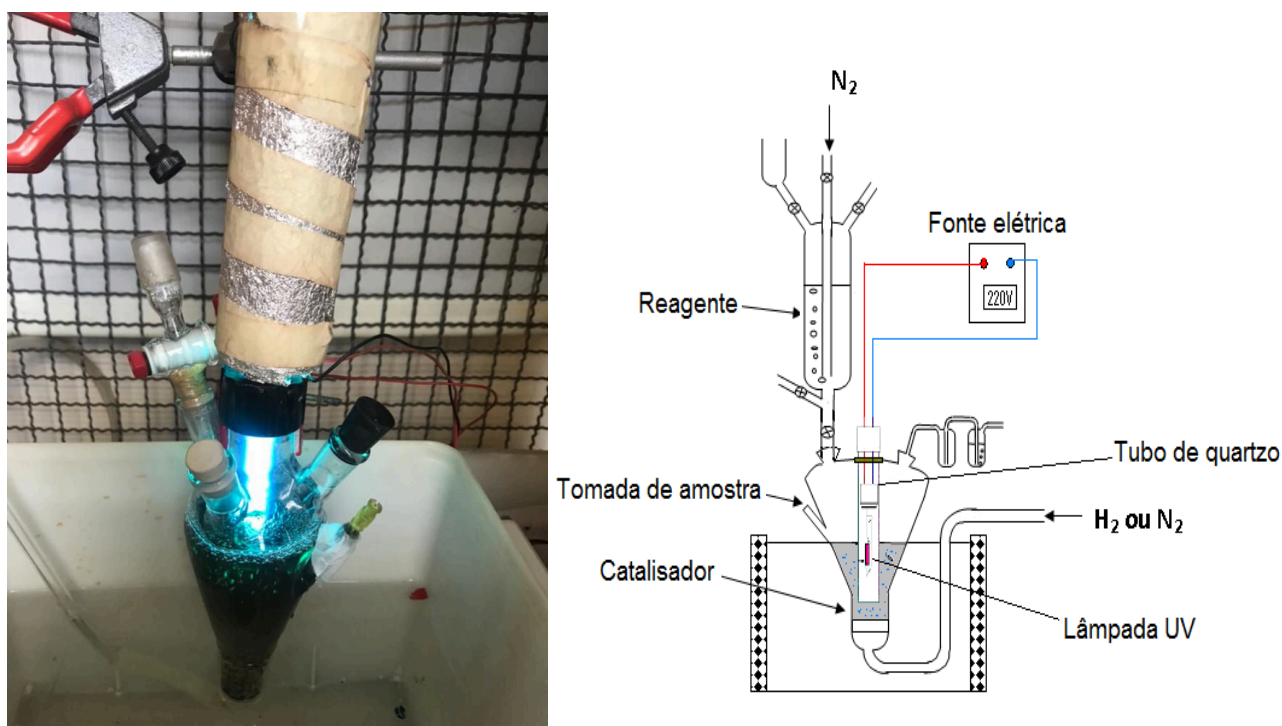


**Figura 10** - Esquema do reator fotocatalítico para redução dos catalisadores com aquecimento e fluxo contínuo de  $H_2(g)$ . Fonte: FERNANDES (2013, p. 23).

Passado o tempo redução e o esfriamento natural do reator cessou-se o fluxo de  $H_2(g)$  e acionou-se o fluxo de  $N_2(g)$  até a que a solução enriquecida com nitrato e nitrito fosse transferida para o interior do reator.

#### 4.4.2. Fotoredução catalítica do nitrato e nitrito

Após a redução do catalisador no reator, preparou-se 200 mL de solução de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , aferiu-se o pH, reservou-se 2,0 mL dessa solução (tempo zero) e o resto foi transferido para a câmara de desoxigenação, (Figura 11). Na câmara de desaeração da solução, um fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  foi mantido por 30 minutos com o propósito de remover todo oxigênio dissolvido na solução. Posteriormente, com a câmara de desoxigenação conectada ao reator permitiu-se o escoamento da solução ao interior do reator. Retomou-se o fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  com vazão de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  para aproveitar a homogenização da solução, fechou-se o armário onde se encontra o reator, para não haver presença de luz externa e ligou-se a lâmpada UV contida no interior do tubo de quartzo. Foram retiradas alíquotas de 2 mL da amostra durante a reação para determinação de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  posteriormente.



**Figura 11** - Reator fotocatalítico de redução de nitrato em água com hidrogênio. Fonte: FERNANDES (2013, p. 24).



As alíquotas do produto de reação coletadas foram filtradas com filtro poroso de 0,45  $\mu\text{m}$ . A quantificação do nitrito foi realizada por CLAE num cromatógrafo modelo Clarity - YL9100 HPLC de acordo com a metodologia aplicada por Epron et al. (2001). A conversão de amônia foi determinada pelo método colorimétrico indofenol baseado na reação de Berthelot (SILVA et al., 2006).

#### 4.5. Teste fotocatalítico com o catalisador monometálico e bimetálico

Após os testes com os suportes, realizados para avaliar a redução do nitrato e nitrito sem a presença do metal, foram então realizados os testes com os catalisadores dopados.

Antes da realização de cada teste, 128 mg de catalisador contendo o metal suportado foi ativado dentro do reator fotocatalítico introduziu-se  $\text{N}_2(\text{g})$  por 10 minutos com vazão de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  desligou-se o fluxo de  $\text{N}_2(\text{g})$  e acionou-se um fluxo de  $\text{H}_2(\text{g})$  com vazão de 150  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O controlador de temperatura foi ajustado para aquecimento em 80  $^\circ\text{C}$  para os catalisadores testados nesse reator. O tempo de redução programado foi de 1 hora. O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e adicionou-se 200 mL de solução contendo nitrato e nitrito, previamente degaseificada com  $\text{N}_2$  (100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) por 10 min, e adicionou se ácido fórmico na concentração de 0,01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Durante os ensaios foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução contida no reator em que consideramos a primeira alíquota como “branco” e as demais alíquotas retiradas para determinação de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  posteriormente.

A alíquota considerada como “branco” correspondeu a coleta da solução reagente antes de colocá-la no reator fotocatalítico contendo o catalisador. Após a adição da solução de nitrato ao reator, está permaneceu por 30 min em contato com catalisador sob fluxo de nitrogênio para avaliar se o efeito da adsorção do nitrato foi significativo para o catalisador empregado no teste. Já a alíquota de tempo 0 min foi coletada imediatamente após ser ligada a lâmpada no reator dando início à reação fotocatalítica. A diferença de conversão de nitrato e nitrito entre estas duas alíquotas permitiram inferir o quanto foi adsorvido por cada catalisador ou suporte.

Para os testes com os catalisadores bimetálicos (1%Cu/CAPGGO, 5%Pd-1%Sn/GPGO, 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1, 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO) foi realizado o mesmo procedimento.

Após o final de cada experimento a solução reagente contendo o catalisador foi filtrada através de membrana de nylon com porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ . O filtrado foi guardado para determinar possíveis metais lixiviados e o catalisador retido foi seco em estufa a 105 °C por 12 horas para caracterização e reuso em novos ciclos de experimento.

## 5. ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

As amostras do produto de reação coletadas foram filtradas com filtro poroso de 0,22  $\mu\text{m}$  para reter as partículas do catalisador e foram realizadas medidas da conversão de nitrato, de nitrito e de amônia.

As análises para determinação de nitrito e nitrato foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência, sob as seguintes condições de análise: Coluna C18 250x4,6 mm 5  $\mu\text{m}$ , Detector UV/VIS com comprimento de onda em 210 nm, fluxo da fase móvel em 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, coluna e amostras à 25°C e 20,0  $\mu\text{L}$  para 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 litro de água ultrapurificada com pH ajustado com ácido fosfórico em 6,1 conforme metodologia seguida por Epron et al. (2001).

A determinação da 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 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O/Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO].2H<sub>2</sub>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 1 hora para formação de cor. Posteriormente, as amostras foram lidas, junto com os padrões de calibração de conversão conhecida de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, no espectrofotômetro com  $\lambda=660$  nm.

## 6. TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS

As respostas da conversão de nitrato e nitrito das amostras coletadas no decorrer da reação foram obtidas em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no *Software Clarity Chromatography Station - Datapex* 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 mistos de nitrato e nitrito 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  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$ .

As leituras no espectrofotômetro UV/VIS 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* determinou-se a conversão em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Utilizou-se padrões de calibração de conversão 20, 15, 10, 5, 1 e 0,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de amônia.

Os dados obtidos nos testes fotocatalíticos foram trabalhados em *Excel* (gráficos e tabelas).

A conversão de nitrito foi calculada em função do tempo de reação, conforme a Equação 13. Onde  $[\text{NO}_3^-]_i$  é a conversão inicial de nitrato e  $[\text{NO}_3^-]_t$  é a conversão de nitrato em um tempo  $t$  qualquer.

$$\text{Conversão NO}_3^- (\%)_t = \frac{([\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_t)}{[\text{NO}_3^-]_i} \times 100\%. \quad (13)$$

A atividade do catalisador foi calculada conforme Equação 14 e 15, para esse cálculo considerou-se a conversão do nitrato em  $\text{mg}$  de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  por grama de catalisador por hora de reação, no entanto alguns autores preferem expressar em  $\text{mgN}\cdot\text{NO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ou em  $\text{molNO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ou ainda em  $\text{molN}\cdot\text{NO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Para esse cálculo não considerou-se o volume reduzido pelas coletas durante a reação, assim considerou-se um volume de 200 mL para tempo inicial e para o tempo “ $t$ ”.

$$(\text{mgNO}_3^- \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{([\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_t)/10}{m_{\text{cat}}(\text{g}) \times t(\text{min})/60}. \quad (14)$$

$$(\text{mgNO}_2^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = \frac{([\text{NO}_2^-]_i - [\text{NO}_2^-]_t)/10}{m_{\text{cat}}(\text{g}) \times t(\text{min})/60} \quad (15)$$

Considerando que os produtos de reação sejam somente nitrogênio gasoso e amônia como produto final, o cálculo para a inferência da quantidade de nitrogênio gasoso produzido ao final do ensaio (subscrito f) ou em um tempo qualquer foi obtido por balanço de massa de nitrogênio (Equação 16).

$$\text{Formação de N}_2 = ([\text{N} - \text{NO}_3^-]_i - [\text{N} - \text{NO}_3^-]_f - [\text{N} - \text{NO}_2^-]_i - [\text{N} - \text{NH}_4^+]_f) \quad (16)$$

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

## 7. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES

Os suportes catalíticos e os catalisadores mono e bimetálicos que apresentaram melhor performance quanto a atividade e seletividade foram caracterizados quanto: aos grupos funcionais por espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR), quanto a fase cristalina por difração de Raios-X e quanto a composição elementar dos metais por espectrometria de absorção atômica.

### 7.1. Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformação de fourier

O equipamento utilizado espectrofômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400, utilizando um total de 32 varreduras na região espectral de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados foram tabelados apresentando as principais bandas presente no espectro e suas atribuições. Os ensaios foram realizados na Central Analítica Multiusuários - UFG.

## **7.2. Difração de raios-x**

Foi utilizado um difratômetro da marca SHIMADZU modelo DRX-6000, com um tubo com fonte de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A varredura em  $2\theta$  foi executada em um intervalo angular de 5 a  $50^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de 1,2 s por passo.

A amostra passou por um processo de moagem e homogeneização para não causar erros como: distribuição de tamanho de partícula muito alargada e não reprodutível, diminuição da cristalinidade do material, distorções ou destruição da rede cristalina, originando erros nas relações de intensidades dos picos, orientação preferencial, efeitos de absorção e consequentemente afetando análise quantitativa de fases, largura e forma do perfil, determinação do tamanho de cristalito e refinamento. Os ensaios foram realizados na Central Analítica Multiusuários - UFG.

## **7.3. Absorção atômica**

O equipamento de espectrometria de absorção atômica utilizado é PERKIN ELMER PE OPTIMA 7300 Dv Icp-OES emissão Óptica spectrometer Resfriador W. A abertura das amostras foi realizada através da digestão em forno micro-ondas. Os ensaios foram realizados na Conágua Ambiental.

## **7.4. Determinação da área de superfície**

Para análise das propriedades texturais por área superficial específica (Micromeritics, ASAP-2020, EUA) pelo método de BET e determinação do volume total de poros e a distribuição de tamanho de poros. Os ensaios foram realizados na Central Analítica Multiusuários - UFG.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos experimentos realizados foi possível avaliar além da fotocatalise, a fotólise e a catálise. Nos testes, observamos o comportamento do nitrato e nitrito (em solução) na ausência do catalisador sem a lâmpada ligada, sem o catalisador com a lâmpada ligada e na presença do catalisador com a lâmpada desligada. Nos dois primeiros casos pode-se observar que não houve a conversão de  $\text{NO}_3^-$ , o que mostra que a radiação UV na presença de ácido fórmico (meio tamponado para auxiliar a não variação do pH) o sistema reacional não forneceu as condições necessárias para degradação do nitrato. Isso demonstra que todas as reduções de nitrato decorrentes no experimento fotocatalítico foram devido a presença do catalisador ativo à reação.

### 8.1 Suportes

Os testes fotocatalíticos dos suportes GPGO, CAPGO e CAPGGO foram realizados com o intuito de avaliar a atividade catalítica sem a impregnação do metal. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente utilizando irradiação UV-C (200-280 nm). No entanto, nestes testes não houve conversão significativa do íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o que demonstrou que a radiação UV-C e a presença de ácido fórmico (como doador de elétrons), dos metais, o tempo e a potência não forneceram as condições necessárias para a conversão total do nitrato conforme mostrado nas Figuras 12, 13 e 14. Observou-se também na Tabela 3 que não houve produção de amônia durante o processo reacional que ultrapassa-se os padrões permitidos de potabilidade brasileira, onde níveis de amônia devem ser inferiores a  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL, 2011).

Os resultados de nitrito da Figura 12, apresentaram distorção, uma vez que, o comportamento normal seria o aumento gradativo do nitrito a medida que ocorre a redução do nitrato. Resultado este que não ocorreu no tempo reacional de 360 minutos.

No teste realizado com o suporte GPGO, Figura 12, apresentou uma conversão máxima de 14,8% de nitrato no tempo 240 min e de 10,0% de nitrito neste mesmo tempo.

Na Figura 13, teste fotocatalítico com o suporte CAPGO, apresentou conversão de 97,6% de nitrito no tempo 360 min. Para o nitrato houve uma pequena redução catalítica, uma vez que, a conversão foi no máximo de 6,6% no tempo 210 min.

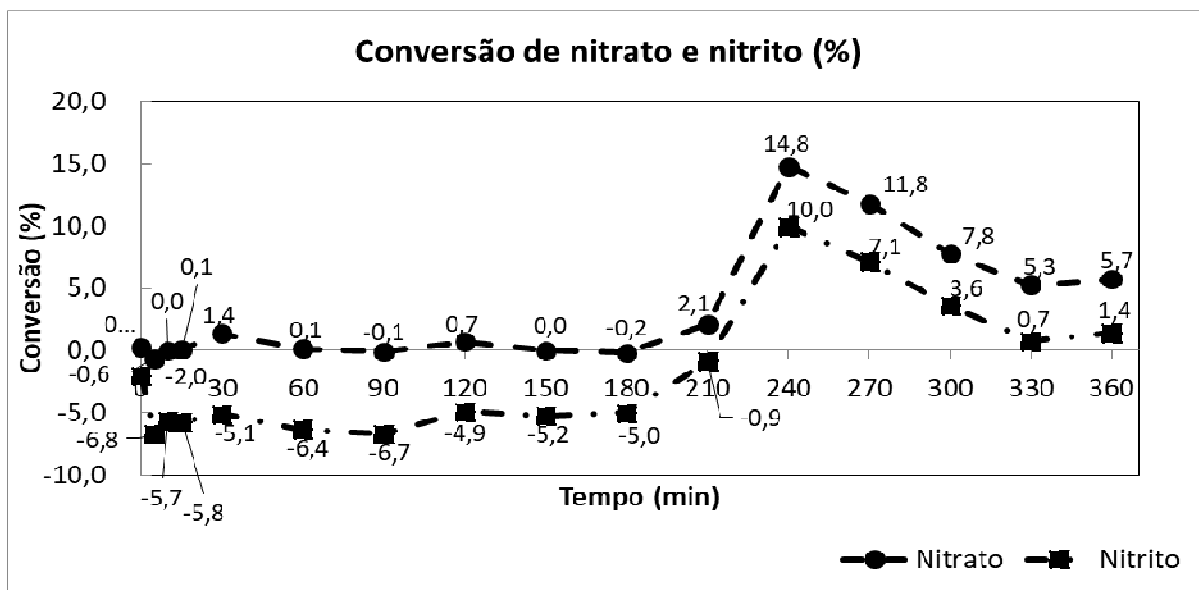


Figura 12 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte GPGO.

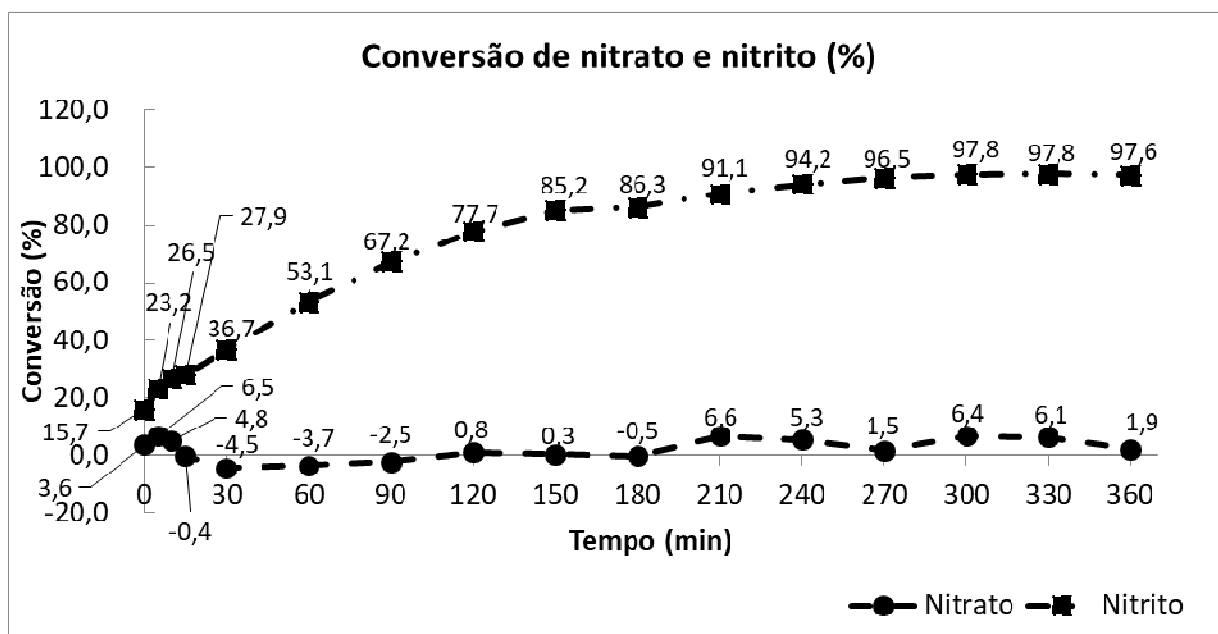
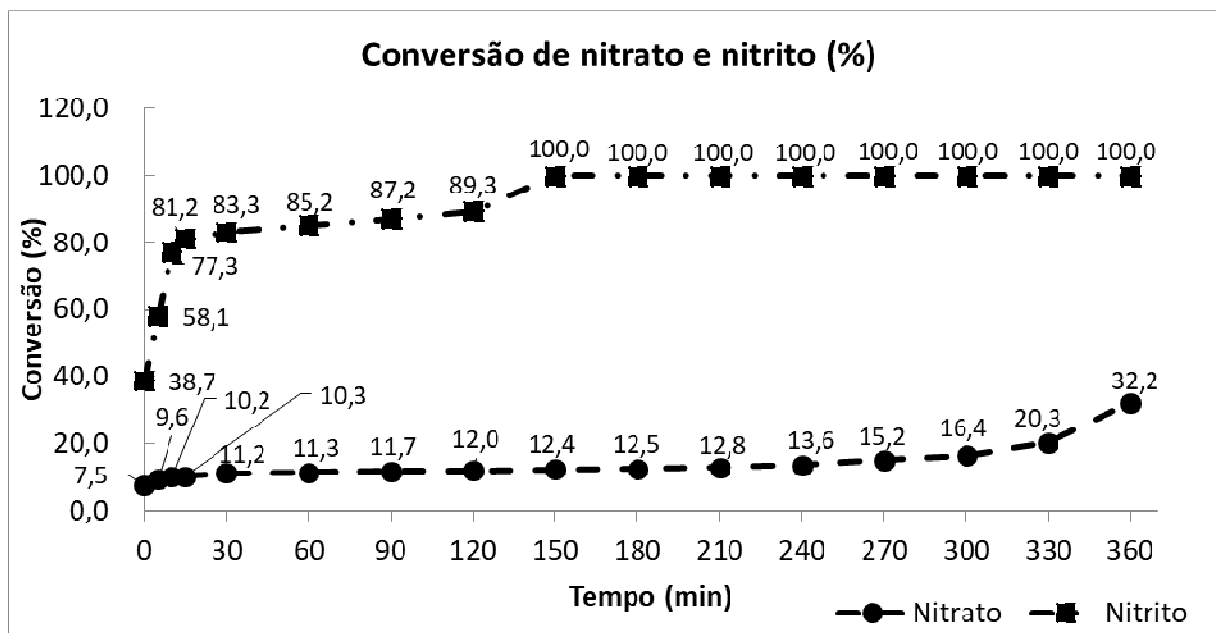


Figura 13 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGO.

O suporte CAPGGO, apresentou a melhor conversão das espécies químicas quando comparados com os suportes catalíticos: GPGO e CAPGO. Com conversão de 32,2% de nitrato aos 360 min de reação e 100% para o nitrito aos 150 min, Figura 14.



**Figura 14** - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO.

Nos três suportes a concentração de amônia não ultrapassaram os padrões de potabilidade conforme Tabela 3.

**Tabela 3** - Concentração de amônia em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

| Tempo (min) | GPGO  | CAPGO | CAPGGO |
|-------------|-------|-------|--------|
| 0           | 0,109 | 0,073 | 0,138  |
| 5           | 0,100 | 0,034 | 0,142  |
| 10          | 0,114 | 0,048 | 0,139  |
| 15          | 0,108 | 0,068 | 0,137  |
| 30          | 0,111 | 0,063 | 0,130  |
| 60          | 0,108 | 0,079 | 0,151  |
| 90          | 0,133 | 0,048 | 0,134  |
| 120         | 0,124 | 0,182 | 0,139  |
| 150         | 0,116 | 0,096 | 0,147  |
| 180         | 0,116 | 0,000 | 0,171  |
| 210         | 0,112 | 0,086 | 0,151  |
| 240         | 0,105 | 0,090 | 0,150  |
| 270         | 0,112 | 0,101 | 0,157  |
| 300         | 0,115 | 0,105 | 0,159  |
| 330         | 0,118 | 0,096 | 0,159  |
| 360         | 0,129 | 0,112 | 0,117  |



O CAPGO é o suporte que apresentou melhor atividade a nitrato com  $35,1 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , Tabela 4, no entanto a conversão deste íon foi baixa, 6,5%, em relação aos demais suportes. Isso se deve ao elevado valor de pH reacional. De acordo com Choi (2013) os maiores valores de conversão de nitrato e de seletividade a  $\text{N}_2$  foram observados em pH 3,1.

O suporte que apresentou melhor conversão dos íons nitrato e nitrito foi o CAPGGO com 32,2 e 100% respectivamente, Tabela 4.

**Tabela 4** - Conversão em percentual dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e atividade do íon  $\text{NO}_3^-$  dos suportes.

| Suporte | %<br>Conversão<br>$\text{NO}_3^-$ | Tempo<br>(min)<br>$\text{NO}_3^-$ | %<br>Conversão<br>$\text{NO}_2^-$ | Tempo<br>(min)<br>$\text{NO}_2^-$ | Atividade<br>do Suporte<br>$\text{NO}_3^-$ | pH  |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----|
| GPGO    | 14,80                             | 240                               | 9,98                              | 240                               | 1,56                                       | 6,5 |
| CAPGO   | 6,5                               | 5                                 | 97,6                              | 360                               | 35,1                                       | 6,9 |
| CAPGGO  | 32,2                              | 360                               | 100,0                             | 150                               | 2,3  | 6,5 |

Após os testes com os suportes GPGO, CAPGO e CAPGGO, escolheu-se o suporte com o melhor desempenho, CAPGGO, e realizamos modificações em sua síntese:

1. Aumento na quantidade de permanganato de potássio de 1,5 g para 5 g (CAPGGO\_1);
2. Aumento do tempo de 30 minutos para 1 hora após a mistura de ácido sulfúrico nitrato de prata e o carbono (CAPGGO\_2);
3. Adição de todos reagentes líquidos e a água passaram a ser lentamente adicionados mistura (CAPGGO\_3).

Essas alterações foram realizadas com intuito de melhorar o processo oxidativo para obter a maior quantidade de possível de óxido de grafite durante a síntese.

Na Figura 15, suporte CAPGGO\_1, observou-se que o nitrito apresentou conversão de 94,9% no tempo 360 min sem a produção de amônia significativa durante a reação fotocatalítica, Tabela 5. Em relação ao nitrato a conversão foi de 15,5%.

Por outro lado, o suporte CAPGGO\_2, Figura 16, apresentou conversão de 11,6% na conversão de nitrato no tempo 360 min e conversão de 99,2% do nitrito no tempo 360 min.

Na Figura 17, suporte CAPGGO\_3, o nitrito apresentou conversão de 97,9% a partir do tempo 15 min e apresentou conversão de 12,3% de nitrato no tempo 360 min. Nos três casos, Figuras 15, 16 e 17, não ocorreu produção de amônia significativa conforme Tabela 5.

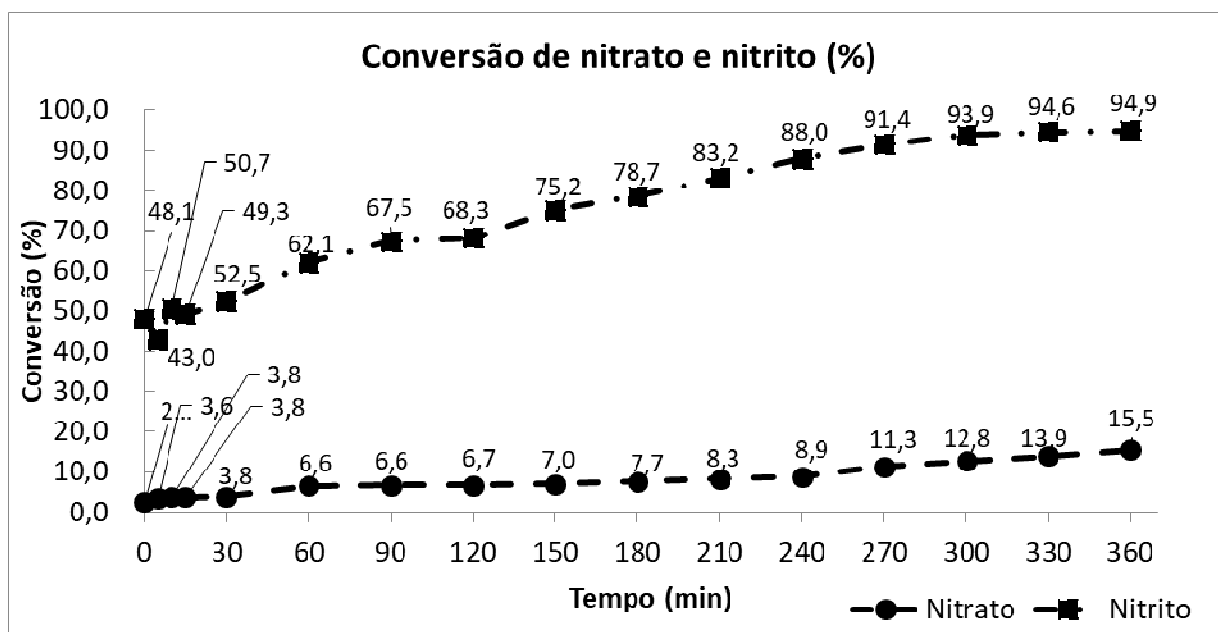


Figura 15 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO\_1.

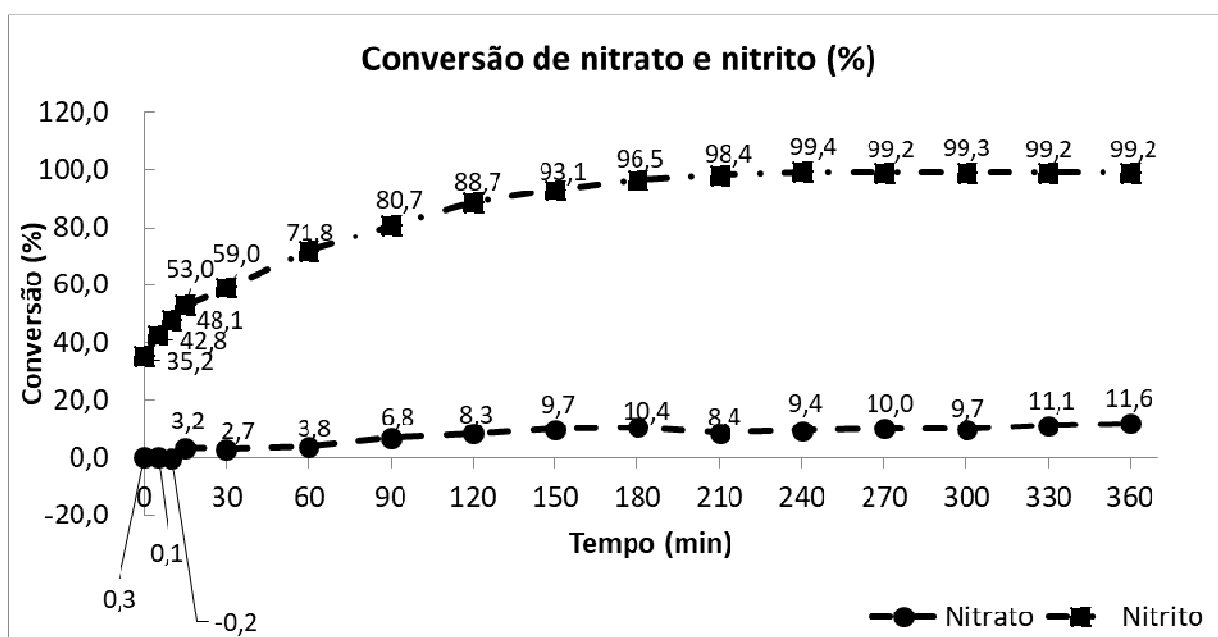


Figura 16 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGO\_2.

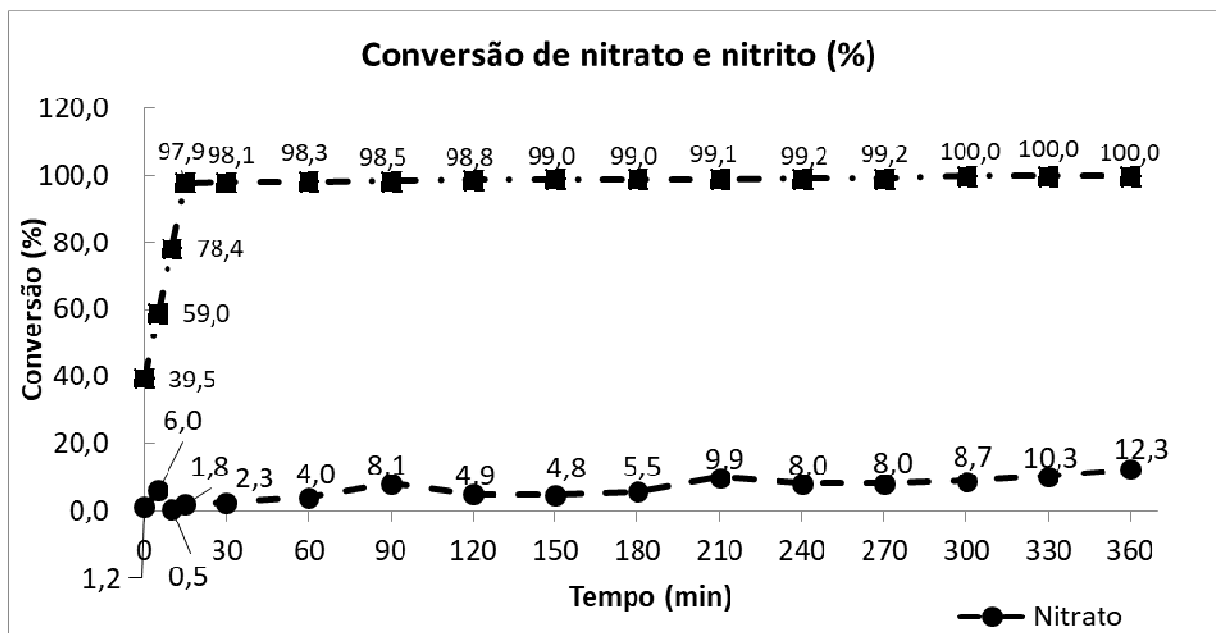


Figura 17 - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - Suporte CAPGGGO\_3.

Tabela 5 - Concentração de amônia em mg.L<sup>-1</sup>.

| Tempo (min) | CAPGGGO_1 | CAPGGGO_2 | CAPGGGO_3 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 0           | 0,000     | 0,105     | 0,125     |
| 5           | 0,000     | 0,099     | 0,128     |
| 10          | 0,000     | 0,093     | 0,131     |
| 15          | 0,000     | 0,111     | 0,133     |
| 30          | 0,000     | 0,125     | 0,137     |
| 60          | 0,000     | 0,158     | 0,139     |
| 90          | 0,000     | 0,143     | 0,145     |
| 120         | 0,000     | 0,123     | 0,148     |
| 150         | 0,000     | 0,127     | 0,150     |
| 180         | 0,000     | 0,167     | 0,155     |
| 210         | 0,000     | 0,172     | 0,159     |
| 240         | 0,000     | 0,187     | 0,161     |
| 270         | 0,000     | 0,149     | 0,166     |
| 300         | 0,000     | 0,195     | 0,168     |
| 330         | 0,000     | 0,173     | 0,170     |
| 360         | 0,000     | 0,158     | 0,174     |

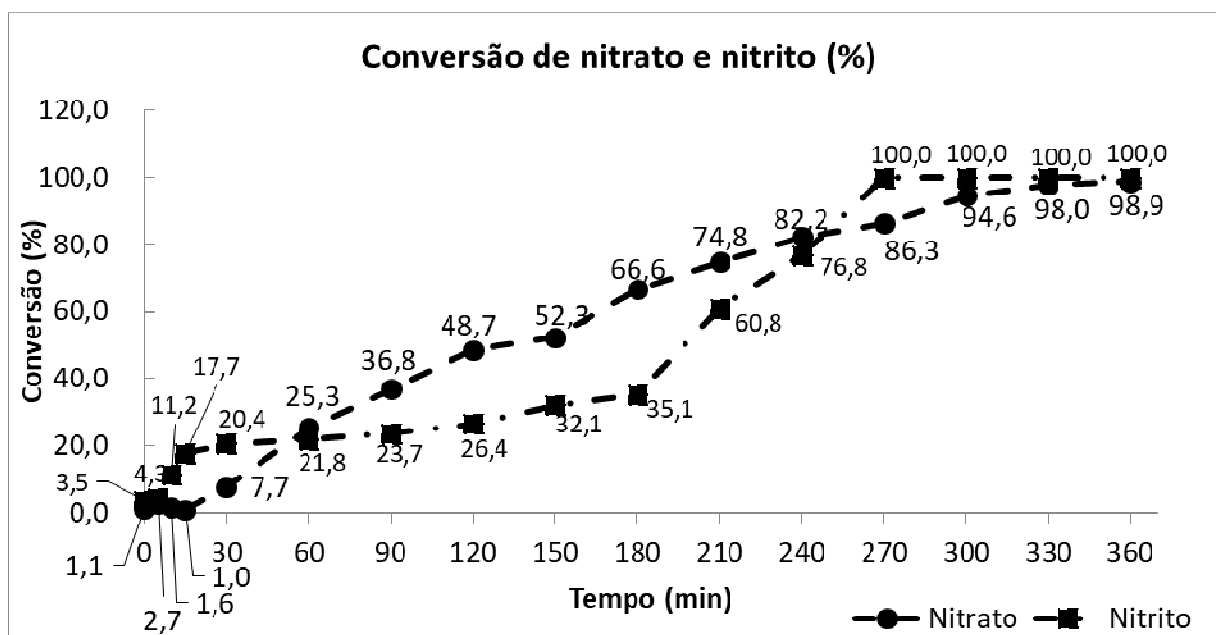
De acordo com a Tabela 6, a conversão do nitrato para os suportes com modificação na síntese inicial foi abaixo chegando apenas a 15,5% e conseqüentemente tiveram baixa atividade catalítica chegando a máxima de  $1,22 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  para o suporte CAPGGO\_1. Já a conversão de nitrito foi de 94 a 100% no tempo 360 min.

Nenhum dos três catalisadores apresentaram concentrações de amônia acima dos padrões de potabilidade.

**Tabela 6** - Conversão em percentual dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e atividade do íon  $\text{NO}_3^-$  dos suportes.

| Suporte  | %<br>Conversão<br>$\text{NO}_3^-$ | Tempo<br>(min)<br>$\text{NO}_3^-$ | %<br>Conversão<br>$\text{NO}_2^-$ | Tempo<br>(min)<br>$\text{NO}_2^-$ | Atividade<br>do Suporte<br>$\text{NO}_3^-$ | pH   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|------|
| CAPGGO_1 | 15,54                             | 360                               | 94,92                             | 360                               | 1,22                                       | 6,63 |
| CAPGGO_2 | 11,7                              | 360                               | 99,2                              | 360                               | 0,9  | 6,30 |
| CAPGGO_3 | 12,3                              | 360                               | 100,0                             | 300                               | 0,9  | 6,40 |

Foram realizados testes fotocatalíticos com  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (70 a 80 % de anatase e 30 a 20 % de rutilo) para comparar sua atividade catalítica com a do suporte de óxido de grafeno. Na Figura 18, pode se observar que houve a redução total do nitrato e não houve produção de nitrito na reação. É possível identificar também que o suporte produziu o íon amônio desde o início da redução fotocatalítica.



**Figura 18** - Gráfico de conversão de nitrato e nitrito (%) - suporte TiO<sub>2</sub>.

De acordo com Souza (2018), a conversão obtida do nitrato pode ser explicada pela fotocondutância do TiO<sub>2</sub>. A redução do nitrato pode ocorrer tanto pelos elétrons foto gerados nos suportes como pelo H<sub>2</sub> presente em meio aquoso proveniente da degradação do ácido fórmico utilizado como doador de elétrons. A redução superficial pode ser proporcionada pela criação de sítios ácidos de Lewis expostos (vacâncias de oxigênio) que adsorvem e reduzem nitrato e/ou nitrito em centros Ti<sup>3+</sup> (SOUZA, 2018).

Fujishima (2008) propuseram que a fotocatalise na superfície do TiO<sub>2</sub> ocorre em dois diferentes tipos de grupos Ti-OH, os quais desempenham funções importantes no captura de cargas, os radicais Ti<sup>4+</sup>-•OH (aprisionadores de lacunas) e os grupos Ti<sup>3+</sup>-OH (aprisionadores de elétrons), o que explica a atividade dos suportes. Já para Sá et al. (2005) o processo de redução do nitrato pode também acontecer nos limites ou bordas entre as estruturas cristalinas anatase e rutila, as quais estão presentes no suporte TiO<sub>2</sub>. O fato de não ter formado nitrito no experimento com TiO<sub>2</sub> leva a inferir que a redução de nitrato à amônio e nitrogênio molecular ocorre em um mesmo sítio ativo da superfície dos suportes, conforme descrito por Sá et al. (2005).

Após os testes, foram escolhidos os suportes GPGO e CAPGGO\_1 para a produção dos catalisadores monometálicos e bimetálicos.

## 8.2. Catalisadores monometálicos

Para os testes fotocatalíticos iniciais foram utilizados os catalisadores monometálicos 5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO\_1. Observou-se que ambos os materiais exibiram comportamentos semelhantes, apresentando conversão em torno de 9 a 14% de nitrato, 100 % de nitrito e valores de atividade a nitrato aproximados, conforme apresentado na Figura 19 e Tabela 7.

Na Figura 19, pode-se observar que o catalisador 5%Pd/CAPGGO\_1 apresentou conversão de nitrato menor que 9,1% e, conseqüentemente, baixa atividade catalítica  $0,58 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , similar ao encontrado por Gao (2004) e por Soares (2014) que, mesmo utilizado como suporte  $\text{TiO}_2$  que possui excelente atividade catalítica na conversão de nitrato, demonstrou baixa redução fotocatalítica com catalisador Pd-TiO. Já o catalisador 5%Pd/GPGO apresentou conversão de nitrato de 14,6%.

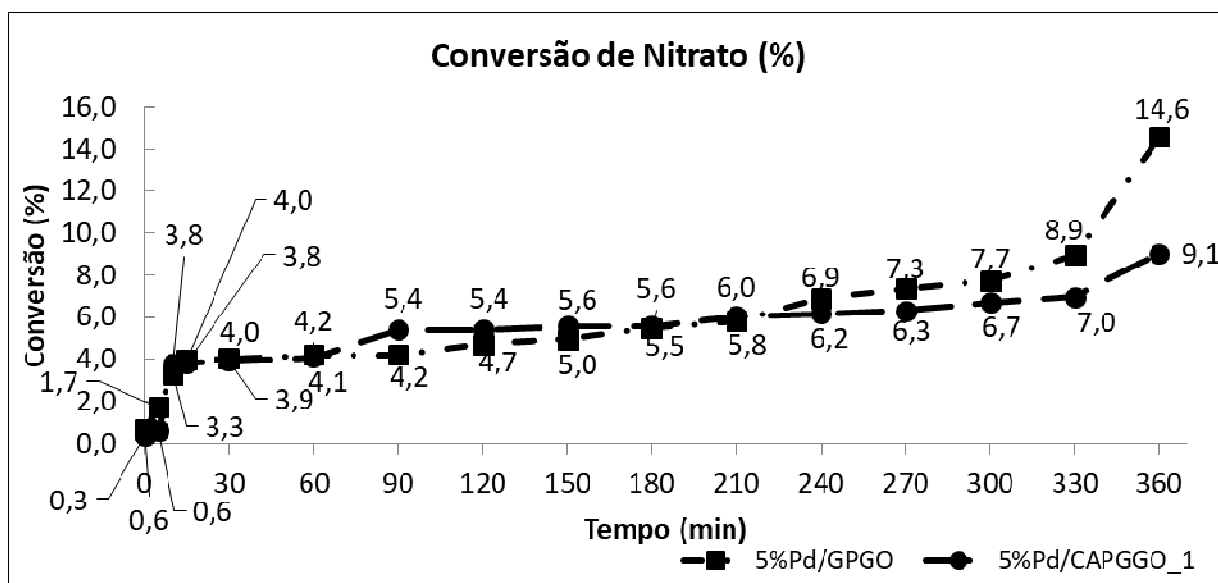
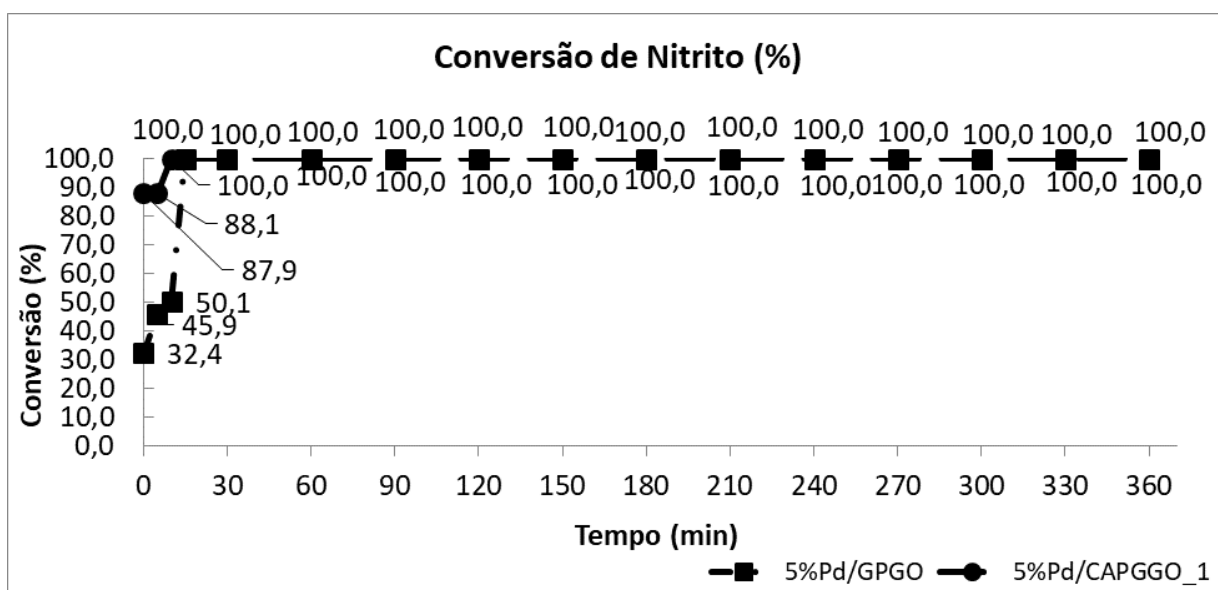


Figura 19 - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores monometálico 5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO\_1.

A Figura 20 mostra a redução da conversão de nitrito com irradiação UV-C. observou-se a conversão total do nitrito a partir dos 10 minutos de reação para o catalisador 5%Pd/CAPGGO\_1 e a partir dos 15 minutos para o catalisador 5%Pd/GPGO.



**Figura 20** - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores monometálico 5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO\_1.

Quanto a concentração de amônia, ambos os catalisadores não ultrapassaram os padrões de potabilidade brasileira, onde níveis de amônia devem ser inferiores a  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  como padrão organoléptico (BRASIL, 2011) e o pH da reação ficou na faixa dos 6, conforme Tabela 8.

**Tabela 7** - Conversão em percentual dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e atividade do íon  $\text{NO}_3^-$  dos catalisadores monometálicos.

| Catalisadores monometálicos | % Conversão $\text{NO}_3^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_3^-$ | % Conversão $\text{NO}_2^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_2^-$ | Atividade $\text{NO}_3^-$ | pH   |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|
| 5%Pd/GPGO                   | 14,6                        | 360                         | 100,0                       | 15                          | 0,86                      | 6,33 |
| 5%Pd/CAPGGO_1               | 9,1                         | 360                         | 100,0                       | 10                          | 0,58                      | 6,69 |

**Tabela 8** - Concentração de amônia em mg.L<sup>-1</sup>.

| <b>Tempo<br/>(min)</b> | <b>5%Pd/GPGO</b> | <b>5%Pd/CAPGGGO_1</b> |
|------------------------|------------------|-----------------------|
| 0                      | 0,130            | 0,120                 |
| 5                      | 0,131            | 0,180                 |
| 10                     | 0,134            | 0,139                 |
| 15                     | 0,137            | 0,133                 |
| 30                     | 0,138            | 0,138                 |
| 60                     | 0,139            | 0,136                 |
| 90                     | 0,139            | 0,131                 |
| 120                    | 0,142            | 0,140                 |
| 150                    | 0,142            | 0,149                 |
| 180                    | 0,150            | 0,150                 |
| 210                    | 0,151            | 0,155                 |
| 240                    | 0,151            | 0,151                 |
| 270                    | 0,157            | 0,156                 |
| 300                    | 0,159            | 0,161                 |
| 330                    | 0,159            | 0,169                 |
| 360                    | 0,171            | 0,188                 |

Estudos mostram que o aumento no pH reacional diminui tanto a atividade catalítica quanto a seletividade a nitrogênio gasoso, favorecendo a formação de íons amônio. (CHO, 2013; PRÜSSE, 2000; HUANG, 2004).

A medida que o pH da reação aumenta, a superfície do catalisador passa a ser coberta por quantidade maiores de espécies OH<sup>-</sup> que bloqueiam os sítios ativos do material e impedem a adsorção dos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Segundo Chinthaginjala (2010) é necessário que o processo tenha um pH menor que permita que as partículas metálicas se encontrem positivamente carregadas a fim de facilitar a adsorção das espécies nitrogenadas e a consequente redução destas.

O aumento do pH além de diminuir a eficácia da adsorção NO<sub>3</sub><sup>-</sup> também é um dos fatores que explica a diminuição na seletividade a N<sub>2</sub>, pois quanto maior quantidade de íons OH<sup>-</sup> na superfície do catalisador uma menor quantidade de moléculas de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> conseguirá alcançar a essa superfície impedindo a formação de nitrogênio gasoso, ou seja, a grande quantidade de hidroxilas na superfície do catalisador impede o empareamento dos íons nitrito e, conseqüentemente, a formação de N<sub>2</sub> ao final do processo de redução (PRÜSSE, 2001).



### 8.3. Catalisadores bimetálicos

Visando aumentar a eficiência dos catalisadores, frente aos suportes e aos catalisadores monometálicos, foram selecionados os metais (Sn e Cu) como promotores eletrônicos catalíticos na redução do nitrato (BARBOSA, 2013; SOARES, 2014; DODOUCHE, 2009). Deste modo, a deposição de um segundo metal na superfície do catalisador monometálico pode levar à diminuição da taxa de recombinação elétron/lacuna do semicondutor devido a melhor separação de cargas no material, tornando mais rápida e fácil a reação de redução fotocatalítica de nitrato (SÁ, 2008).

Alguns autores preferem trabalhar com o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como suporte de catalisadores mono e bimetálicos, pois a suas propriedades em absorver luz UV, grande resistência térmica, química e biológica, foto-estabilidade à corrosão e facilidade na geração de elétrons coluna necessários para o processo redox ocorre o que o torna um excelente fotocatalisador (SHAND e DERSON, 2013).

De acordo com Shand e Derson (2013), o  $\text{TiO}_2$ , utilizado como suporte em reduções fotocatalíticas, tem apresentado conversões de 90 a 100% de nitrato em estudos relacionados a tratamento de águas contaminadas por estas espécies.

A fim de avaliar o efeito da adição do estanho na performance dos catalisadores, foram realizados ensaios com as amostras 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1, cujos resultados encontram-se na Figura 21 e 22. Observou-se que a Sn atuou de forma positiva na conversão do nitrato para o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO, em relação ao catalisador mono metálico, Tabela 8, uma vez que ele pode atuar tanto como sítio de conversão de nitrato e de nitrito (GAUTHARD, 2003). A conversão do íon nitrato chegou a 32,2% para o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO e 11,1% para o 5%Pd-1%Sn/CAPGGO.

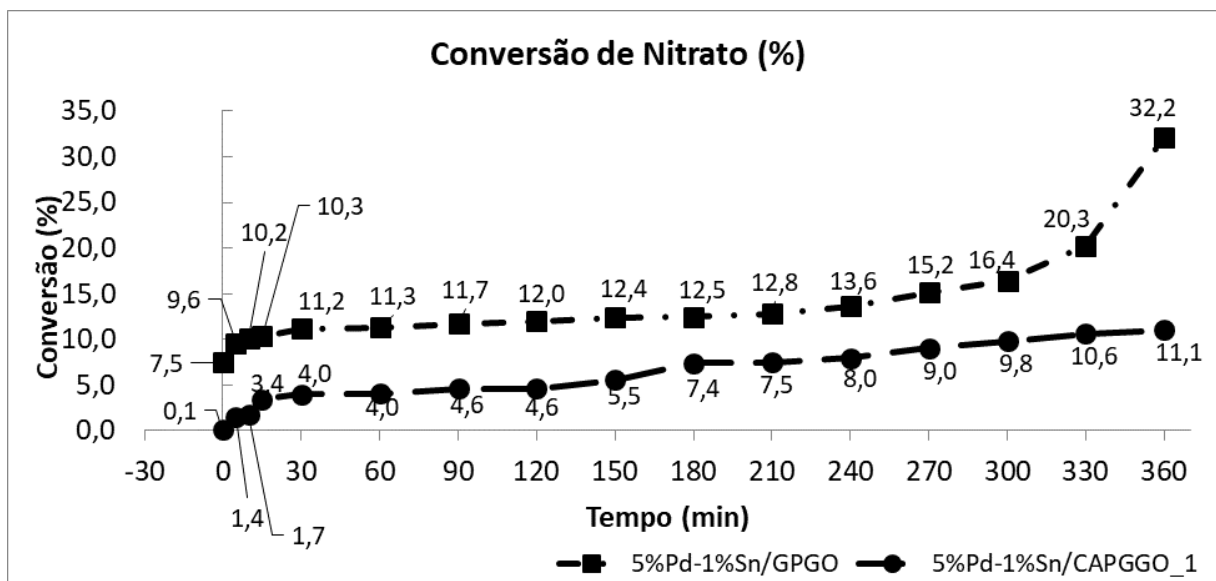


Figura 21 - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1.

Na Tabela 9, pode-se observar que o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO que apresentou melhor conversão a  $\text{NO}_3^-$  também apresentou a melhor atividade á nitrato  $2,29 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Tabela 9 - Conversão em percentual dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e atividade do íon  $\text{NO}_3^-$  dos catalisadores monometálicos.

| Catalisadores bimetálicos | % Conversão $\text{NO}_3^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_3^-$ | % Conversão $\text{NO}_2^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_2^-$ | Atividade $\text{NO}_3^-$ | pH   |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|
| 5%Pd-1%Sn/GPGO            | 32,2                        | 360                         | 99,1                        | 360                         | 2,29                      | 6,32 |
| 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1        | 11,1                        | 360                         | 85,8                        | 360                         | 0,60                      | 6,90 |

Quanto a atividade dos catalisadores, foi possível identificar um aumento na conversão do nitrato de 14,6% para 32,2% para o catalisador 5%Pd-1%Sn/GPGO e de 9,1% para 11,1% para o catalisador 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1 se comparado ao catalisador monometálico 5%Pd/GPGO e 5%Pd/CAPGGO\_1. Essa melhora se deve a dopagem do segundo metal que diminuiu a recombinação do par elétron-vacância, devido à captura dos elétrons fotoexcitados pelos metais. Isso acaba aumentando o tempo de vida de separação das cargas e melhorando a atividade catalítica.

De acordo com a Figura 22, notou-se que o tempo de conversão do nitrito aumentou com a adição do segundo metal no catalisador. No entanto, a conversão do íon continuou até 100%.

A amônia produzida durante o processo reacional dos catalisadores 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1, Tabela 10, não ultrapassou os limites de potabilidade de 1,5 mg.L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2011).

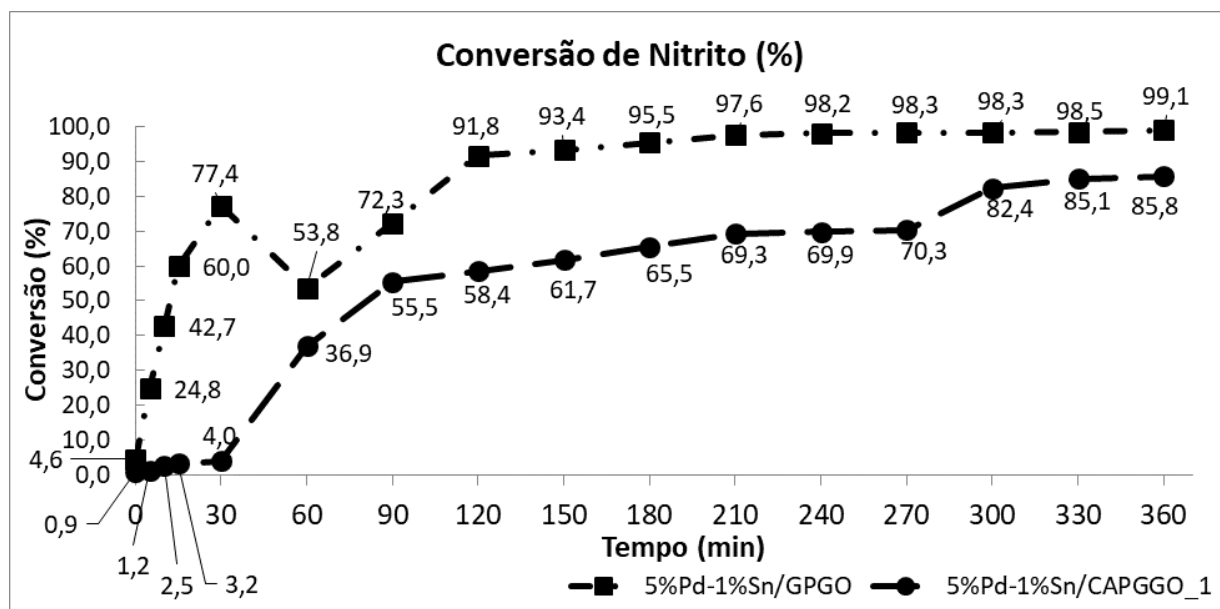


Figura 22 - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores bimetalicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1.

Tabela 10 - Concentração de amônia em mg.L<sup>-1</sup>.

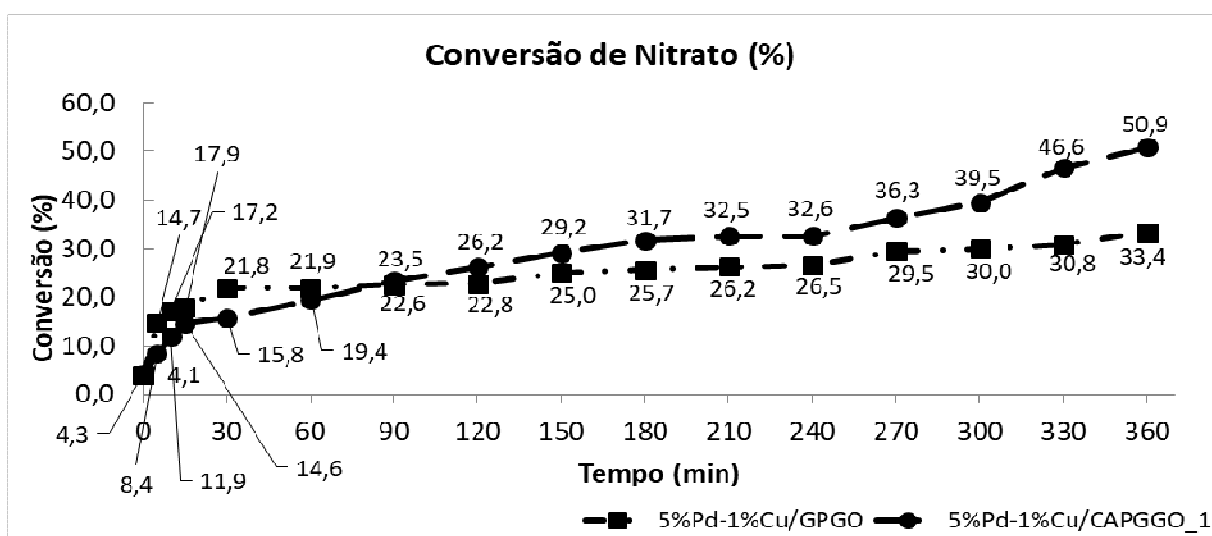
| Tempo (min) | 5%Pd-1%Sn/GPGO | 5%Pd-1%Sn/CAPGGO_1 |
|-------------|----------------|--------------------|
| 0           | 0,133          | 0,137              |
| 5           | 0,140          | 0,141              |
| 10          | 0,139          | 0,138              |
| 15          | 0,135          | 0,137              |
| 30          | 0,130          | 0,131              |
| 60          | 0,133          | 0,152              |
| 90          | 0,139          | 0,134              |
| 120         | 0,141          | 0,139              |
| 150         | 0,172          | 0,142              |
| 180         | 0,151          | 0,171              |
| 210         | 0,150          | 0,151              |
| 240         | 0,153          | 0,150              |
| 270         | 0,159          | 0,155              |
| 300         | 0,158          | 0,159              |
| 330         | 0,158          | 0,158              |
| 360         | 0,155          | 0,156              |

Após a impregnação do cobre nos catalisadores monometálicos, nas mesmas proporções, obteve-se os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGGO. Foi possível observar que a troca do metal Sn pelo Cu apresentou resultados satisfatórios na conversão de nitrato e nitrito.

Todos os catalisadores bimetálicos de Pd e Cu testados tiveram melhora na performance frente ao suporte e aos catalisadores monometálicos estudados. A conversão foi de 50,9 % ao final de 360 minutos para íon nitrato e 100% para o nitrito em 240 min de reação.

O catalisador 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 apresentou melhor performance com conversão de 50,9% de nitrato e conversão de 100% do nitrito no tempo 300 min. Já para o catalisador 5%Pd-1%Cu/GPGGO apresentou conversão de 33,4% nitrato e 100% de nitrito aos 240 minutos de reação. Conseqüentemente o catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 apresentou melhor atividade á nitrato com  $4 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , Tabela 11.

Vorlop e Tacke (1989), na época, concluíram que o nitrato poderia ser reduzido somente sobre catalisadores bimetálicos, preferencialmente paládio-cobre, enquanto que o nitrito poderia ser reduzido sobre catalisadores monometálicos, preferencialmente paládio. Já outros autores reportam que a dopagem do suporte com metais como o cobre, zinco, cromo, ferro, níquel, prata, pode diminuir a recombinação do par elétron-vacância, devido à captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal. O que, por sua vez, pode aumentando o tempo de separação das cargas e melhorando a atividade catalítica (ABREU, 2016). O que pode vir a explicar a melhora no comportamento do catalisador.



**Figura 23** - Gráfico de conversão de nitrato (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Cu/GPGGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1.

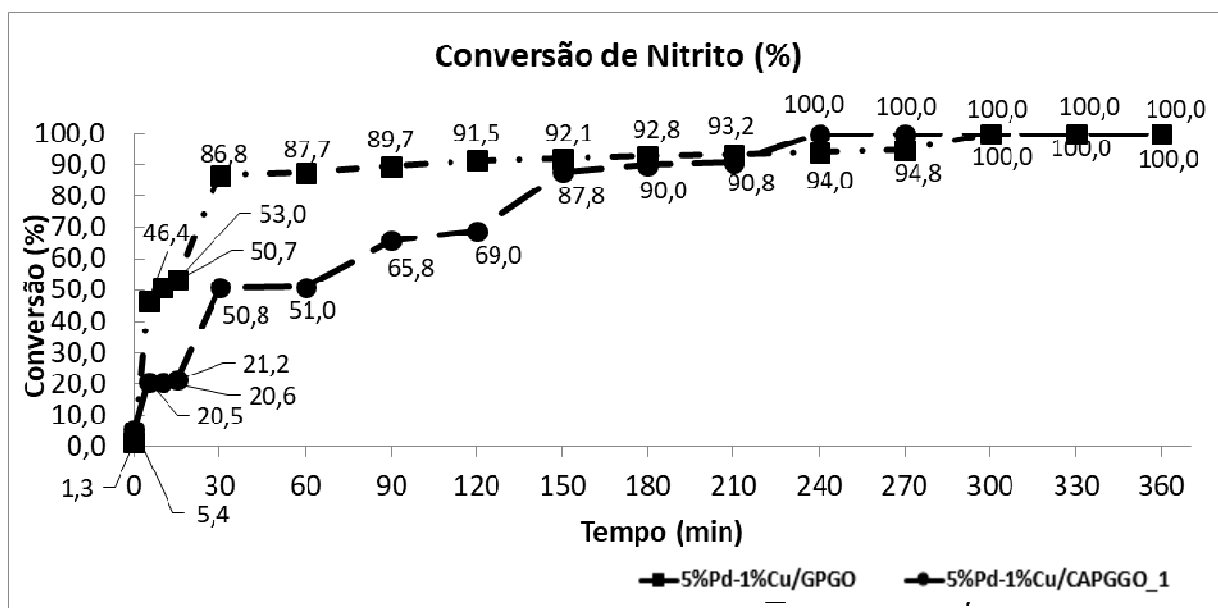


Figura 24 - Gráfico de conversão de nitrito (%) para testes com catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Cu/GPGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1.

De acordo com a Tabela 11, pode-se observar que quando menor o pH da solução melhor é o rendimento na conversão de nitrato e nitrito. Quanto menor o pH menor e a quantidade de espécies  $\text{OH}^-$  na superfície do catalisador bloqueando os sítios ativos do material e impedem a adsorção dos íons  $\text{NO}_3^-$ .

A concentração de amônia, Tabela 12, não ultrapassaram os padrões de potabilidade brasileira, onde níveis de amônia devem ser inferiores a  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  como padrão organoléptico (BRASIL, 2011).

Tabela 11 - Conversão em percentual dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e atividade do íon  $\text{NO}_3^-$  dos catalisadores monometálicos.

| Catalisadores bimetálicos | % Conversão $\text{NO}_3^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_3^-$ | % Conversão $\text{NO}_2^-$ | Tempo (min) $\text{NO}_2^-$ | Atividade $\text{NO}_3^-$ | pH   |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|------|
| 5%Pd-1%Cu/GPGO            | 33,4                        | 360                         | 100,0                       | 270                         | 2,40                      | 6,53 |
| 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1       | 50,9                        | 360                         | 100,0                       | 240                         | 4,00                      | 5,22 |

**Tabela 12** - Concentração de amônia em mg.L-1.

| <b>Tempo (min)</b> | <b>5%Pd-1%Cu/GPGO</b> | <b>5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1</b> |
|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| -30                | 0,122                 | 0,107                     |
| 0                  | 0,123                 | 0,12                      |
| 5                  | 0,123                 | 0,121                     |
| 10                 | 0,129                 | 0,123                     |
| 15                 | 0,133                 | 0,123                     |
| 30                 | 0,135                 | 0,124                     |
| 60                 | 0,136                 | 0,126                     |
| 90                 | 0,137                 | 0,133                     |
| 120                | 0,139                 | 0,133                     |
| 150                | 0,143                 | 0,134                     |
| 180                | 0,144                 | 0,134                     |
| 210                | 0,148                 | 0,137                     |
| 240                | 0,15                  | 0,138                     |
| 270                | 0,152                 | 0,146                     |
| 300                | 0,153                 | 0,15                      |
| 330                | 0,155                 | 0,151                     |
| 360                | 0,158                 | 0,16                      |

Apenas dos catalisadores bimetálicos apresentarem de 90 a 100% de conversão de nitrito para as quatro situações verificou-se uma grande diferença nos tempos de reação. Isso ocorre porque ânions ligados à superfície do catalisador repelem aqueles dispersos na solução impedindo o acesso e levando a saturação destes sítios por um maior período retardando o processo.

## **9. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES**

Apenas os suportes CAPGGO\_1 e GPGO e os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO foram considerados promissores para a caracterização. Isso devido ao melhor potencial fotocatalítico entre os demais.

### **9.1. Caracterização dos suportes**

A caracterização quanto aos grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier é apresentada na Figura 25. As análises FTIR

permitiram analisar o grau de oxidação do óxido de grafite verificando-se a presença de grupos oxigenados (hidroxilas, epóxi, carboxila e carbonila) introduzidos durante processo de oxidação.

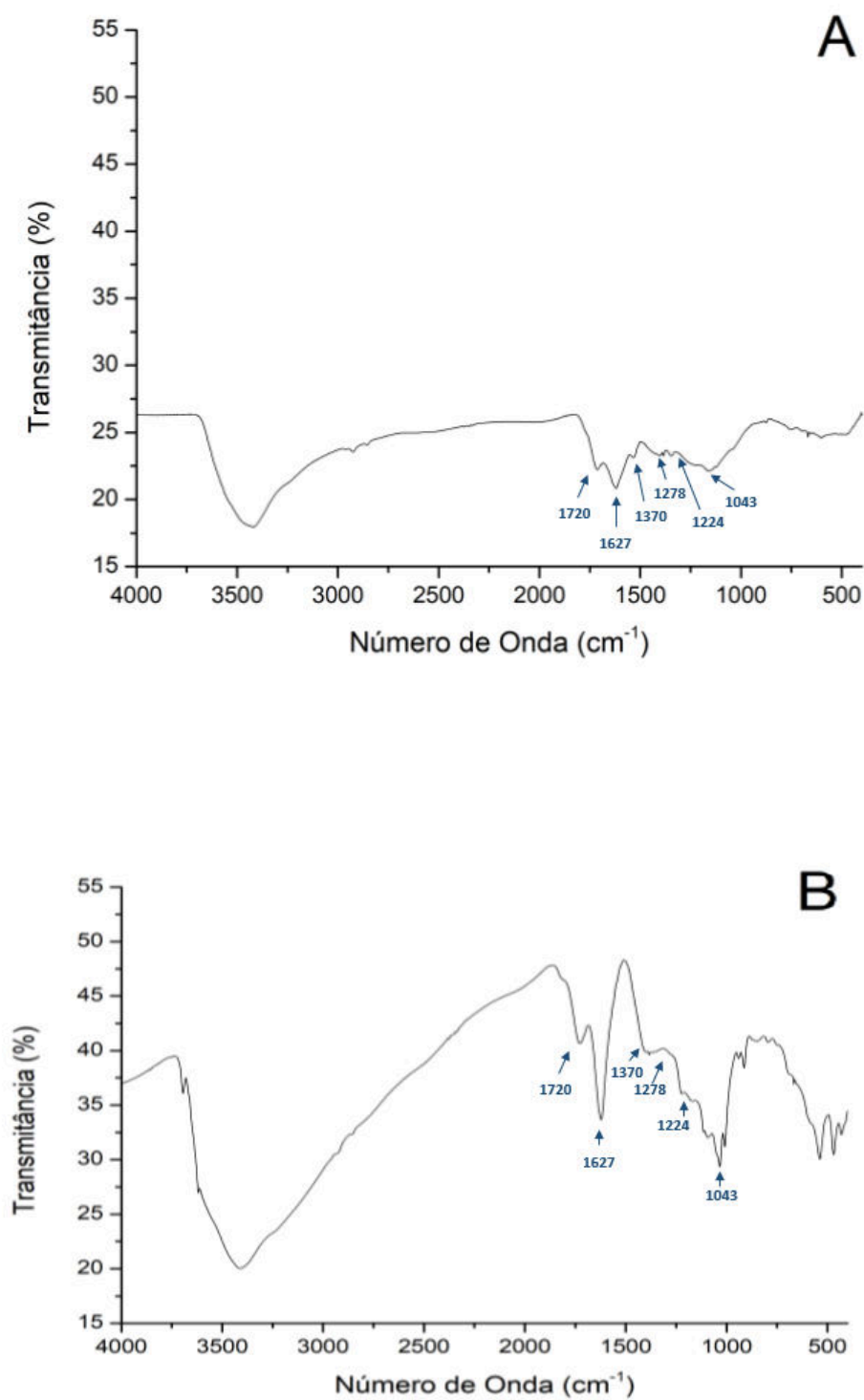


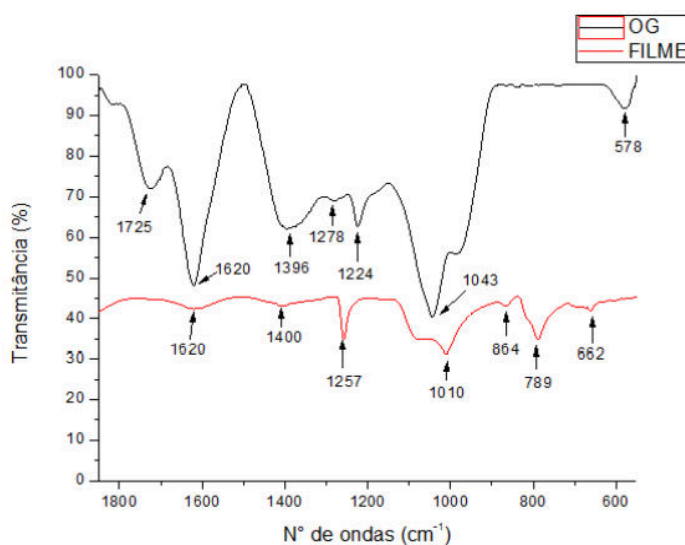
Figura 25 - Espectro de infravermelho dos suportes CAPGGO (A) e GPGO (B).

Analisando os espectros, observou-se que o processo de oxidação do grafite usando o método de Hummers foi eficiente, uma vez que se evidenciam bandas que caracterizam a presença de grupos funcionais devido ao processo de oxidação do grafite a óxido de grafite. No espectro FTIR do óxido de grafite pode ser observado uma banda larga centrada em  $3440\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH de água adsorvida. O aparecimento de uma banda centrada em  $1720\text{ cm}^{-1}$  atribui-se as vibrações de estiramento das ligações C=O. A banda localizada em  $1627\text{ cm}^{-1}$  se refere ao alongamento de C=C. Em  $1370\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda referente a 35 deformação angular no plano da ligação OH. Na região entre  $1278\text{ cm}^{-1}$  a  $1224\text{ cm}^{-1}$  aparecem duas bandas resultantes das vibrações de estiramento das ligações C-O pertencentes aos ésteres.

**Tabela 13** - Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite.

| Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuições  |
|-----------------------------|--|
| 1720                        | Deformação axial da ligação C=O (carbonila e cetona) |
| 1627                        | Deformação axial da ligação C=C de anel aromático    |
| 1370                        | Deformação angular da ligação C–O–H                  |
| 1278 e 1224                 | Deformação axial assimétrica da ligação C–O–C        |
| 1043                        | Deformação axial simétrica da ligação C–O–C          |

Através dos espectros da Figura 26 é possível observar uma semelhança do espectro de óxido de grafite com os espectros de FTIR das amostras CAPGGO e GPGO, o que reforça a ideia de que as amostras são compostas majoritariamente por óxido de grafite.

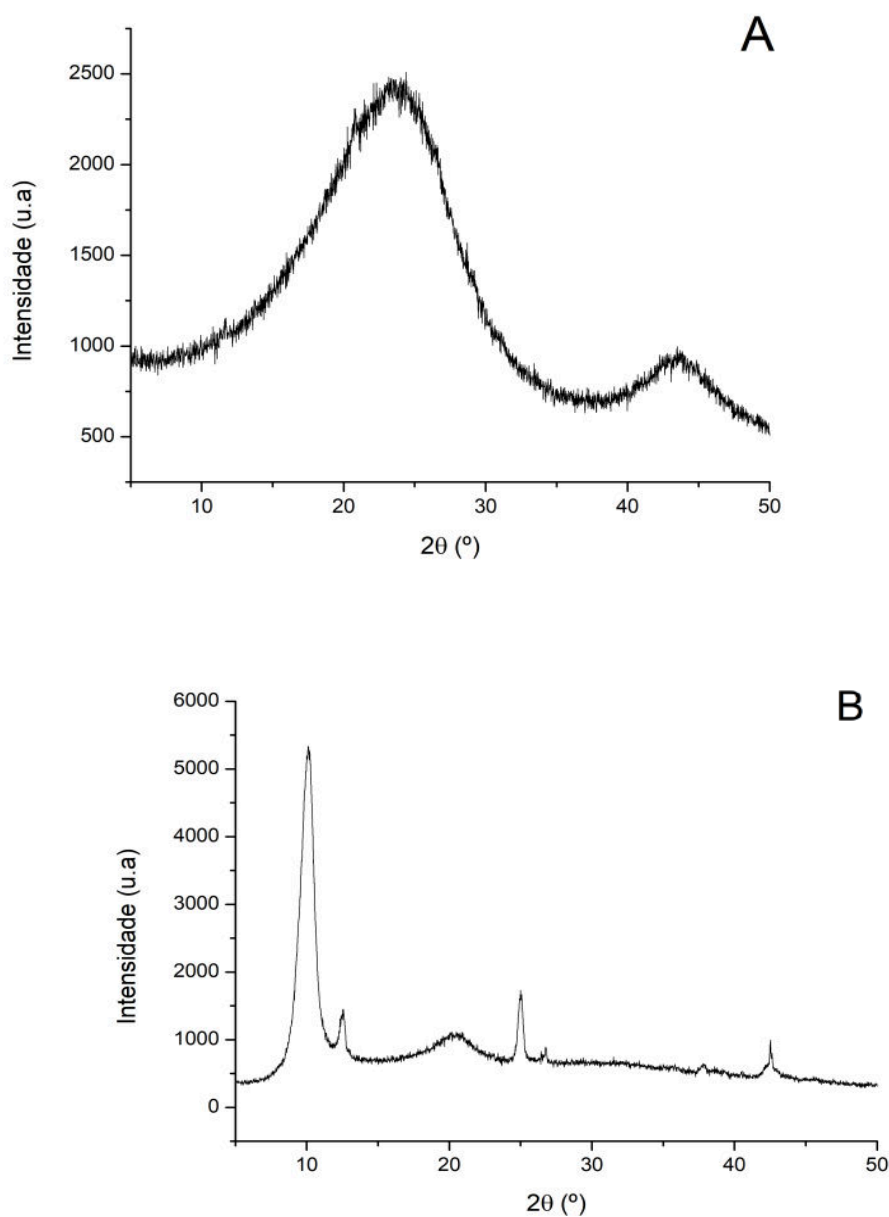


**Figura 26** - Espectro de FTIR para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno. Fonte: GASCHO et al (2014).



Como a análise de FTIR foi realizada pesando-se a mesma massa para todas as amostras é possível inferir que as amostras GPGO apresentaram presença mais acentuada de grupos funcionais, quando comparadas a amostra CAPGGO.

A análise por difração de raios-X (DRX) permitiu avaliar a estrutura dos materiais formados após as sínteses. A Figura 27 apresenta os resultados de DRX das amostras CAPGGO e GPGO.

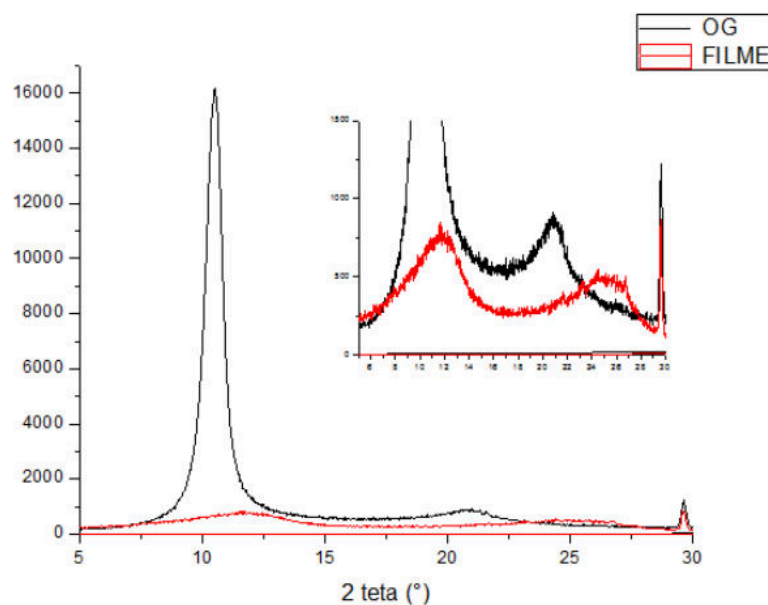


**Figura 27** - Espectro de infravermelho das amostras CAPGGO (A) e GPGO (B).

Foi possível verificar que o suporte CAPGGO apresentou a segunda banda mais intensa e com formato simétrico, o que é um indicativo de grau de cristalinidade mais elevado em relação ao precursor CAP, o que pode ser explicado pelo fato de que a mesma passou por processo de grafitação, o que aumentou a quantidade de cristalitos na amostra.

O difratograma do suporte GPGO apresentou características da estrutura de óxido de grafite, comparando com o difratograma da Figura 28. A formação de óxido de grafite pode ser explicada pelo fato de que a oxidação do grafite comercial ter sido eficiente, entretanto a separação das lâminas de óxido de grafite para formação de óxido de grafeno não ocorreu, portanto, da amostra é de óxido de grafite.

Pode-se observar também a semelhança entre os difratogramas dos suportes GPGO e CAPGGO, Figura 27, com o difratograma do óxido de grafite, Figura 28. A intensidade do pico em  $10^\circ$  é diminuída porém o pico ainda aparece, mesmo que numa intensidade bem menor. E os picos de  $25-30^\circ$  são referentes ao grafite precursor.



**Figura 28** - Diagrama de DRX para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno (FILME).  
Fonte: GASCHO et al (2014).

## 9.2. Caracterização dos catalisadores

Foram realizadas as caracterizações apenas dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/GPGO e 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1, visto que apresentaram os melhores resultados nos testes fotocatalíticos.

Na Tabela 14 encontram-se as características quanto às propriedades texturais por análise da área superficial específica, determinada pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a -195,877 °C. Nesta tabela é possível verificar que a oxidação do grafite e do CAP ocasionou a elevação da área de superfície dos catalisadores.

Segundo Oliveira (2016) a diminuição do diâmetro médio e do volume total de poros dos catalisadores pode ser atribuída à redução dos espaços vazios existentes no óxido de grafite ocupados pelas partículas do metal, uma vez que essas partículas possuem tamanho em escala nanométricas.

**Tabela 14** - Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite.

| Características do catalisador   | 5%Pd-1%Cu/GPGO           | 5%Pd-1%Cu/CAPGGO_1    | Óxido de grafite* | Unidade           |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Área superficial BE              | 21,8139                  | 7,5729                | 3,6               | m <sup>2</sup> /g |
| Área da superfície externa       | 20,0619                  | 7,6778                | -                 | m <sup>2</sup> /g |
| Diâmetro médio de poro adsorção  | 4,2987                   | 17,2360               | 21,8              | nm                |
| Diâmetro médio de poro dessorção | 3,5183                   | 17,5566               |                   | nm                |
| Volume total de poros **         | 0,996787220:<br>0,019336 | 1,001493860: 0,059258 | 0,0297            | m <sup>2</sup> /g |

\* (Oliveira, 2016).

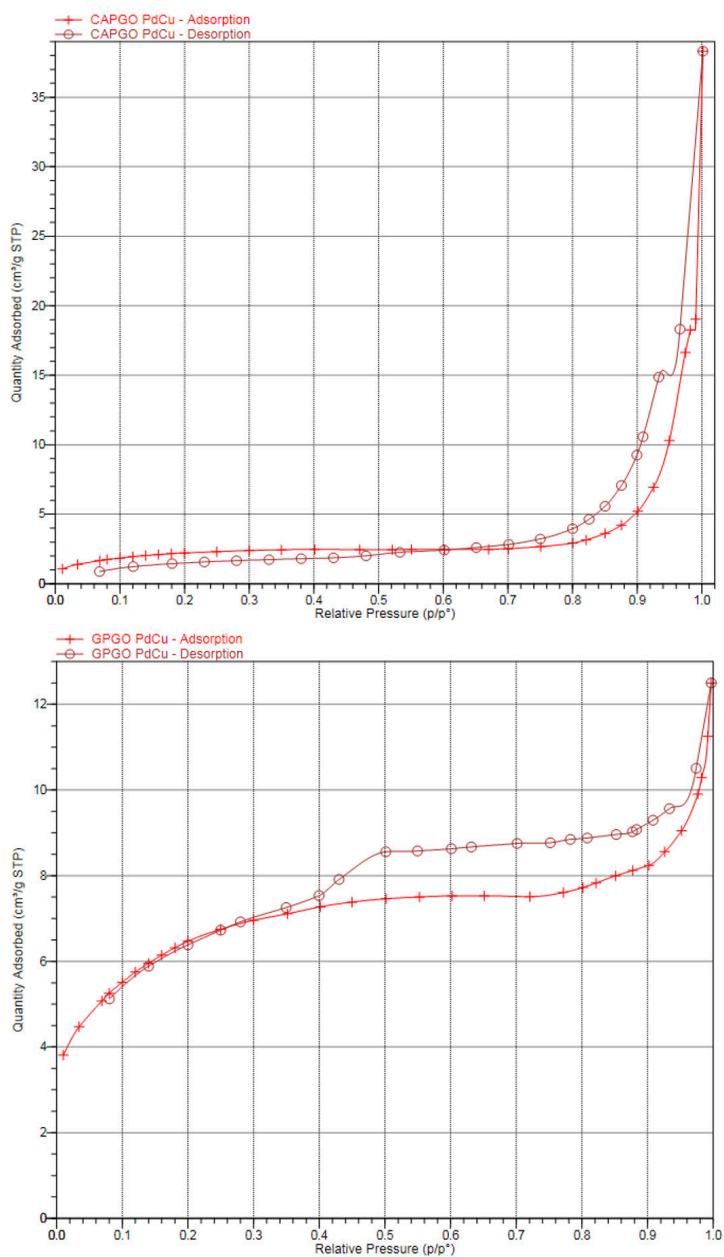
\*\*Volume total de poros de poros inferiores a 600,4825 nm de diâmetro a p/p °.

As isotermas de adsorção de nitrogênio (Figura 29) não são semelhantes entre os catalisadores. As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> do catalisador 5%Pd-1%Cu/GPGO apresentou um comportamento do tipo II, sem histerese, característico de estrutura não porosa, enquanto o outro catalisador, 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1, apresentou comportamento mais próximo de isotermas do tipo IV, com histerese do tipo H3, característico de materiais mesoporosos.

A isoterma do tipo II são características de sistemas não porosos ou macroporosos. O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/p<sup>0</sup>, representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/p<sup>0</sup>, representa a

adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada (FERNANDES, 2013).

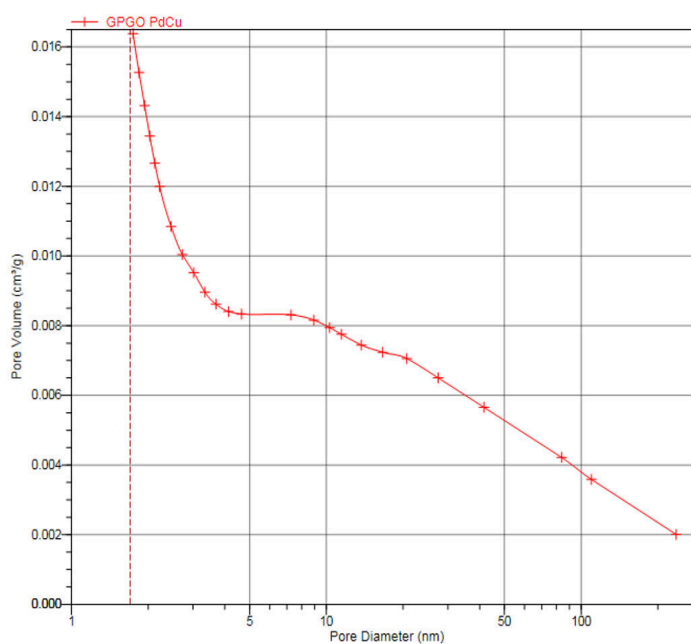
A isoterma do tipo IV são adquiridos quando ocorre condensação capilar. Nesta fase observa-se a formação de monocamadas seguidas de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. São característicos de amostras com poros no intervalo de mesoporoso a poroso, no entanto, é restrita a dimensões das porosidades do material (FERNANDES, 2013).

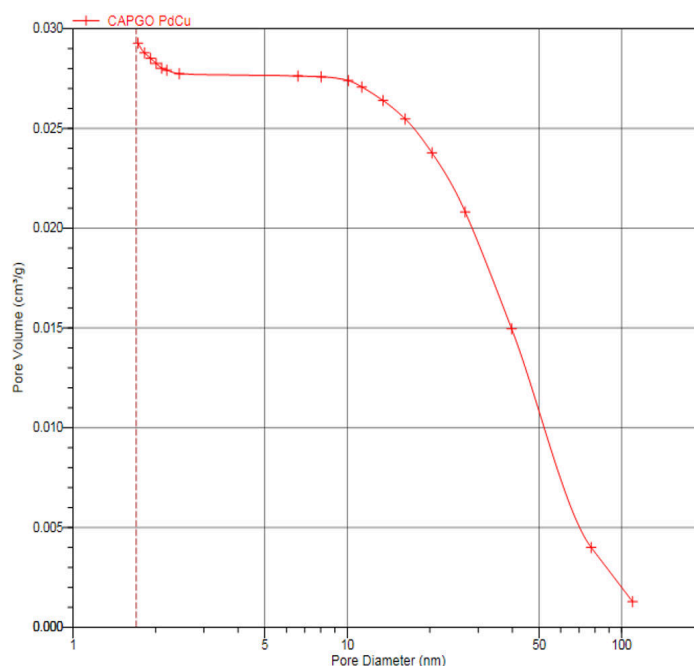


**Figura 29** - Isothermas de adsorção dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO.

A distribuição do tamanho de poros para os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO é apresentado na Figura 30. A distribuição do diâmetro dos poros mostra que a maior parte do volume adsorvido em ambos catalisadores se encontra na faixa de 2 a 50 nm, que são próprios de matérias com característica mesoporosa. Materiais nesta faixa de porosidade apresenta indução, nucleação e cristalização mais rápida (LEE et al., 2016).

O diâmetro dos poros para os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO sofreram redução com a adição dos metais, Pd e Cu, à sua composição, conforme mostrado na Tabela 14. Como o paládio e o cobre possuem, juntos, raio iônico considerável, é possível que sua incorporação tenha afetado o diâmetro de poros dos catalisadores devido ao possível bloqueio da entrada dos poros.





**Figura 30** - Curvas de distribuição do tamanho de poros dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO.

Quanto a caracterização elementar realizada nos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO, Anexo B e C, os resultados mostraram que o teor de metais Pd e Cu, presentes nas amostras, foram os esperados, 5,537% e 1,109% e 5,099% e 1,004%, respectivamente. Esses valores levam a concluir que a impregnação foi satisfatória. Porém, os valores excessivos de manganês 8.677,400 mg/kg e 7.318,45 mg/kg presentes nos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO revelam que a lavagem realizada com solução de ácido clorídrico 5% na etapa de produção do suporte não foi eficiente, no entanto, não houve impacto no processo. Foi realizada também análise elementar da solução de nitrato e nitrito após a passagem pelo reator afim de avaliar se houve lixiviação dos metais em quantidade preocupantes a saúde humana, conforme Anexos D e E, e pode-se observar que não houve uma grande quantidade de desprendimento de metais provenientes dos catalisadores.

## 10. CONCLUSÃO

Os testes fotocatalíticos realizados com os suportes GPGO, CAPGO e CAPGGO, sem a impregnação do metal, foram efetivos na redução de nitrito com a produção de amônia dentro dos padrões. No entanto, apresentaram conversão catalítica para o íon nitrato abaixo de 33% e, conseqüentemente, apresentou baixa atividade catalítica abaixo de  $2,5 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

A conversão do nitrito foi positiva em todos os testes realizados com os suportes e catalisadores mono e bimetálicos chegando a 90 a 100 % de conversão.

Após a adição do metal, paládio, houve um aumento na atividade catalítica para o íon nitrito. Os catalisadores monometálicos 5%Pd/CAPGGO-1 e 5%Pd/GPGO apresentaram conversão total do nitrito aos 10 e 15 primeiros minutos de reação, respectivamente, com produção de amônia abaixo dos padrões permitidos de potabilidade brasileira ( $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) durante a redução fotocatalítica do nitrito e nitrato. Já a atividade catalítica para o nitrato foi pequena, abaixo de  $1 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . A conversão do íon nitrato foram de 9,1% e 14,6% aos 360 min de reação.

Com a adição do segundo metal, estanho (Sn), os catalisadores bimetálicos 5%Pd-1%Sn/GPGO e 5%Pd-1%Sn/CAPGGO\_1 apresentaram melhora em sua performance obtendo conversão de 32,2% e 11,1% do nitrato, com a atividade catalítica de 2,29 e  $0,6 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente.

Observou-se que o alto valor de pH das soluções não ajudou o processo de conversão do nitrato, pois essa diminuição na atividade ocorre devido ao fato de a superfície do catalisador, à medida que o pH aumenta, a superfície do metal passa a ter carga negativa por adsorver quantidades maiores de espécies  $\text{OH}^-$ , que acabam bloqueando os sítios ativos do material e impedindo a adsorção dos íons  $\text{NO}_3^-$ . É necessário, portanto, que o pH permita que a superfície do catalisador suportado encontre-se positivamente carregada a fim de facilitar a adsorção pelo fenômeno de atração eletrostática das espécies nitrogenadas e a conseqüente redução destas.

Posterior a impregnação do cobre nos mesmos catalisadores monometálicos (5%Pd/CAPGGO\_1 e 5%Pd/GPGO) obteve-se os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO. Os resultados da conversão de nitrato e nitrito foram satisfatórias se comparado aos resultados anteriores. Os catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGO\_1 e 5%Pd-

1%Cu/GPGO apresentaram conversão de nitrato 50,9% e 33,4% e de nitrito ambos com 100% respectivamente.

O valor do pH da solução contendo o catalisador %Pd-1%Cr/CAPGGGO\_1 foi menor que o do catalisador 5%Pd-1%Cu/GPGO de 5,22 a 6,53. Em que de acordo com a literatura, quanto menor o valor do pH menor e a obstrução da superfície do catalisador com espécies OH- impedindo a adsorção dos íons  $\text{NO}_3^-$ .

A atividade dos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO a nitrato foram relativamente baixas, 4,0 e 2,40  $\text{mgNO}_3^- \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente.

Com o DRX foi possível verificar que o suporte CAPGGGO apresentou a segunda banda mais intensa e com formato simétrico, o que é um indicativo de grau de cristalinidade mais elevado. Isso pode ser explicado pelo fato de que a mesma passou por processo de grafitação, o que aumentou a quantidade de cristalitos na amostra.

O difratograma do suporte GPGO apresentou características da estrutura de óxido de grafite. O pico presente em  $10^\circ$  em  $2\Theta(^\circ)$  condiz com o pico do óxido de grafite de acordo com a literatura. Desta forma, pode-se concluir que a oxidação do grafite comercial foi eficiente para a formação do óxido de grafite.

Quanto as propriedade texturas os catalisadores apresentaram diferenças em relação à área de superficial de BET, o catalisador 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 apresentou isoterma de adsorção do tipo IV, características de materiais sólidos porosos e mesoporosos e o catalisador 5%Pd-1%Cu/GPGO apresentou isoterma de adsorção do tipo II característico características de sistemas não porosos ou macroporosos. O uso de diferentes suportes influenciou no tamanho dos poros, promovendo a formação de partículas menores e maiores. A diminuição no tamanho das partículas corrobora com os processos de transferência de carga e contribui para o retardamento dos processos de recombinação.

A atividade fotocatalítica do catalisador 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 foi expressivamente melhorada com a incorporação de cobre em sua superfície, sendo que a amostra modificada com 1,0% de cobre apresentou o melhor desempenho fotocatalítico na conversão de nitrato.

Quanto a caracterização elementar realizada nos catalisadores 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO\_1 e 5%Pd-1%Cu/GPGO, pode-se observar que os resultados das análises, por espectrofotometria de absorção atômica, de teor dos metais nas amostras sintetizadas mostram a eficiência do



procedimento de impregnação, uma vez que as quantidades dos metais foram próximas às estimadas teoricamente 1 e 5%, conforme Anexo B.

Os resultados obtidos na presente Tese de mestrado permitem concluir que foram obtidos catalisadores com modificações superficiais com eficiência fotocatalítica potencializada para aplicação em tratamentos para remoção de nitrato e nitrito em águas subterrâneas, águas residuais e águas tratadas, no entanto, à necessidade de se testar vários outros metais para encontrar equilíbrio ideal entre a remoção de nitrato e não geração de amônia.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, J. M. **DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NITRATO**. Fortaleza, 2016. Dissertação (Mestrado em Química de conversão Físico-Química) - Mestrado em Química da Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.TT
- ANDERSON, J. A. **Simultaneous photocatalytic degradation of nitrate and oxalic acid over gold promoted titânia**. *Catalysis today*, v. 181, p. 171-176, 2012.
- BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. **Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions**. *Catalysis Today*, 124, 2007, 133-148.
- BARRABÉS, N.; SÁ, J. **Catalytic nitrate removal from water, past, presente and futuro perspectives**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 1-5, 2011.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BALUCH, AS.; WILSON, B.; MILER, JC. **Patenting graphee: Perspectiva 2005**, v.19 p.115-121. **Opportunities and challenges**. *Nanotechnol. Law & Business*, 15 – Portais: 2008.
- BAIRD, N. C. **Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater and from the Chemistry in Airborne Water Droplets**. *Journal of Chemical Education*. v.74, p. 817-819, 19997.
- BATALHA, B.H.L. & PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo, CETESB, 1993.
- BARBOSA, C.F. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema Seropédica-RJ [dissertação]**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas; 2005.
- BARBOSA, D.P. **Reduction des especes nitates dans l'eau sur catalyseurs bimetallics a base de palladium**. 2011. 191 p. Tese (Doutorado em Química) – Université de Poitiers. Poitiers, França, 2011.
- 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**. *Jornal of Molecular*. *Applied Catalysis A:Chemical*, v. 366, p. 294-302, 2013.
- BARRABÉS, N.; SÁ, J. **Catalytic nitrate removal from water, past, presente and future perspectives**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.104, p.1-5, 2011.
- BAOHUA, L.I.; XIANGLIANG, P.N.; ZHANG, D.; Lee, D.J.; MISNED, A.L.; MORTUZA, M. G. **Anaerobic nitrate reduction with oxidation of Fe(II) by Citrobacter Freundii strain**

**PXL1 – a potential candidate for simultaneous removal of As and nitrate from groundwater.** Ecological Engineering, v. 77, p. 196-201, 2015.

BIGUELINI, C. P; GUMY, M. P. **Saúde ambiental: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná.** Revista Faz Ciência, v. 14, n. 20, p. 153-175, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004: **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Brasília: Diário Oficial da União, 26 de março 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017 anexo XX: **O Anexo XX dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Brasília: Diário Oficial da União, de 28 de setembro de 2017.

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 <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/vocabulario.pdf>> Acesso em 19 nov. 2018.

BUROW, K.R.; NOLAN, B.T.; RUPERT, M.G.; DUBROVSKY, N. M. **Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003.** Environmental Science Technology, v. 44, p. 4988-4997, 2010.

BUTTIGLIERI, Gianluigi; MALPEI, Francesca. **Denitrification of drinking water sources by advanced biological treatment using a membrane bioreactor.** Desalination, v. 178, p. 211-218, 2005.

CAMPOS, T.S.; ROHLFS, D.B; **Avaliação dos valores de nitrato em águas subterrâneas sua correlação ação com atividades antrópicas no município de Águas Lindas de Goiás.** Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) – Programa de Pós Graduação em Biociências Forenses, Pontifca Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2010. Disponível< <http://www.cpgls.ucg.br/ArquivosUpload/1/File/V%20MOSTRA%20DE%20PRODUTO%20CI%20ENTIFICA/SAUDE/86.pdf>> Acesso em 28 jun. 2019.

**Centro de tecnologia mineral.** Disponível <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-176-00.pdf>> Acesso em 19 nov. 2018.

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

CHANG, R. **Química Geral- Conceitos essenciais.** Porto Alegre, 2006, p. 393.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J. **Graphene-based materials in electrochemistry**. Chemical Society Reviews, 39, 3157-3180, 2010.

CORCORAN, E.; NEKKEMANN, 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](http://www.unep.org/pdf/SickWater_screen.pdf).

CHINTHAGINJALA, J.K.; LEFFERTS, L. **Support effect on selectivity of nitrite reduction in water**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 101, n. 1-2, p. 144–149, 2010.

CHOI, E.; PARK, K.; et al. **Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic nitrate reduction in aqueous media**. Journal of Environmental Sciences, v. 25, n. 8, p. 1696–1702, 2013.

**Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7394](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7394)> Acesso em 19 nov. 2018.

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. 299, 2007.

EPRON, F.; GAUTHARD, F.; PINEDA, C.; BARBIER, J. **Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Aqueous Solution**. Journal of catalysis. V. 198, p. 309-318, 2001.

ENSIE, B.; SAMAD, S. **Removal of nitrate from drinking water using nano SiO<sub>2</sub>– FeOOH– Fe core–shell**. Desalination v. 347, p.1–9, 2014.

FERNANDES, I.L. **Redução fotocatalítica de nitrato e nitrito em água com característica potável**. Anápolis/GO – Brasil. Goiás, 2013. Tese de Mestrado (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás - UEG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.

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.

FIM, F.C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. 2012, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – UFRGS, Porto Alegre.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena**. Surface Science Reports 2008, 63, 515.

FONSECA, A.L. **Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com Nitrato do Aquíferos Dunas-Barreiras**, Natal/RN – Brasil. Natal, 2008. 129 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

GAUTHARD, F.; EPRON, F.; et al. **Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water : effect of copper , silver , or gold addition**. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 182–191, 2003.

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*. 2004, 90, 331.

Gascho, J. L.; Costa, S. S. F.; Hoepfner, J. C.; Pezzin, S. H. **ESTUDO DE FILME DE GRAFENO/ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO POR REDUÇÃO QUÍMICA PARCIAL DO ÓXIDO DE GRAFITE**. Cuiabá, MT, 2014. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UDESC –Joinville.

GEIM, A.K.; **Graphene: Status and Prospects**. *Science*, v. 234, p.1530, 2009.

GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. de; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. de. **Nutrientes vegetais no meio ambiente: ciclos bigeoquímicos, fertilizantes e corretivos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 50 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 18).

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

HUMMERS Jr W.S, Offeman RE. **Preparation of graphitic oxide**. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80:1339.

HUANG, Y.H.; ZHANG, T.C. **Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder**. *Water Research*, v. 38, n. 11, p. 2631–2642, 2004.

WOAN, K.; PYRGIOTAKIS, C.; SIGMUND, W. **Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO<sub>2</sub> composites**. *Adv. Mater.* v.21, p.1-7, 2000.

KORATKAR, A.K. **Graphene in Composite Materials, Sythesis, Characterization and Applications**. Lancaster, 2013, p. 2.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. **Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents a review**. *Journal of Environmental Management*, v.131, p. 363-74, 2013.

LEE, J. H. et al. **Effect of aminated mesoporous bioactive glass nanoparticles on the differentiation of dental pulp stem cells**. *PLoS ONE*, v. 11, n. 3, p. 1–23, 2016.

MATO, A. P. **Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobinemia infantil.** São Paulo, 1996. [Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Saneamento Ambiental, Universidade Mackenzie].

MELO, N.; SANTOS, R. R.; Gomes, F.K.; LEITE, R.H.L.; NÓBREGA, G.A.S.; RIOS, R. B. **Nitrate removal from water using cashew bagasse chemically modified.** Revista Verde, Mossoró, v. 8, n.4, p. 08-16, out./dez. 2013.

MELO, J. G.; VASCONCELOS, M B.; ALVES, R. S.; SOARES, N. C. **Problemas de manejo de águas subterrâneas em ambientes urbanos: o caso do Município de Natal, RN.** In: **XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 12, 2011, Maceió-Al. Anais... Maceio: Centro Cultural e de Exposições Ruth Cardoso, 2011.

**Ministério de Minas e Energia.** Disponível <[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P28\\_RT41\\_Perfil\\_da\\_Grafito.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT41_Perfil_da_Grafito.pdf)> Acesso em 19 nov. 2018.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. **Solar Fenton and Solar TiO<sub>2</sub> Catalytic Treatment of Ofloxacin in Secondary Treated Effluents: Evaluation of Operational and Kinetic Parameters.** *Water Research*, 44, 18, **2010**, 5450-5462.

MORGHI, M.; ABIDAR, F; SOUDANI, A.; ZERBET, M; CHIBAN, M.; KABLI, H; SINAN, F. **Removal of nitrate ions from aqueous solution using chitin as natural adsorbent.** *International Journal of Research in Environmental Studies*, v. 2, p. 8- 20, 2015.

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

NETO, V. P. **Avaliação da qualidade da água de represas destinadas ao abastecimento do rebanho na Embrapa pecuária sudeste.** 2006. 40p. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Centro de recursos hídricos e ecologia aplicada, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.

NG, Y.H.; LIGHTCAP, I.V.; GOODWIN, K.; MATSUMURA, M.; KAMAT, P.V. **To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of TiO<sub>2</sub> nanostructured films?** *Journal of Physical Chemistry Letters*. V.1, p. 2222-2227, 2010.

O'CONNELL, M.J. **Carbon Nanotubes, properties and applications.** Boca Raton, 2006, p. 3.

OLIVEIRA, J. S., MAZUTTI, M. A., DRUMM F.C., et al., **“Preparação do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton”**, *Cerâmica*, v.62, pp.281-287, 2016.

PATIL, I. D.; HUSAIN, M.; RAHANE, V. R. **Ground water nitrate removal by using ‘Chitosan’ as an adsorbent.** *International Journal of Modern Engineering Research*, v. 3, p. 346-349, 2013.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. **Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Environmental Applications.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 2013, 1–20.

PEREIRA, S., **Grafite: Produção x Demanda.** 12º Congresso Brasileiro de Mineração, Belo Horizonte, Brasil, 2007.

PIDWIRNY, M. **Fundamentals of physical geography: the nitrogen cycle.** 2nd.ed. University of British Columbia Okanagan. 2006. Disponível <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/eco/002826/02826-12.pdf>> Acesso em 19 nov. 2018.

PRÜSSE, U.; HÄHNLEIN, M.; et al. **Improving the catalytic nitrate reduction.** *Catalysis Today*, v. 55, n. 1-2, p. 79–90, 2000.

PRÜSSE, U.; VORLOP, K.D. **Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase Nitrate reduction.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 173, n. 1-2, p. 313–328, 2001.  
PRUSSE, U.; VORLOP, K.D. **Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 173, p. 313-328, 2011.

QUEIROZ, E.T. **Diagnóstico de águas minerais e potáveis de mesa do Brasil.** In: Anais...Congresso Brasileiro De Águas Subterrâneas, 13, Cuiabá, 2004. Cuiabá: ABAS, 2004.

RANJIT, K.T.; VISWANATHAN, B. **Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO<sub>2</sub> catalysts.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 107, n. 1-3, p. 215–220, 1997.

RESENDE, Á. V. **Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato.** Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 29p. (Embrapa Cerrados. Documentos, 57).

SÁ, J.; BERGER, T.; FÖTTINGER, K.; RISS, A. ANDERSON, J. A.; VINEK, H. **CAN TiO<sub>2</sub> promote the reduction of nitrates in water?.** *Journal of Catalysis* 2005, 234, 282.

SÁ, J.; AGÜERA, C.A.; et al. **Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO<sub>2</sub>.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, n. 3-4, p. 192–200, 2009.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações.** Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

Shand, M.; Anderson, J. A. **Aqueous phase photocatalytic nitrate destruction using titania based materials: routes to enhanced performance and prospects for visible light activation.** *Catalysis Science & Technology* 2013, 3, 879

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.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. **Produção, propriedades e potencial do grafeno**. Carbon. 2010, 48: 21272150.

SOUZA, L. B.; DE OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P. **Redução Fotocatalítica de Nitrato Utilizando Catalisadores Mono e Bimetálicos Suportados em Nanofios de Dióxido de Titânio e Dióxido de Titânio Dopado com Nitrogênio e Carbono**. Revista Virtual de Química, 2018.

SOUSA, A. F. **Identificação, caracterização e estudo do crescimento e da capacidade de desnitrificação de uma bactéria marinha isolada de um filtro biológico**. Porto, 2004. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) – Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Zoologia e Antropologia Faculdade.

Souza, De T. **OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE GRAFITE**. Florianópolis, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

SHRIMALI, M.; SINGH K. P. **New methods of nitrate removal from water**. Environmental Pollution, v. 112, p. 351- 359, 2001.

TORRES, R. M. **Remoção biológica de nitrato em água de abastecimento humano utilizando o endocarpo de coco como fonte de carbono**. Natal, 2011. 42 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia Programa de Pós Graduação em Engenharia Sanitária.

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 <[http://whqlibdoc.who.int/publications/2017/9789241546768\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2017/9789241546768_eng.pdf)> Acesso em 19 nov. 2018.

WICK, K; HEUMESSER, C; SCHMID, E. **Groundwater nitrate contamination: factors and indicators**. Journal of Environmental Management, v. 111, p. 178-186, 2012.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Genebra: WHO Press, 2011. 564p. Disponível <[http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151\\_eng.pdf](http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf)> Acesso em 19 nov. 2018.

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

ZHANG, X-Y.; LI, H-P.; CUI, X-L.; LIN, Y. **Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting**. Journal of Materials Chemistry. 2010;20:2801-2806.



ZHANG, F.; JIN, R.; et al. **High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in Nitrate reduction on Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst with fine silver clusters.** *Journal of Catalysis*, v. 232, n. 2, p. 424–431, 2005.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. (1998). **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>.** *Química Nova*, v.21, n.3, p. 319-25.

ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAI-ZHI, F.; ZONG, H. **Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Supported TiO<sub>2</sub> + UV in Aqueous Solution.** *Chemosphere*, 41, 2000, 303-3.

**ANEXO A – PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017.**

**ANEXO 10 DO ANEXO XX**  
TABELA DE PADRÃO ORGANOLÉPTICO DE POTABILIDADE (Origem: PRT MS/GM  
2914/2011, Anexo 10)

| Parâmetro                  | CAS        | Unidade     | VMP(¹) |
|----------------------------|------------|-------------|--------|
| Alumínio                   | 7429-90-5  | mg/L        | 0,2    |
| Amônia (como NH3)          | 7664-41-7  | mg/L        | 1,5    |
| Cloreto                    | 16887-00-6 | mg/L        | 250    |
| Cor Aparente (²)           |            | uH          | 15     |
| 1,2 diclorobenzeno         | 95-50-1    | mg/L        | 0,01   |
| 1,4 diclorobenzeno         | 106-46-7   | mg/L        | 0,03   |
| Dureza total               |            | mg/L        | 500    |
| Etilbenzeno                | 100-41-4   | mg/L        | 0,2    |
| Ferro                      | 7439-89-6  | mg/L        | 0,3    |
| Gosto e odor (³)           |            | Intensidade | 6      |
| Manganês                   | 7439-96-5  | mg/L        | 0,1    |
| Monoclorobenzeno           | 108-90-7   | mg/L        | 0,12   |
| Sódio                      | 7440-23-5  | mg/L        | 200    |
| Sólidos dissolvidos totais |            | mg/L        | 1000   |
| Sulfato                    | 14808-79-8 | mg/L        | 250    |
| Sulfeto de hidrogênio      | 7783-06-4  | mg/L        | 0,1    |
| Surfactantes (como LAS)    |            | mg/L        | 0,5    |
| Tolueno                    | 108-88-3   | mg/L        | 0,17   |
| Turbidez (4)               |            | uT          | 5      |
| Zinco                      | 7440-66-6  | mg/L        | 5      |
| Xilenos                    | 1330-20-7  | mg/L        | 0,3    |

## ANEXO B - RELATÓRIO DE ANÁLISES 118/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

| Identificação Conta  |   |
|--|---|
| <b>Cliente:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>CNPJ/CPF:</b> ----                     |
| <b>Contato:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>Telefone:</b> ----                     |
| <b>Endereço:</b> Estrada São João, Chácara 215, Parque Maracanã - Goiânia - Goiás - Brasil |   |
| <b>Nº Amostra: 118-1/2020.0 - 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1</b>                                      |   |
| <b>Tipo de Amostra:</b> Material de estudo   |   |
| <b>Data Coleta:</b> 25/01/2020 14:34   | <b>Data Recebimento:</b> 25/01/2020 14:34 |

### Resultados Analíticos

| Laboratório de Espectrometria |                 |            |        |            |              |
|-------------------------------|-----------------|------------|--------|------------|--------------|
| Análise                       | Resultado       | Legislação | LQ     | Referência | Data Análise |
| Alumínio Total                | 1.283,1 mg/kg   | -          | 0,04   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Antimônio Total               | < 0,2 mg/kg     | -          | 0,2    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Arsênio Total                 | < 0,01 mg/kg    | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Bário Total                   | < 0,05 mg/kg    | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Boro Total                    | < 0,6 mg/kg     | -          | 0,6    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cádmio Total                  | 0,298 mg/kg     | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Chumbo Total                  | 0,105 mg/kg     | -          | 0,008  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobalto Total                 | 0,18 mg/kg      | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobre Total                   | 11.093,31 mg/kg | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cromo Total                   | 0,33 mg/kg      | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Ferro Total                   | 656,893 mg/kg   | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Manganês Total                | 8.677,400 mg/kg | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Mercúrio Total                | < 0,0010 mg/kg  | -          | 0,0010 | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Molibdênio Total              | < 0,1 mg/kg     | -          | 0,1    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Níquel Total                  | < 0,09 mg/kg    | -          | 0,09   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Nióbio Total                  | < 0,5 mg/kg     | -          | 0,5    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Prata Total                   | 2. 569,86 mg/kg | -          | 0,04   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Selênio Total                 | < 0,01 mg/kg    | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Vanádio Total                 | < 0,07mg/kg     | -          | 0,07   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Zinco Total                   | 678,89 mg/kg    | -          | 0,07   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Sódio Total                   | 9.2490,65 mg/kg | -          | 0,6    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Berílio Total                 | < 0,05 mg/kg    | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |

|                  |                 |   |      |          |            |
|------------------|-----------------|---|------|----------|------------|
| Cálcio Total     | 4.347,22 mg/kg  | - | 0,8  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Lítio Total      | < 0,04 mg/kg    | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Magnésio Total   | 1.645,21 mg/kg  | - | 0,05 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Paládio Total    | 55.357,18 mg/kg | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Potássio Total   | 2.176,10 mg/kg  | - | 0,4  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Silício Total    | 134,19 mg/kg    | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estrôncio Total  | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tálio total      | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Titânio Total    | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Urânio Total     | < 0,8 mg/kg     | - | 0,8  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tungstênio Total | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estanho Total    | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tório Total      | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Enxofre Total    | < 1,0 mg/kg     | - | 1,0  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Fósforo Total    | 2.320,11 mg/kg  | - | 0,4  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Gálio Total      | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Índio Total      | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |

#### Especificações

**CONAMA 420 - Água Subterrânea:** CONAMA 420/2009 - ÁGUA SUBTERRÂNEA: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

#### Interpretações

Os pareceres, interpretações e opiniões expressos não fazem parte do escopo do sistema de qualidade deste laboratório com base na norma NBR ISO/IEC 17025.

**Conclusão dos Ensaios:** ---

## Relatório de Análises 118/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

#### Notas

##### Legenda

**SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition, 2017

**LQ:** Limite de quantificação do método utilizado (expresso na mesma unidade de medida reportada nos resultados, que, por sua vez, está relacionada ao método em questão)

**USP:** United States Pharmacopeia, USP 43 NF 38 de 2019

**RT:** Em Relatório Técnico

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3). \*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução..

- Os resultados apresentados referem-se tão somente às características próprias das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- A contestação dos resultados dos ensaios deverá ser formalizada no prazo de 15 dias após a emissão do relatório de ensaio.
- Amostragem realizada pela pelo cliente.



**Stephania S. M. Honorato**  
Bióloga  
CRBio: 087700/04D



**Diogo Coelho Crispim**  
Eng. Químico  
CRQ: 12300516

(62) 3218-2022 | (62) 3218-1010

Rua 91, nº 771 - Setor Sul  
Goiânia - Goiás - CEP 74083-150

## ANEXO C - RELATÓRIO DE ANÁLISES 119/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

| Identificação Conta  |   |
|--|---|
| <b>Cliente:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>CNPJ/CPF:</b> -----                    |
| <b>Contato:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>Telefone:</b> ----                     |
| <b>Endereço:</b> Estrada São João, Chácara 215, Parque Maracanã - Goiânia - Goiás - Brasil |   |
| <b>Nº Amostra: 118-1/2020.0 - 5%Pd-1%Cu/GPGO</b>   |   |
| <b>Tipo de Amostra:</b> Material de estudo   |   |
| <b>Data Coleta:</b> 25/01/2020 14:34   | <b>Data Recebimento:</b> 25/01/2020 14:34 |

### Resultados Analíticos

| Laboratório de Espectrometria |                 |            |        |            |              |
|-------------------------------|-----------------|------------|--------|------------|--------------|
| Análise                       | Resultado       | Legislação | LQ     | Referência | Data Análise |
| Alumínio Total                | 1.324,11 mg/kg  | -          | 0,04   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Antimônio Total               | < 0,2 mg/kg     | -          | 0,2    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Arsênio Total                 | < 0,01 mg/kg    | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Bário Total                   | < 0,05 mg/kg    | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Boro Total                    | < 0,6 mg/kg     | -          | 0,6    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cádmio Total                  | 0,413mg/kg      | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Chumbo Total                  | 0,137 mg/kg     | -          | 0,008  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobalto Total                 | 0,32 mg/kg      | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobre Total                   | 10.041,47 mg/kg | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cromo Total                   | < 0,05 mg/kg    | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Ferro Total                   | 1.138,14 mg/kg  | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Manganês Total                | 7.318,45 mg/kg  | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Mercurio Total                | < 0,0010 mg/kg  | -          | 0,0010 | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Molibdênio Total              | < 0,1 mg/kg     | -          | 0,1    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Níquel Total                  | < 0,09 mg/kg    | -          | 0,09   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Nióbio Total                  | < 0,5 mg/kg     | -          | 0,5    | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Prata Total                   | 2.572,25 mg/kg  | -          | 0,04   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Selênio Total                 | < 0,01 mg/kg    | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Vanádio Total                 | < 0,07mg/kg     | -          | 0,07   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Zinco Total                   | 614,99 mg/kg    | -          | 0,07   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Sódio Total                   | 8.353,18 mg/kg  | -          | 0,6    | SM 3120B   | 25/01/2020   |

|                  |                 |   |      |          |            |
|------------------|-----------------|---|------|----------|------------|
| Berílio Total    | < 0,05 mg/kg    | - | 0,05 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Cálcio Total     | 2.679,55 mg/kg  | - | 0,8  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Lítio Total      | < 0,04 mg/kg    | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Magnésio Total   | 2.782,61 mg/kg  | - | 0,05 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Paládio Total    | 50.993,45 mg/kg | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Potássio Total   | 1.247,22 mg/kg  | - | 0,4  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Silício Total    | 172,31 mg/kg    | - | 0,04 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estrôncio Total  | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tálio total      | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Titânio Total    | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Urânio Total     | < 0,8 mg/kg     | - | 0,8  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tungstênio Total | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estanho Total    | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tório Total      | < 0,2 mg/kg     | - | 0,2  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Enxofre Total    | < 1,0 mg/kg     | - | 1,0  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Fósforo Total    | 2.978,19 mg/kg  | - | 0,4  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Gálio Total      | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Índio Total      | < 0,1 mg/kg     | - | 0,1  | SM 3120B | 25/01/2020 |

#### Especificações

**CONAMA 420 - Água Subterrânea:** CONAMA 420/2009 - ÁGUA SUBTERRÂNEA: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

#### Interpretações

Os pareceres, interpretações e opiniões expressos não fazem parte do escopo do sistema de qualidade deste laboratório com base na norma NBR ISO/IEC 17025.

**Conclusão dos Ensaios:** ---

## Relatório de Análises 119/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

#### Notas

##### Legenda

**SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition, 2017


**LQ:** Limite de quantificação do método utilizado (expresso na mesma unidade de medida reportada nos resultados, que, por sua vez, está relacionada ao método em questão)

**USP:** United States Pharmacopeia, USP 43 NF 38 de 2019

**RT:** Em Relatório Técnico

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3). \*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução..

- Os resultados apresentados referem-se tão somente às características próprias das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- A contestação dos resultados dos ensaios deverá ser formalizada no prazo de 15 dias após a emissão do relatório de ensaio.
- Amostragem realizada pela pelo cliente.



**Stephania S. M. Honorato**  
Bióloga  
CRBio: 087700/04D



**Diogo Coelho Crispim**  
Eng. Químico  
CRQ: 12300516

(62) 3218-2022 | (62) 3218-1010  
Rua 91, nº 771 - Setor Sul  
Goiânia - Goiás - CEP 74083-150

## ANEXO D - RELATÓRIO DE ANÁLISES 120/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

| Identificação Conta  |   |
|--|---|
| <b>Cliente:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>CNPJ/CPF:</b> -----                    |
| <b>Contato:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>Telefone:</b> ----                     |
| <b>Endereço:</b> Estrada São João, Chácara 215, Parque Maracanã - Goiânia - Goiás - Brasil |   |
| Nº Amostra: 118-1/2020.0 - 5%Pd-1%Cu/GPGO  |   |
| <b>Tipo de Amostra:</b> Material de estudo   |   |
| <b>Data Coleta:</b> 25/01/2020 14:34   | <b>Data Recebimento:</b> 25/01/2020 14:34 |

### Resultados Analíticos

| Laboratório de Espectrometria |               |            |        |            |              |
|-------------------------------|---------------|------------|--------|------------|--------------|
| Análise                       | Resultado     | Legislação | LQ     | Referência | Data Análise |
| Alumínio Total                | 0,033 mg/L    | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Antimônio Total               | < 0,02 mg/L   | -          | 0,02   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Arsênio Total                 | < 0,001 mg/L  | -          | 0,001  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Bário Total                   | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Boro Total                    | < 0,06 mg/L   | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cádmio Total                  | < 0,004 mg/L  | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Chumbo Total                  | < 0,008 mg/L  | -          | 0,008  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobalto Total                 | < 0,006 mg/L  | -          | 0,006  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobre Total                   | 0,998 mg/L    | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cromo Total                   | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Ferro Total                   | 0,121 mg/L    | -          | 0,006  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Manganês Total                | 11,28 mg/L    | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Mercúrio Total                | < 0,0001 mg/L | -          | 0,0001 | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Molibdênio Total              | < 0,01 mg/L   | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Níquel Total                  | < 0,009 mg/L  | -          | 0,009  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Nióbio Total                  | < 0,05 mg/L   | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Prata Total                   | 0,035 mg/L    | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Selênio Total                 | < 0,001 mg/L  | -          | 0,001  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Vanádio Total                 | < 0,007mg/L   | -          | 0,007  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Zinco Total                   | 0,016 mg/L    | -          | 0,007  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Sódio Total                   | 23,71 mg/L    | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Berílio Total                 | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |

|                  |              |   |       |          |            |
|------------------|--------------|---|-------|----------|------------|
| Cálcio Total     | 7,33 mg/L    | - | 0,08  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Lítio Total      | < 0,004 mg/L | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Magnésio Total   | 1,684 mg/L   | - | 0,005 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Paládio Total    | 0,732 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Potássio Total   | 26,11 mg/L   | - | 0,04  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Silício Total    | 0,012 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estrôncio Total  | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tálio total      | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Titânio Total    | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Urânio Total     | < 0,08 mg/L  | - | 0,08  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tungstênio Total | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estanho Total    | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tório Total      | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Enxofre Total    | < 0,1 mg/L   | - | 0,1   | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Fósforo Total    | 0,257 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Gálio Total      | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Índio Total      | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |

#### Especificações

**CONAMA 420 - Água Subterrânea:** CONAMA 420/2009 - ÁGUA SUBTERRÂNEA: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

#### Interpretações

Os pareceres, interpretações e opiniões expressos não fazem parte do escopo do sistema de qualidade deste laboratório com base na norma NBR ISO/IEC 17025.

Conclusão dos Ensaios: ---

## Relatório de Análises 120/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

#### Notas

##### Legenda

**SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition, 2017

**LQ:** Limite de quantificação do método utilizado (expresso na mesma unidade de medida reportada nos resultados, que, por sua vez, está relacionada ao método em questão)

**USP:** United States Pharmacopeia, USP 43 NF 38 de 2019

**RT:** Em Relatório Técnico

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde

(Tabela 3). \*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução..

- Os resultados apresentados referem-se tão somente às características próprias das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- A contestação dos resultados dos ensaios deverá ser formalizada no prazo de 15 dias após a emissão do relatório de ensaio.
- Amostragem realizada pela pelo cliente.



**Stephania S. M. Honorato**  
Bióloga  
CRBio: 087700/04D



**Diogo Coelho Crispim**  
Eng. Químico  
CRQ: 12300516

**Chave de Validação:**

(62) 3218-2022 | (62) 3218-1010

Rua 91, nº 771 - Setor Sul

Goiânia - Goiás - CEP 74083-150



## ANEXO E - RELATÓRIO DE ANÁLISES 121/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

| Identificação Conta  |   |
|--|---|
| <b>Cliente:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>CNPJ/CPF:</b> -----                    |
| <b>Contato:</b> Paula Regina Barbosa Ramos Lessa   | <b>Telefone:</b> ----                     |
| <b>Endereço:</b> Estrada São João, Chácara 215, Parque Maracanã - Goiânia - Goiás - Brasil |   |
| <b>Nº Amostra: 118-1/2020.0 - 5%Pd-1%Cu/CAPGGGO_1</b>                                      |   |
| <b>Tipo de Amostra:</b> Material de estudo   |   |
| <b>Data Coleta:</b> 25/01/2020 14:34   | <b>Data Recebimento:</b> 25/01/2020 14:34 |

### Resultados Analíticos

| Laboratório de Espectrometria |               |            |        |            |              |
|-------------------------------|---------------|------------|--------|------------|--------------|
| Análise                       | Resultado     | Legislação | LQ     | Referência | Data Análise |
| Alumínio Total                | 0,028 mg/L    | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Antimônio Total               | < 0,02 mg/L   | -          | 0,02   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Arsênio Total                 | < 0,001 mg/L  | -          | 0,001  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Bário Total                   | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Boro Total                    | < 0,06 mg/L   | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cádmio Total                  | < 0,004 mg/L  | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Chumbo Total                  | < 0,008 mg/L  | -          | 0,008  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobalto Total                 | < 0,006 mg/L  | -          | 0,006  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cobre Total                   | 0,754 mg/L    | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Cromo Total                   | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Ferro Total                   | 0,206 mg/L    | -          | 0,006  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Manganês Total                | 10,861 mg/L   | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Mercúrio Total                | < 0,0001 mg/L | -          | 0,0001 | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Molibdênio Total              | < 0,01 mg/L   | -          | 0,01   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Níquel Total                  | < 0,009 mg/L  | -          | 0,009  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Nióbio Total                  | < 0,05 mg/L   | -          | 0,05   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Prata Total                   | 0,058 mg/L    | -          | 0,004  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Selênio Total                 | < 0,001 mg/L  | -          | 0,001  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Vanádio Total                 | < 0,007mg/L   | -          | 0,007  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Zinco Total                   | 0,022 mg/L    | -          | 0,007  | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Sódio Total                   | 25,82 mg/L    | -          | 0,06   | SM 3120B   | 25/01/2020   |
| Berílio Total                 | < 0,005 mg/L  | -          | 0,005  | SM 3120B   | 25/01/2020   |

|                  |              |   |       |          |            |
|------------------|--------------|---|-------|----------|------------|
| Cálcio Total     | 8,58 mg/L    | - | 0,08  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Lítio Total      | < 0,004 mg/L | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Magnésio Total   | 2,161 mg/L   | - | 0,005 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Paládio Total    | 0,882 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Potássio Total   | 21,47 mg/L   | - | 0,04  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Silício Total    | 0,019 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estrôncio Total  | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tálio total      | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Titânio Total    | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Urânio Total     | < 0,08 mg/L  | - | 0,08  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tungstênio Total | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Estanho Total    | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Tório Total      | < 0,02 mg/L  | - | 0,02  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Enxofre Total    | < 0,1 mg/L   | - | 0,1   | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Fósforo Total    | 0,307 mg/L   | - | 0,004 | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Gálio Total      | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |
| Índio Total      | < 0,01 mg/L  | - | 0,01  | SM 3120B | 25/01/2020 |

#### Especificações

**CONAMA 420 - Água Subterrânea:** CONAMA 420/2009 - ÁGUA SUBTERRÂNEA: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

#### Interpretações

Os pareceres, interpretações e opiniões expressos não fazem parte do escopo do sistema de qualidade deste laboratório com base na norma NBR ISO/IEC 17025.

Conclusão dos Ensaios: ---

## Relatório de Análises 121/2020.0.A

Proposta Comercial: PC2287/2019.2558

#### Notas

##### Legenda

**SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition, 2017

**LQ:** Limite de quantificação do método utilizado (expresso na mesma unidade de medida reportada nos resultados, que, por sua vez, está relacionada ao método em questão)

**USP:** United States Pharmacopeia, USP 43 NF 38 de 2019


**RT:** Em Relatório Técnico

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde

(Tabela 3). \*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução..

- Os resultados apresentados referem-se tão somente às características próprias das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- A contestação dos resultados dos ensaios deverá ser formalizada no prazo de 15 dias após a emissão do relatório de ensaio.
- Amostragem realizada pela pelo cliente.

  
Stephania S. M. Honorato  
Bióloga  
CRBio: 087700/04D

  
Diogo Coelho Crispim  
Eng. Químico  
CRQ: 12300516

Chave de Validação:

(62) 3218-2022 | (62) 3218-1010  
Rua 91, nº 771 - Setor Sul  
Goiânia - Goiás - CEP 74083-150