

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
IFG
CAMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**



Lincoln Bernardo de Souza

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO UTILIZANDO CATALISADORES
MONO E BIMETÁLICOS SUPOSTADOS EM NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
E DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO E CARBONO**

Goiânia, 2015

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
IFG
CAMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Lincoln Bernardo de Souza

**REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO UTILIZANDO CATALISADORES
MONO E BIMETÁLICOS SUPTADOS EM NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO
E DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO COM NITROGÊNIO E CARBONO**

Relatório de pesquisa apresentado à Coordenação do Programa de Mestrado.
Orientação: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira
Co-orientação: Prof. Dr. Danni Pereira Barbosa

Goiânia, 2015

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
IFG
CAMPUS GOIÂNIA
COORDENAÇÃO DO MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Lincoln Bernardo de Souza

**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**

Relatório de pesquisa apresentado à Coordenação do Programa de Mestrado.

Orientação: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Co-orientação: Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa

Doutor, Sérgio Botelho de Oliveira, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de
Goiás

Doutor, Leonardo Lopes da Costa, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de
Goiás

Doutor, Denilson Rabelo, Universidade Federal de Goiás

Aprovado em: ___/___/___

Obs.:

AGRADECIMENTOS

Parte deste trabalho de mestrado, devo a minha querida esposa, a qual sempre me apoiou, incentivou e encorajou nesta empreitada, me recebendo sempre de braços abertos após um final de semana trabalhando no laboratório e com quem compartilhei ótimos momentos durante este processo.

A meus pais e a meu irmão que também foram muito importantes para a execução desta pesquisa, dando força mesmo a distância.

Ao professor orientador Sérgio Botelho por sua conduta amigável, ética e respeitosa, digno de um educador nato, que me fez querer prosseguir na área de catálise mesmo depois de terminada esta etapa.

Ao professor Danni Barbosa e ao professor Ítalo Fernandes pelas orientações e ajuda na execução do experimento.

Ao químico e amigo Lucas Gaio pela disponibilidade em pedir para fazer algumas análises na UnB da pesquisa.

À Maria Margarida Machado e família pela assistência e ajuda aqui em Goiânia.

Ao Instituto Federal de Brasília, na figura do professor Sérgio Gomes, pela compreensão, respeito e cordialidade quando não pude estar presente em muitas atividades do IFB por causa da pesquisa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás pelo apoio financeiro da pesquisa.

A todos que de alguma forma foram solidários e me ajudaram na conquista deste objetivo.

RESUMO

O nitrato é um dos compostos mais comumente encontrado em cursos d'água devido à infinidade e diversidade de fontes existentes, sejam naturais ou antrópicas. Seu excesso pode levar a diversos prejuízos a saúde e ao meio ambiente, contudo formas baratas e eficientes de tratamento de águas contaminadas com nitrato ainda não são uma realidade. Uma das formas de remediação de aquíferos ou fontes de água contaminadas com nitrato ou nitrito, que pode agregar baixo custo e eficiência, é a utilização da fotocatalise, a qual usa radiação ultravioleta (UV) ou visível como fonte energética para a degradação de nitrato e também de nitrito. Focando nesta forma de tratamento, sintetizou-se novos fotocatalisadores para a redução de espécies nitrogenadas como o nitrato e o nitrito a nitrogênio molecular. Foram utilizados para suportar os catalisadores mono e bimetálicos dois materiais diferentes, nanofios (Nfios) de dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono (NCTiO_2). Os metais foram depositados na superfície dos suportes pelo método da impregnação. A prata (Ag) e o paládio (Pd) foram utilizados para produzir os catalisadores monometálicos, já os bimetálicos foram obtidos pela deposição do cobre (Cu) e do estanho (Sn) aos primeiros. Os testes fotocatalíticos foram realizados com solução de nitrato de potássio e de ácido fórmico (doador de elétrons) preparada em laboratório, sob fluxo de nitrogênio, com temperatura controlada, fazendo uso de uma fonte de radiação UV. Tanto o suporte Nfios como os catalisadores mono e bimetálicos nele suportados não obtiveram resultados comparáveis ao seu precursor (Degussa P25, 80% anatase, 20% rutilo), a impregnação metálica praticamente não melhorou a atividade fotocatalítica do material. O suporte NCTiO_2 se mostrou muito efetivo para a redução fotocatalítica de nitrato, com resultados similares ao de seu precursor. A deposição metálica de 5% de Pd e 2% de Sn em relação à massa total no NCTiO_2 levou a degradação completa do nitrato inicial três horas antes que o melhor resultado encontrado com o P25 (P25-Ag1%), e seletividade a N_2 de 97%, a maior dentre os catalisadores estudados. A influência da concentração do doador de elétrons da reação (ácido fórmico), da fonte de radiação e a importância da ativação do catalisador com H_2 antes do ensaio foram observadas. A capacidade de reconstituição dos sítios ativos redutores de nitrato e nitrito do catalisador também foi avaliada, o qual se manteve ativo e com alta seletividade a N_2 após ser reutilizado cinco vezes.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrato. Nitrito. Fotocatálise. Dióxido de titânio. Catalisadores bimetálicos.

ABSTRACT

Nitrate is one of the compounds most commonly found in waterways due to the infinity and diversity of sources, natural and anthropogenic. Its excess can lead to various damages to health and the environment, however cheap and efficient ways of nitrate contaminated water treatment are not yet a reality. A way of nitrate and/or nitrite contaminated aquifer or drinking water sources remediation, which can aggregate low cost and efficiency, is the use of photocatalysis, which uses radiation ultraviolet (UV) or visible as energy source for the degradation of nitrate and nitrite. Focusing on this form of treatment, new photocatalysts for the reduction nitrogen species such as nitrate and nitrite to molecular nitrogen were synthesized. Titanium dioxide nanowires (Nfios) and titanium dioxide doped with nitrogen and carbon (NCTiO₂) were used to support the mono- and bimetallic catalysts. The metals were deposited on the supports surface using the impregnation method. Silver (Ag) and palladium (Pd) were used to produce the monometallic catalysts. The bimetallics were obtained by deposition of copper (Cu) and tin (Sn) in the priors. The photocatalytic tests were performed with potassium nitrate and formic acid (electron donor) solution prepared in the laboratory, under nitrogen flow, controlled temperature, and using UV radiation source. Both Nwires support as mono- and bimetallic catalysts supported on it, did not obtain comparable results to its precursor (Degussa P25, 80% anatase, 20% rutile), the deposition of metals practically not improved the photocatalytic activity of the material. The support NCTiO₂ proved very effective in the nitrate photocatalytic reduction, with results similar to those of its precursor. The metal deposition 5% Pd and 2% Sn, relative to the total weight, in the support NCTiO₂ led the complete reduction of the initial nitrate three hours before the best result found with the P25, and 97% selectivity to N₂, the highest among the catalysts studied. The influence of the concentration of the reaction formic acid (electron donor), of the radiation source and the importance of activation of the catalyst with H₂ before the test were observed. The reconstitution ability of active sites reducing nitrate and nitrite catalyst was also evaluated, which remained active and with high selectivity to N₂ after being reused five times.

KEY-WORDS: Nitrate. Nitrite. Photocatalysis. Titanium dioxide. Bimetallic catalysts.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	8
DESENVOLVIMENTO	13
1. METODOLOGIA	13
1.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES DE TiO_2	13
1.1.1 SÍNTESE DE NANOFIOS DE TiO_2	13
1.1.2 SÍNTESE DE TiO_2 DOPADO COM NITROGÊNIO E CARBONO.....	14
1.2 DEPOSIÇÃO DE METAIS NOS SUPORTES	14
1.2.1 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS POR IMPREGNAÇÃO ...	14
1.2.2 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS POR IMPREGNAÇÃO SUCESSIVA.....	14
1.3 TESTES EXPERIMENTAIS DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO	15
1.4 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DE NITRATO, ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE AOS PRODUTOS DA REAÇÃO.	16
1.5 DETERMINAÇÃO DE NITRATO, NITRITO E AMÔNIO.	17
1.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.	17
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
2.1 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS SUPORTES. 18	
2.2 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS.....	21
2.3 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS.....	23
2.4 CATALISADOR $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$	29
2.4.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO DOADOR DE ELÉTRONS (ÁCIDO FÓRMICO)	29
2.4.2 EFEITO DA ATIVAÇÃO DO CATALISADOR E DA FONTE DE RADIAÇÃO	34
2.4.3 EFEITO DO REUSO DO CATALISADOR	35
CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41

INTRODUÇÃO

O nitrogênio está entre os elementos químicos mais importantes para o nascimento, desenvolvimento e manutenção da vida, a partir da incorporação deste elemento é que foi possível a origem das macromoléculas, ácido desoxirribonucleico (DNA) e ácido ribonucleico (RNA), responsáveis pela existência de vida, tal como ela é no planeta terra.

A sobrevivência dos seres vivos depende, sobretudo, de fontes disponíveis de nitrogênio, no caso dos humanos e dos demais seres heterotróficos a incorporação de compostos nitrogenados se dá pelo consumo de organismos autotróficos que conseguem incorporá-los em sua estrutura. Deste modo, as plantas, seres autotróficos, necessitam de compostos de nitrogênio para se desenvolverem, estes são encontrados por elas no solo como nitrato (NO_3^-), que é a forma que conseguem absorver. As demais formas de nitrogênio muito importante para o desenvolvimento das plantas são o nitrito (NO_2^-) e a amônia que podem ser oxidados produzindo o nitrato que necessitam.

A amônia é facilmente volatilizada em ambientes neutros e alcalinos, ela está presente nas águas e nos solos geralmente na forma do íon amônio (NH_4^+). O nitrito é pouco estável e pode ser considerado como um subproduto do processo de nitrificação do amônio e da desnitrificação do nitrato, principalmente encontrado em águas subterrâneas contaminadas com compostos nitrogenados de caráter anaeróbico e redutivo. A molécula de nitrato é a mais estável dos compostos nitrogenados inorgânicos na natureza, o nitrito e o amônio contidos nos solos e nas águas com a presença de oxigênio e/ou micro-organismos prontamente transformam-se em nitrato. Portanto, a maior parte dos casos de poluição hídrica e dos solos por espécies nitrogenadas se deve ao nitrato, causado pela excessiva fertilização e adubação de plantações, tratamentos ineficientes ou inexistentes de efluentes domésticos, rurais e industriais, disposição inadequada de resíduos sólidos (lixões), ou ainda pela poluição atmosférica proveniente do uso de combustíveis fósseis.

O excesso de compostos nitrogenados além de ser prejudicial à saúde humana tem considerável impacto ambiental, social e econômico, principalmente em meios hídricos lênticos e lacustres, podendo levar ao fenômeno conhecido como eutrofização que praticamente esgota a biodiversidade existente no local e pode proporcionar o aparecimento de algas e bactérias cianofíceas que produzem substâncias tóxicas aos seres humanos (RESENDE, 2002).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendou em seu último relatório sobre a qualidade das águas para o consumo humano seguro, os valores máximos permitidos (VMP)

de 11 mg N-NO₃⁻.L⁻¹ para o nitrato (como nitrogênio) ou 50 mg NO₃⁻.L⁻¹ e para o nitrito 0,9 mg N-NO₂⁻.L⁻¹ (como nitrogênio) ou 3 mg NO₂⁻.L⁻¹ (OMS, 2011).

A Legislação Nacional que regulamenta os VMP para o consumo humano de água é a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 de 2011 que praticamente segue o que preconiza a OMS, com valores um pouco mais restritivos, 10 mg N-NO₃⁻.L⁻¹ e 1 mg N-NO₂⁻.L⁻¹ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Considerando estes dois documentos que trazem valores norteadores para a estimativa da qualidade da água para o consumo humano, foram pesquisados estudos realizados no estado de Goiás para estimar a contaminação por compostos nitrogenados em escala local, que podem ser originada de setores bastante presente nesta região, como a agroindústria (frigoríficos, usinas de álcool, etc.), a agricultura e a criação de animais. Além do fato de ainda existirem neste Estado, como em todo o Brasil, grandes quantidades de fossas e tanques sépticos em moradias e em indústrias para a destinação de efluentes.

Destaca-se o trabalho de Barbosa e Araújo (2009) que analisando amostras de água bruta a montante de estações de tratamento de água (ETAs) em diversas cidades da mesorregião sul de Goiás, encontraram valores de nitrato acima daqueles considerados como seguro para o consumo humano pela OMS (11 mg N-NO₃⁻.L⁻¹) em Quirinópolis (307,8 mg N-NO₃⁻.L⁻¹) e Morrinhos (17 mg N-NO₃⁻.L⁻¹). Eles concluíram que esta poluição está relacionada a fontes antropogênicas, uma vez que as unidades geológicas desta região não apresentam nitrato ou compostos nítricos em sua composição química e por existirem instalações de lavouras, suinocultura e bovinocultura em confinamento às margens dos cursos d'água analisados.

Campos e Rohlfes (2010) analisaram poços de abastecimento público na cidade de Águas Lindas de Goiás entre 2009 e 2010 e encontraram contaminações por nitrato, sendo que níveis acima do recomendado pela OMS só foi verificado em uma amostra de poço, no entanto foram observadas várias amostras com patamares de nitrato próximo ao valor considerado como seguro para o consumo.

Carvalho e Siqueira (2011) entre 2004 e 2008 analisaram amostras de água do Rio Meia Ponte na região metropolitana de Goiânia e não encontraram valores acima daquele preconizado pela OMS em relação ao nitrato, porém para o nitrito e nitrogênio amoniacal (NH₄⁺) foram detectadas amostras com valores acima.

Estes trabalhos mostram que existe grande entrada de compostos de nitrogênio nas águas subterrâneas e superficiais do estado, estimativas e valores que podem ser ainda maiores hoje devido à falta de políticas públicas para impedir este tipo de poluição e a característi-

cas dos solos goianos que possuem permeabilidade alta a água que leva a cada momento mais e mais contaminante, principalmente para os aquíferos subterrâneos.

Barbalho e Campos (2010) relataram em seus estudos sobre a vulnerabilidade natural dos solos do estado de Goiás à contaminação por vinhaça utilizada na fertirrigação, que estes solos possuem de muito alta a moderada vulnerabilidade a contaminação, principalmente por nitratos que possuem alta solubilidade e capacidade de percolação e lixiviação no solo, o que faz desta técnica agrícola uma possível fonte de poluição de águas superficiais e subterrâneas.

Diante desse quadro de contaminação apresentado, faz-se necessário buscar alternativas para o tratamento de nitrato e nitrito em águas visando sua potabilidade, uma vez que muitas pessoas não só da zona rural, mas das cidades, usualmente as pequenas, se utilizam de águas brutas de aquíferos subterrâneos e de cursos d'água superficiais em seu consumo diário.

De acordo com Barrabés e Sá (2011), o nitrato é normalmente tratado por processos de osmose reversa, troca iônica e eletrodialise. Os quais somente removem o nitrato da água e o concentra em filtros ou membranas, levando a formação de salmouras e lodos que precisam posteriormente ser tratados. Há também o tratamento biológico que degrada o NO_3^- produzindo nitrogênio (N_2), porém este processo pode levar a produção de outros óxidos de nitrogênio e o seu manejo é mais complexo, uma vez que o pH, a temperatura e os nutrientes do meio devem ser controlados para que se tenha uma alta eficiência.

A catálise heterogênea é um dos caminhos para que se consiga a degradação de nitrato e nitrito a nitrogênio molecular com produção de baixas quantidades de subprodutos. Diversos estudos exploram a redução catalítica como uma forma de degradação de NO_3^- utilizando como redutor o hidrogênio (H_2), contudo a formação de quantidade considerável de amônio como subproduto é uma das desvantagens deste tipo de tratamento (BARBOSA et al., 2013; BARRABÉS & SÁ, 2011; EPRON et al., 2001; SÁ et al., 2005; SÁ & ANDERSON, 2008).

Nos últimos anos vêm se desenvolvendo a redução fotocatalítica como forma de degradação de nitrato com a finalidade de se obter baixa formação de subprodutos e diminuição de custos operacionais, uma vez que não há a necessidade de injeção de H_2 no sistema (GAO et al., 2004; SÁ et al., 2009; SHAND & ANDERSON, 2013; SOARES et al., 2014; YANG et al., 2013; ZHANG et al., 2005). Barrabés e Sá (2011) consideram que o tratamento fotocatalítico do nitrato é o sistema mais promissor para lidar com este problema, pois destrói o poluente com a produção de N_2 que é atóxico, utiliza somente a radiação solar como fonte energética, possui baixa complexidade operacional e possivelmente poderá ser aplicável em lugares isolados e remotos. Entretanto, o entrave no desenvolvimento desta técnica consiste na formação indesejada de amônia no processo, que também é um poluente da água e que pode ser

oxidado pelo meio formando novamente nitrato. Os melhores resultados descritos na literatura são obtidos utilizando pequenas moléculas de ácidos carboxílicos como redutores, o que melhora a operacionalização do processo se comparado à redução catalítica, pois a oxidação destes doadores de elétrons fornece à solução CO_2 e H_2 . O primeiro tampona o meio deixando-o em pH ácido, que desfavorece a formação de amônio, e o segundo auxilia no aumento da atividade do catalisador empregado. Além disso, como estes ácidos carboxílicos são comumente subprodutos de tratamentos oxidativos avançados de águas contaminadas com compostos orgânicos, a redução fotocatalítica pode ser empregada posteriormente para degradar nitratos e nitritos remanescentes (SHAND & ANDERSON, 2013). O ácido fórmico tem a função de agente redutor reagindo com as lacunas criadas (h^+) na banda de valência do suporte do catalisador devido a excitação eletrônica promovida pela radiação ultravioleta (UV) proveniente da lâmpada, ilustrado no esquema da figura 1. Já a redução do NO_3^- e do NO_2^- , que é formado ao longo da reação, ocorre na banda de condução, onde reagem com o excesso de elétrons localizados neste local.

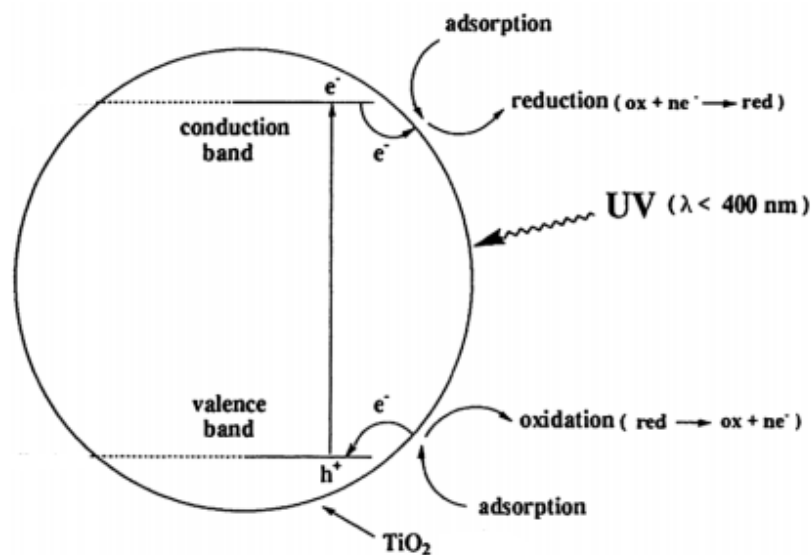


Figura 1. Esquema do processo fotocatalítico em catalisadores suportados com TiO_2 (SHAND & ANDERSON, 2013). Com adaptações.

A escolha do dióxido de titânio (TiO_2) como suporte de catalisadores mono e bimetálicos está relacionada a suas diversas características como: baixa suscetibilidade a envenenamento por CO_2 , propriedade em absorver luz UV, grande resistência térmica, química e biológica, baixa toxicidade ($\text{LD}_{50} < 10.000$ mg/kg peso corporal de ratos (*Opinion of the scienti-*

fic committee on comestic products and non-food products intended for consumers, 2000)), baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade à corrosão e facilidade na geração de elétrons e lacunas necessárias para o processo redox ocorrer .

Este trabalho consistiu na síntese de novos catalisadores mono e bimetálicos suportados em dois materiais diferentes à base de TiO_2 (nanofios e dopado com nitrogênio e carbono) e na realização de testes fotocatalíticos para a verificação do desempenho destes catalisadores quanto a degradação de nitrato em solução aquosa. Utilizou-se para a produção dos catalisadores monometálicos os metais prata (Ag) e paládio (Pd) e para os bimetálicos foram depositados os metais cobre (Cu) e estanho (Sn) nos catalisadores à base de Ag e Pd. Após a seleção do catalisador com os melhores resultados realizaram-se diversos testes para se observar a influência da concentração de ácido fórmico que é o doador de elétrons da reação, da fonte de radiação (UV-C e UV-A), da ativação e do reuso do catalisador em relação à atividade fotocatalítica e a seletividade dos produtos (nitrito, amônio e nitrogênio molecular).

DESENVOLVIMENTO

1. METODOLOGIA

A pesquisa tem como objetivo central desenvolver catalisadores mono e bimetálicos suportados em nanofios de dióxido de titânio e dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono para a redução fotocatalítica de nitrato obtendo alta seletividade a N_2 . Portanto, o trabalho tem aspecto quantitativo, pois se pretende quantificar a degradação destes poluentes da água, experimental e explicativo, tendo em vista que ele será desenvolvido por meio de testes experimentais e caracterização dos catalisadores que explicarão os resultados obtidos.

O trabalho está dividido em quatro etapas experimentais:

- Síntese dos suportes de TiO_2 , preferencialmente na fase cristalina anatase (nanofios e dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono);
- Deposição de metais na superfície dos suportes para preparação de catalisadores mono e bimetálicos;
- Testes experimentais de redução fotocatalítica de nitrato e nitrito em água com os suportes e catalisadores.
- Variações de parâmetros nos testes experimentais para aquele catalisador que obteve os melhores resultados de atividade fotocatalítica e seletividade aos produtos.

1.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES DE TiO_2

1.1.1 SÍNTESE DE NANOFIOS DE TiO_2

Os nanofios foram sintetizados pelo método solvotermal utilizando como precursor 1,5 g de TiO_2 comercial (Degussa P25, 80% de anatase e 20% de rutilo) adicionado a 50 mL de solução de etanol e solução aquosa de $NaOH$ 10 mol.L^{-1} na proporção 1:1 (v/v), submetido a temperatura de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ em autoclave por 24 horas. Deixou-se o sistema esfriar a temperatura ambiente, lavou-se o sólido obtido diversas vezes com HCl diluído ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e água deionizada, até o pH da solução de lavagem chegar próximo a 7. Posteriormente, o sólido lavado foi seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas em estufa ao ar (WEN et al., 2005). Este suporte foi chamado de Nfios.

1.1.2 SÍNTESE DE TiO₂ DOPADO COM NITROGÊNIO E CARBONO

O dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono foi produzido com 4 g de TiO₂ (Degussa P25) disperso em uma solução de 10 ml de hidróxido de amônio (NH₄OH) 30 % de amônia e 1-butanol na proporção 1:1 (v/v). A suspensão foi colocada em autoclave a 100 °C por 4 h. Deixou resfriar a temperatura ambiente e o produto obtido foi seco a 105 °C por 24 h em estufa ao ar (DOLAT et al., 2012). Este suporte foi denominado NCTiO₂.

1.2 DEPOSIÇÃO DE METAIS NOS SUPORTES

A deposição de metais a superfície dos suportes foi realizada pelo método de impregnação para a produção de catalisadores monometálicos. Os bimetálicos foram confeccionados pela impregnação sucessiva do catalisador monometálico.

1.2.1 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS POR IMPREGNAÇÃO

Este método consistiu na dispersão do suporte em solução aquosa com posterior adição da solução dos sais metálicos que se deseja depositar, adicionando-a gota a gota, sob agitação por 4 horas. A suspensão foi evaporada com agitação periódica a 80 °C por 12 h. O material obtido foi seco em estufa a 90 °C e calcinado a 300 °C para destruição de complexos que podem ser formados entre os metais e os ânions dos sais precursores (cloretos, nitratos e sulfatos) junto à superfície do suporte. Neste trabalho foram produzidos catalisadores monometálicos com a deposição de dois metais diferentes, prata (Ag) e paládio (Pd), na proporção de 5 % de metal em relação à massa total do catalisador (mt). Para facilitar o entendimento, os catalisadores monometálicos foram denominados como Nfios-X, e NCTiO₂-X sendo o X = Pd e Ag, Nfios e NCTiO₂ os correspondentes suportes de TiO₂ utilizados (BARBOSA et al., 2013; DODOUCHE et al., 2009).

1.2.2 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS POR IMPREGNAÇÃO SUCESSIVA

A impregnação sucessiva é a repetição da metodologia apresentada acima, porém ao invés de utilizar como precursor o suporte, é utilizado o catalisador monometálico. A proporção do segundo metal depositado para a síntese dos catalisadores bimetálicos foi de 0,5, 2 e 4 % (mt), sendo utilizados para isso os metais cobre (Cu) e estanho (Sn) (BARBOSA et al.,

2013; DODOUCHE et al., 2009). Os catalisadores obtidos foram identificados como Suporte-X%-Y%, o qual X se refere ao primeiro metal depositado (Ag ou Pd), Y ao segundo metal (Cu ou Sn) e % é a proporção mássica de metal em relação ao total (mt). Sintetizou-se também catalisadores mono e bimetálicos suportados no TiO₂ (Degussa P25) precursor dos suportes, com a finalidade de comparar os resultados com os dos catalisadores suportados em NCTiO₂ e Nfios.

1.3 TESTES EXPERIMENTAIS DE REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITRATO E NITRITO

Antes da realização de cada teste, 128 mg de catalisador foi ativado dentro do reator fotocatalítico sob fluxo de H₂ (100 mL.min⁻¹) por 1 h para a geração de sítios ativos metálicos reduzidos, os catalisadores monometálicos de Pd foram aquecidos a 150 °C e os demais à 200 °C, conforme a temperatura de redução programada (TPR) de cada material (EPRON et al., 2001; GAO et al., 2004; SÁ & ANDERSON, 2008; SÁ et al., 2009; YANG et al., 2013; ZHANG et al., 2005). O sistema foi resfriado a temperatura ambiente e adicionou-se 200 mL de solução de 100 mg NO₃⁻.L⁻¹ e 10 mmol.L⁻¹ de ácido fórmico, degaseificada com N₂ (100 mL.min⁻¹) por 10 min.

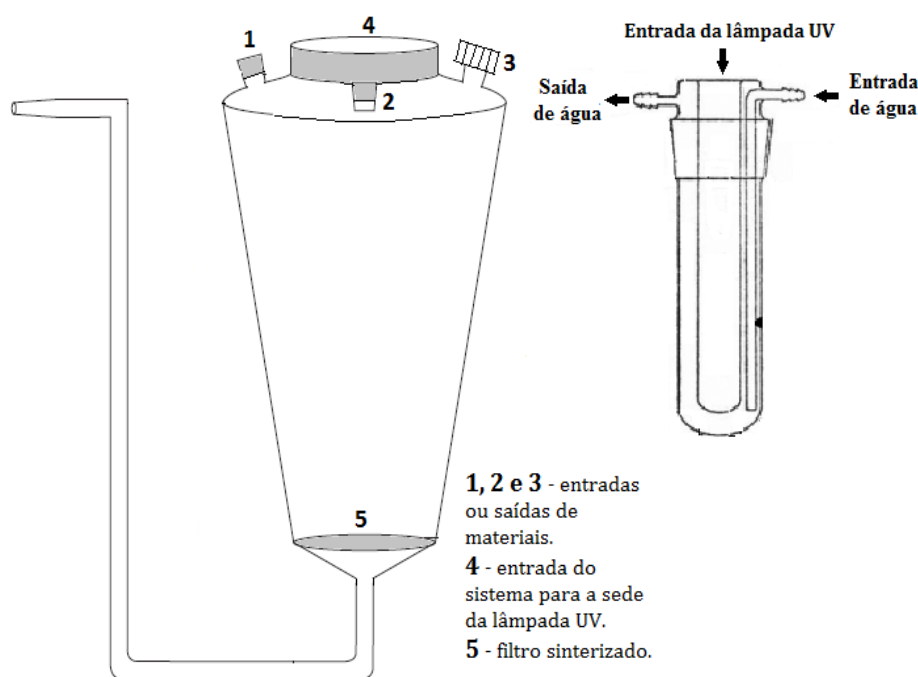


Figura 2. Reator para teste fotocatalítico (à esquerda) e sede da lâmpada de UV (à direita).

Os testes foram realizados no reator fotocatalítico ilustrado pela Figura 2, construído de forma a minimizar o efeito da temperatura e dispensar o uso de equipamento elétrico para a agitação do sistema, uma vez que esta é feita pelo fluxo de N_2 que também possui a finalidade de arrastar oxigênio do meio reacional. Utilizou-se uma lâmpada Osram HNS 16W G5, para emissão de radiação UV-C (200 – 280 nm), fluxo de N_2 ($150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e a temperatura foi mantida a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ por um banho termostaticado. Quando o teste fotocatalítico foi realizado apenas com os suportes, esses não foram ativados com aquecimento e fluxo de H_2 antes do teste fotocatalítico, pois só ocorre redução dos oxigênios do TiO_2 em temperaturas maiores que $460 \text{ }^\circ\text{C}$, fora da faixa de temperatura de trabalho desta pesquisa (SIKHWIVHILU et al., 2007). Para o catalisador com os melhores resultados foram feitos testes de reuso do catalisador, da variação da fonte de radiação com a lâmpada Philips Actinic BL TL 8W G5 que emite radiação UV-A (360 – 410 e 440 nm) e da influência da concentração de ácido fórmico entre $5 - 30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Após cada experimento a solução reagente contendo o catalisador foi filtrada através de membrana de nylon com porosidade $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. O filtrado foi guardado para determinar possíveis metais lixiviados e o catalisador retido foi seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h para análises e reusos futuros.

1.4 DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DE NITRATO, ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE AOS PRODUTOS DA REAÇÃO.

Durante os ensaios foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução contida no reator nos tempos -30, 0, 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos para determinação de NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ que permitiram calcular a atividade do catalisador (A), a porcentagem de conversão de nitrato ($C_{NO_3^-}$) e as seletividades a NO_2^- ($S_{NO_2^-}$), a NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$) e a N_2 (S_{N_2}), conforme Figura 3. Para os cálculos se considerou que outras espécies NO_x não foram formadas durante os ensaios fotocatalíticos (ZHANG et al., 2005).

A alíquota -30 min 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, esta 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 a reação fotocatalítica. A diferença de concentração de nitrato entre estas duas alíquotas permitiu inferir o quanto de analito foi adsorvido pelo catalisador.

$$C_{\text{NO}_3^-} (\%) = \frac{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} \times 100$$

$$A (\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles de NO}_3^-) \times 10^{-6}}{(\text{tempo observado}) \times (\text{massa de catalisador})}$$

$$S_{\text{NO}_2^-} (\%) = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100 \quad S_{\text{NH}_4^+} (\%) = \frac{[\text{NH}_4^+]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100$$

$$S_{\text{N}_2} (\%) = 100 - S_{\text{NO}_2^-} (\%) - S_{\text{NH}_4^+} (\%)$$

Figura 3. Equações da conversão de nitrato, atividade fotocatalítica e seletividade a N_2 , a NO_2^- e a NH_4^+ , onde $[\text{NO}_3^-]_0$ é a concentração inicial de nitrato e $[\text{NO}_3^-]_t$, $[\text{NO}_2^-]_t$ e $[\text{NH}_4^+]_t$ são as concentrações de nitrato, nitrito e amônio em um tempo t (BARBOSA et al., 2013).

1.5 DETERMINAÇÃO DE NITRATO, NITRITO E AMÔNIO.

As alíquotas coletadas da solução contida no reator fotocatalítico foram filtradas em membranas de nylon com porosidade de 0,45 μm para a retirada do catalisador da solução. A determinação de nitrato e nitrito foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), pelo equipamento *Young Lin YL9100HPLC* utilizando coluna cromatográfica C18 250x4,6x0,005 mm, detector UV/VIS com comprimento de onda em 210 nm, conforme metodologia descrita por Epron et al. (2001). O íon amônio foi determinado por espectroscopia de absorção molecular UV-VIS com o equipamento *Femto 800 XI*, pelo método do indofenol (APHA et al., 2012). Estas determinações analíticas foram realizadas nos laboratórios de química do IFG.

1.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

Para a determinação de prata, os catalisadores foram digeridos em 15 mL de solução a 9 mol.L⁻¹ de HCl em refluxo aberto a 90 °C até quase a secura da solução, a qual foi completada a 25 mL com a solução de 9 mol.L⁻¹ de HCl para ser analisada. Para a determinação de paládio, cobre e estanho, a digestão foi realizada em solução de água régia em refluxo fechado a 80 °C por 3 horas e depois o volume foi completado para 25 mL com água. A concentração de cobre e prata nos catalisadores e na solução filtrada ao final da reação foi determinada por

espectroscopia de absorção atômica utilizando o equipamento *UNICAM 939 AA*, o paládio foi quantificado pelo equipamento *Perkin Elmer AAnalyst 200* e o estanho com o *Perkin Elmer ICP-OES 7300DV*. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas de amostras sólidas depositadas em fita adesiva de carbono sobre porta amostra de alumínio e recoberta com ouro utilizando os equipamentos *JEOL JSM-6610* e *JEOL JSM-IT300*. Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um difratômetro *Bruker D8 Discover* utilizando radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ que operou em 40 kV e 40 mA.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dois testes experimentais sem a presença de catalisador: um com a lâmpada desligada e com controle de temperatura e outro com a lâmpada ligada e sem controle de temperatura do sistema. Nos dois casos não ocorreu conversão de NO_3^- , o que mostra que a radiação UV, o aumento de temperatura (até 35 °C) e a presença de ácido fórmico no sistema reacional não são suficientes para se observar degradação de nitrato, mostrando que caso haja redução de nitrato no teste fotocatalítico este foi devido à presença de catalisador ativo à reação.

2.1 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS SUPORTES.

A Figura 4 apresenta a conversão de nitrato $C_{\text{NO}_3^-}$ (%) e a formação de nitrito e de amônio obtidos pelos suportes de catalisador utilizados no trabalho até o tempo de 360 min de reação.

Observou-se que o suporte Nfios teve pequena atividade fotocatalítica, uma vez que a conversão de nitrato foi menor que 10% e se estabilizou a partir do tempo 30 min (Fig. 4A). Por outro lado, o NCTiO_2 e o P25 mostraram conversões de nitrato maiores que 90% ao final da reação e bastante similares entre si por todo o período analisado e, conseqüentemente, atividade fotocatalítica com valores próximos (Fig. 4A). Esses dois últimos suportes conseguiram reduzir nitrato a concentração abaixo de 50 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, valor recomendado pela OMS, em aproximadamente 150 min (OMS, 2011).

Praticamente não houve produção de nitrito pelos suportes analisados durante a reação fotocatalítica (Fig. 4B).

Todos os suportes produziram amônio desde o início da redução fotocatalítica, o P25 foi o que mais produziu, sendo que ao final da reação detectou-se aproximadamente 7,5 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, cerca de 2 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ a mais que o observado para o NCTiO_2 . Já o Nfios produziu menos de 1 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ (Fig. 4C).

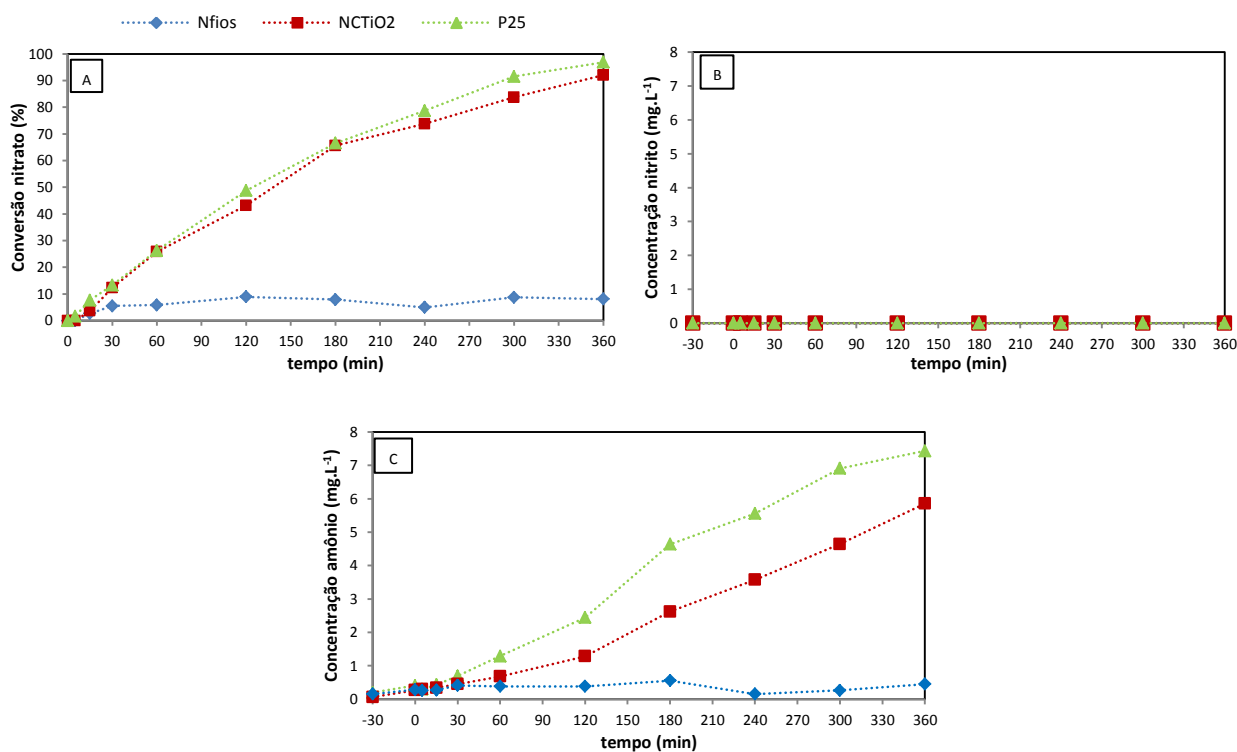


Figura 4. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) pelos suportes Nfios, NCTiO_2 e P25 com o tempo reacional de 360 min. $[\text{HCOOH}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ e temperatura da solução 20°C .

O resultado obtido com o P25 e o NCTiO_2 surpreende pela grande conversão de NO_3^- e baixa formação de NH_4^+ (7,4 e 5,8 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente), uma vez que não há relação na literatura da conjunção destes dados. Sá et al. (2009) converteram 100% de NO_3^- em 3 horas de reação utilizando o P25 na redução fotocatalítica, porém com seletividade a N_2 de 58% e formação de pouco menos de 42 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$. Tal diferença ao obtido aqui neste trabalho pode ser explicada pela temperatura reacional que os autores utilizaram (34°C), que aumenta a atividade fotocatalítica, porém diminui a seletividade a N_2 segundo os mesmos. Yang et al. (2013) utilizando o TiO_2 Evonik P90, que possui 88% da fase anatase, conseguiram também conversão de 100% de NO_3^- , mas com seletividade a NH_4^+ de 17%, superior aos 5 e 8% obtidos pelos suportes P25 e NCTiO_2 testados. Já Zhang et al. (2005) e Gao et al. (2004)

com o P25 obtiveram 15,2% e 0% de conversão de nitrato, respectivamente, muito inferior ao relatado nos trabalhos acima e neste estudo.

A conversão obtida, mesmo sem a ativação do suporte com H₂ e aquecimento, pode ser explicada pela fotocondutância do TiO₂ nos suportes P25 e NCTiO₂. A redução do nitrato pode ocorrer tanto pelos elétrons foto gerados nos suportes como pelo H₂ presente em meio aquoso proveniente da degradação do ácido fórmico (SOARES et al., 2014). 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 Ti³⁺ (SÁ et al., 2005; SOARES et al., 2014). Em um artigo de revisão, Fujishima et al. (2008) propuseram que a fotocatalise na superfície do TiO₂ ocorre em dois diferentes tipos de grupos Ti-OH, os quais desempenham funções importantes no aprisionamento de cargas, os radicais Ti⁴⁺-•OH (aprisionadores de lacunas) e os grupos Ti³⁺-OH (aprisionadores de elétrons), o que explica a atividade dos suportes. Sá et al. (2005) acreditam que o processo de redução do nitrato pode também acontecer nos limites ou bordas entre as estruturas cristalinas anatase e rutila, as quais estão presentes nos suportes P25 e NCTiO₂.

O fato de não se ter formado nitrito nos experimentos com os suportes leva a se inferir que a redução de nitrato a amônio e nitrogênio molecular ocorre em um mesmo sítio ativo da superfície dos suportes, conforme descrito por Sá et al. (2005).

A Tabela 1 ilustra a similaridade dos resultados do P25 e o NCTiO₂ quanto a seletividade dos produtos quando se converteu 75% de NO₃⁻. Porém, o P25 converteu 75% de NO₃⁻ mais rapidamente que o NCTiO₂, cerca de 26 minutos antes, tendo assim, como consequência, maior atividade fotocatalítica. A diferença de conversão de NO₃⁻ entre o P25 e o NCTiO₂ ao final da reação, em parte, pode ser devido ao efeito de adsorção de nitrato (diferença de concentração de NO₃⁻ entre as alíquotas -30 e 0 min) que no primeiro suporte foi de cerca de 5% do total contido na solução frente a 2% do último, resultados não mostrados no trabalho.

Tabela 1. Dados experimentais dos suportes quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e o tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75%.

Suportes	Conversão de 75% de NO ₃ ⁻				
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	S _{NO₂⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{N₂} (%)	Tempo (min)
P25	8,5	0	7	93	222
NCTiO ₂	7,5	0	7	93	248

2.2 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS.

Os catalisadores monometálicos de Pd na proporção de 1 e 5% em relação a massa total de catalisador (mt) tiveram conversão fotocatalítica de nitrato abaixo de 10% e, consequentemente, muito baixa atividade, similar ao encontrado por Gao et al. (2004) e por Soares et al. (2014). Porém, alguns trabalhos de redução catalítica de nitrato na presença de H_2 reportaram grande atividade e conversão para estes catalisadores suportados em P25 (BARRABÉS & SÁ, 2011; SÁ et al., 2005).

Os catalisadores monometálicos de Ag produzidos tiveram conversão de NO_3^- maior que 40% somente em dois casos, com 1% (mt) suportado em P25 e $NCTiO_2$.

A Figura 5 mostra a conversão de NO_3^- e a formação de NO_2^- e de NH_4^+ durante o período reacional de 360 min para os catalisadores P25-Ag1% e $NCTiO_2$ -Ag1%.

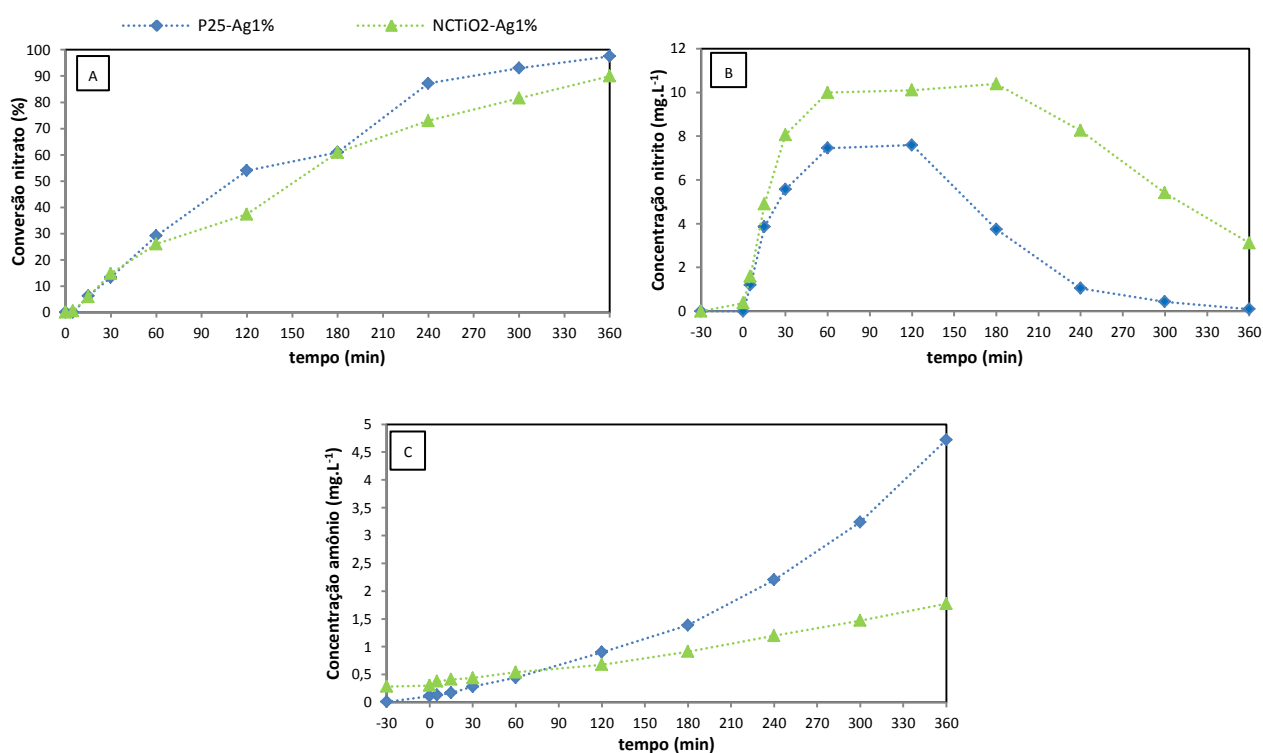


Figura 5. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) na presença dos catalisadores monometálicos P25-Ag1% e $NCTiO_2$ -Ag1%, com o tempo reacional de 360 min. $[HCOOH] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ e temperatura da solução $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em termos de conversão de nitrato o P25-Ag1% se destacou com 98% frente a 90% do NCTiO₂-Ag1% ao final da reação. Porém, tiveram curvas de conversão muito parecidas, principalmente no início da reação, as quais se distinguiram a partir do tempo de 60 min e voltaram a se interceptarem somente no tempo de 180 min onde já tinha ocorrido 60% de conversão.

Ocorreu relevante formação de nitrito nos ensaios com os dois catalisadores com um máximo de cerca de 10 mg.L⁻¹ com o NCTiO₂-Ag1% em 180 min. Ao final da reação, somente o P25-Ag1% conseguiu reduzir todo o nitrito formado anteriormente. Já o NCTiO₂-Ag1% não degradou este analito dentro das seis horas de experimento, permanecendo 3 mg.L⁻¹ no final do experimento. As curvas de formação de nitrito evidenciaram que o nitrito possui um caráter de intermediário da reação de redução fotocatalítica do nitrato, visto que se forma em quantidade considerável e com o passar do tempo vai sendo degradado. Deste modo, nota-se que diferente do observado com os suportes, houve aqui o predomínio da rota reacional em duas etapas, a primeira consistiu na redução do nitrato com a formação e subsequente dessorção do nitrito e a segunda pela redução do nitrito para nitrogênio molecular e/ou amônio.

A formação de amônia pelo P25-Ag1% foi mais de três vezes àquela verificada pelo NCTiO₂-Ag1%, cerca de 5 mg.L⁻¹ frente a 1,5 mg.L⁻¹, mantendo a tendência verificada com os suportes no qual o P25 produziu mais amônio que o NCTiO₂.

Comparando-se os desempenhos dos suportes e dos catalisadores, infere-se que a deposição metálica levou a formação de sítios ativos adsorvedores/redutores de nitrito muito próximos uns dos outros, o que possibilitou a menor formação de amônio, uma vez que a geração de amônio é desfavorecida com a proximidade de sítios que adsorvem e reduzem nitrito (PRÜSSE & VORLOP, 2001).

Observou-se pelos dados de seletividade a N₂ (Tabela 2) muita similaridade entre os dois catalisadores, apesar do P25-Ag1% degradar 75% de nitrato 42 minutos antes do NCTiO₂-Ag1% mostrando maior atividade fotocatalítica. Na comparação da seletividade dos produtos da reação quando se converteu 75% de nitrato, o NCTiO₂-Ag1% teve seletividade ao NO₂⁻ 6% maior e ao NH₄⁺ 5% menor que o P25-Ag1%. Os sítios ativos de redução de nitrito no catalisador NCTiO₂-Ag1% possivelmente possuem uma interação mais íntima entre si, se encontram mais agregados, do que os existentes no P25-Ag1%, devido a menor formação de amônio e dificuldade na degradação do intermediário. A agregação desses sítios dificulta a adsorção/redução rápida de nitrito, pois os ânions ligados à superfície repelem aqueles dispersos na solução impedindo o acesso e levando a saturação destes sítios por um maior período.

Tabela 2. Dados experimentais dos catalisadores P25-Ag1% e NCTiO₂-Ag1% quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, com tempo de reação correspondente a conversão de nitrato de 75%.

Catalisador	Conversão de 75% de NO ₃ ⁻				
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	S _{NO₂-} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{N₂} (%)	Tempo (min)
P25-Ag1%	7,8	4	7	89	212
NCTiO ₂ -Ag1%	7,5	10	2	88	254

Os catalisadores monometálicos de prata suportados em P25 tiveram resultados diferentes daqueles conseguidos por Zhang et al. (2005), os quais obtiveram conversão de nitrato de 98% com seletividade a N₂ de 100% em 30 minutos. Porém, bem melhores que Sá et al. (2009) que apesar de conseguirem 100% de conversão, a seletividade a N₂ foi de 38%, muito abaixo do que foi obtido neste trabalho para os dois suportes apresentados.

Os dois catalisadores apresentaram alta resistência à lixiviação na reação fotocatalítica realizada, uma vez que não foi detectado Ag na solução filtrada após a reação e nem diferenças significativas de Ag entre os catalisadores novos e usados, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem de Ag na superfície dos suportes P25 e NCTiO₂, em catalisadores novos e usados uma vez.

Amostra	% (m/m) de metal em catalisador	
	novo	usado
P25-Ag1%	0,9	0,8
NCTiO ₂ -Ag1%	1,0	1,2

2.3 RESULTADO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E SELETIVIDADE DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS.

Foram selecionados dois metais (Cu e Sn) que têm como função a promoção da redução do nitrato, na tentativa de aumentar a eficiência dos catalisadores, frente aos suportes e aos catalisadores monometálicos (BARBOSA et al., 2013; SOARES et al., 2014; DODOUCHE et al., 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 semicon-

dutor devido a melhor separação de cargas no material, tornando mais rápida e fácil a reação de redução fotocatalítica de nitrato (SÁ et al., 2009).

Foram produzidos apenas dois catalisadores bimetálicos suportados em P25-Ag5%, um com 2% de cobre (Cu) e o outro com 2% de estanho (Sn), os quais não apresentaram conversão fotocatalítica.

Os catalisadores bimetálicos suportados em Nfios-Ag5% com proporções de Cu ou Sn de 0,5, 2 e 4% (mt) não apresentaram conversão fotocatalítica de nitrato maiores que 15% após 360 min de reação. Foram sintetizados apenas 2 catalisadores suportados em Nfios-Pd5%, uma vez que este catalisador monometálico apresentou atividade fotocatalítica muito baixa. O Nfios-Pd5% com 2% de Cu não converteu nitrato, já o com 2% de Sn conseguiu converter 20%.

A Figura 6 apresenta os resultados dos catalisadores bimetálicos relativos à conversão de nitrato, a formação de nitrito e de amônio somente para aqueles que tiveram conversão fotocatalítica de nitrato acima de 50%, sendo todos suportados em NCTiO₂.

Como o catalisador monometálico NCTiO₂-Ag1% teve conversão maior que 90%, decidiu-se usá-lo como suporte para um segundo metal (Cu ou Sn). Neste caso, dois catalisadores se destacaram com conversão fotocatalítica maior que 58% após 360 min de reação, NCTiO₂-Ag1%-Sn0,5% e NCTiO₂-Ag1%-Cu2% (Fig. 6). Já utilizando o NCTiO₂-Ag5% como suporte não se obteve conversões maiores que 20%. A deposição de um segundo metal aos catalisadores monometálicos de Ag em qualquer proporção não melhorou o desempenho do material quanto a sua atividade fotocatalítica e conversão de nitrato.

Apesar do catalisador NCTiO₂-Pd5% ter apresentado atividade fotocatalítica desprezível, foram depositados nele o segundo metal (Cu ou Sn), uma vez que catalisadores bimetálicos com estes metais são descritos na literatura como sendo bastante ativos para a redução de nitrato (BARBOSA et al., 2013; SOARES et al., 2014; PRÜSSE & VORLOP, 2001; DODOUCHE et al., 2009; KOMINAMI et al., 2005; PALOMARES et al., 2010; SOARES et al., 2011; ZHANG et al., 2008; YANG et al., 2011; KIM et al., 2013; GAO et al., 2003; BARABÉS et al., 2006; JUNG et al., 2012; SOARES et al., 2012; SOARES et al., 2010; GARRON et al., 2005; GUO et al., 2012; HIRAYAMA et al., 2014; WEHBE et al., 2009; WANG et al., 2009).

Surpreendentemente, os catalisadores suportados contendo Pd-Cu, tão bem descritos na literatura, não alcançaram valores de degradação de nitrato acima de 30%. O NCTiO₂-Pd5%-Cu0,5% teve o melhor resultado convertendo 28% do nitrato inicial. Soares et al. (2014) conseguiram conversão fotocatalítica maior que 80% utilizando 80 mmol.L⁻¹ de ácido

fórmico como agente doador de elétrons da reação. Considerando a redução catalítica com fluxo de H_2 durante a reação, catalisadores bimetálicos de Pd-Cu suportados em TiO_2 alcançaram conversão de nitrato próximo ou igual a 100% em diversos trabalhos (GAO et al., 2003; KIM et al., 2013; SOARES et al., 2011; WEHBE et al., 2009; YANG et al., 2011; ZHANG et al., 2008).

Os catalisadores bimetálicos de Pd e Sn foram apontados como os de maior atividade e seletividade na redução catalítica de nitrato com o uso de H_2 durante a reação, apesar disto, não se encontrou referências de estudos utilizando-os na redução fotocatalítica de nitrato (BARRABÉS & SÁ, 2011).

Todos os catalisadores bimetálicos de Pd e Sn suportados em $NCTiO_2$ testados tiveram melhora na performance frente ao suporte e aos catalisadores monometálicos estudados. A conversão foi maior que 90% ao final de 360 minutos. Aquele com Sn a 2% (mt) foi o que obteve maior atividade fotocatalítica, chegando a mais de 99% de conversão de nitrato em 240 minutos, dentre todos os catalisadores de Pd e Sn testados.

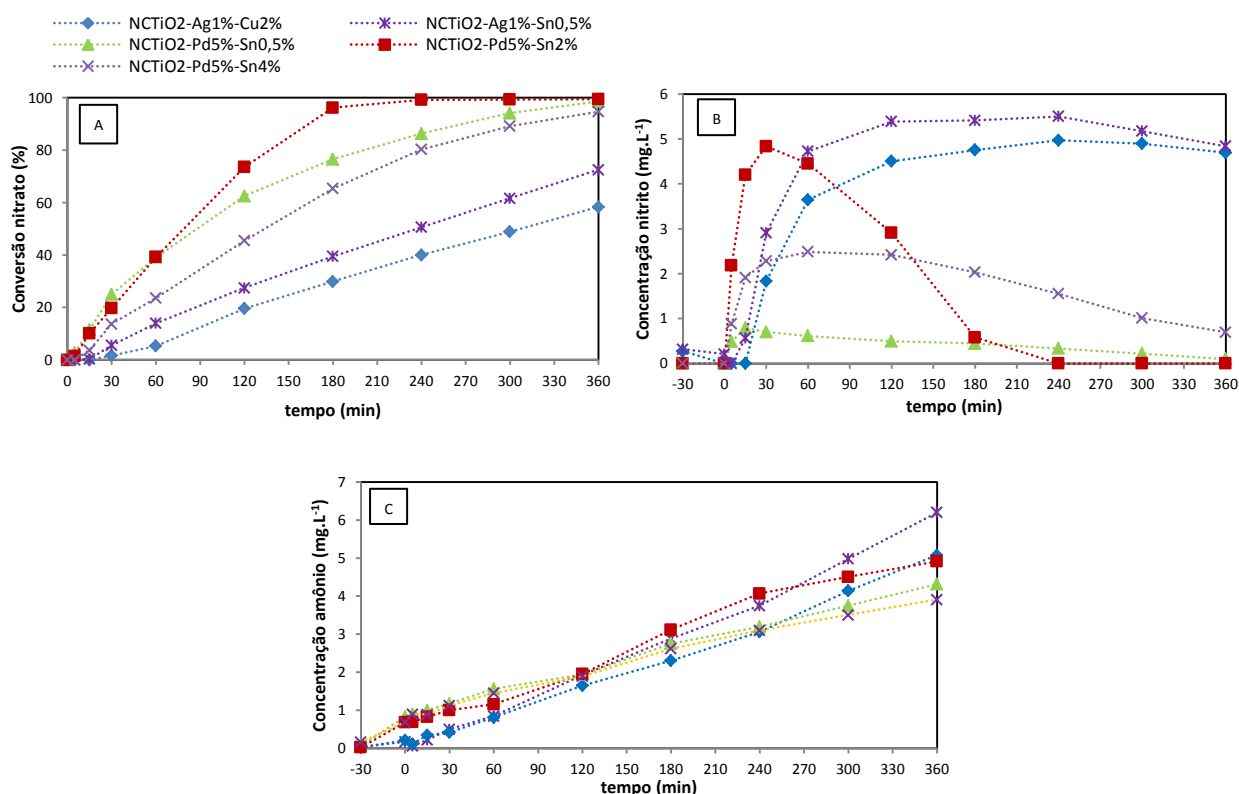


Figura 6. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) pelos catalisadores bimetálicos $NCTiO_2$ -Ag1%-Cu2%, $NCTiO_2$ -Ag1%-Sn0,5%, $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn0,5%, $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn2% e $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn4% com o tempo reacional de 360 min. $[HCOOH] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ e temperatura da solução $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os catalisadores $\text{NCTiO}_2\text{-Ag1\%-Cu2\%}$ e $\text{NCTiO}_2\text{-Ag1\%-Sn0,5\%}$ apresentaram conversão de nitrato de maneira quase linear durante as 6 horas de reação. A formação de nitrito foi bem acentuada com máximo em aproximadamente 4,5 e 5,5 mg.L^{-1} , respectivamente. A evolução de nitrito mostra uma tendência de queda ao final das 6 h de reação que leva a inferir que a reação não se encontra próxima do equilíbrio e com o tempo, mais nitrito deverá ser convertido a outras espécies nitrogenadas. Estes catalisadores também são os que mais formam amônio dentre aqueles mostrados na Figura 6, cerca de 5 e 6 mg.L^{-1} , respectivamente.

A formação de nitrito para os catalisadores bimetálicos de Pd e Sn possui semelhanças entre si, quanto à ocorrência de um máximo de concentração entre os tempos 15 e 60 min com subsequente queda com o decorrer da reação. A maior concentração de nitrito dentre estes catalisadores é observada com o $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ que produz 5 mg.L^{-1} no tempo de 30 min, contudo é o único que o degrada completamente em 240 min de reação. Os outros dois ($\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn4\%}$ e $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn0,5\%}$) deixam resquícios de nitrito de aproximadamente 0,7 e 0,1 mg.L^{-1} , respectivamente, ao final do período reacional. A formação de amônio para estes catalisadores fica muito próxima, situando-se entre 4 e 5 mg.L^{-1} ao final do experimento.

Não foram encontrados na literatura trabalhos com catalisadores bimetálicos de Pd e Sn em quaisquer proporções suportados em TiO_2 utilizados para a redução fotocatalítica ou catalítica de nitrato para fins de comparação. No entanto, diversos trabalhos utilizaram a alumina como suporte destes metais para o estudo da redução catalítica de nitrato, os quais obtiveram grande atividade e seletividade a N_2 (PRÜSSE & VORLOP, 2001; PALOMARES et al., 2010; GARRON et al., 2005). Outros suportes também são relatados com variadas proporções de Pd e Sn obtendo-se grande atividade e seletividade a N_2 , como sílica (GARRON et al., 2005), poli(estireno-divilbenzeno) sulfonado (BARBOSA et al., 2013), polipirrol e polianilina (DODOUCHE et al., 2009).

O catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica quando se converte 75% do nitrato inicial, o fazendo 49 e 95 minutos antes dos catalisadores $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn0,5\%}$ e $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn4\%}$, respectivamente (Tab. 4). Apesar da seletividade dos produtos obtidos pelo $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ só ter sido melhor em relação ao NH_4^+ , a seletividade a NO_2^- e a N_2 se situou muito próximo dos encontrados para os catalisadores $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn0,5\%}$ e $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn4\%}$ (Tab.4). Sendo a quantidade de NO_2^- produzido pelo $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ em 124 min. (conversão de 75% de nitrato) foi de 2,8 mg.L^{-1} abaixo dos valores recomendados pela OMS (OMS, 2011).

Diferenças de atividade e seletividade a N_2 entre os catalisadores bimetálicos com Pd e Sn, os monometálicos e os suportes podem ser entendidas pela mudança na distribuição dos sítios ativos na redução de nitrato e nitrito (PRÜSSE & VORLOP, 2001). Sugere-se que nestes catalisadores bimetálicos a maior atividade e a menor formação de nitrito se devem ao maior número de sítios ativos que reduzem nitrato e nitrito. Já a maior formação de amônio se deve a maior dispersão dos sítios de redução de nitrito que favorece a geração de amônio.

Tabela 4. Dados experimentais dos catalisadores $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn0,5%, $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn2% e $NCTiO_2$ -Pd5%-Sn4% quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e o tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75%.

Catalisador	Conversão de 75% de NO_3^-				
	Atividade ($\mu molNO_3^- \cdot min^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$)	$S_{NO_2^-}$ (%)	$S_{NH_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)	Tempo (min)
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn0,5%	9,0	1	4	95	173
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn2%	12,4	5	3	92	124
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn4%	6,5	3	5	92	219

Os catalisadores bimetálicos com prata, Tabela 5, lixiviaram praticamente todo o segundo metal depositado, cobre e estanho, após o teste fotocatalítico. Já os catalisadores bimetálicos com Pd não mostraram indícios de lixiviação em nenhum dos dois metais depositados.

Tabela 5. Porcentagem de metais adicionado e depositado na superfície do suporte $NCTiO_2$, para catalisadores novos e usados uma vez.

Amostra	% (m/m) de metal em catalisador novo		% (m/m) de metal em catalisador usado	
	1° metal	2° metal	1° metal	2° metal
$NCTiO_2$ -Ag1%-Cu2%	0,7	1,8	0,7	0,1
$NCTiO_2$ -Ag1%-Sn0,5%	1,0	0,2	0,7	0
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn0,5%	5,8	0,15	6,2	0,15
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn2%	5,9	1,3	5,9	1,3*
$NCTiO_2$ -Pd5%-Sn4%	5,4	1,2	5,5	1,2

Digestão realizada com água-régia em refluxo fechado a 80°C por 3h. *Após 5 testes fotocatalíticos.

Verifica-se que a quantidade de Sn adicionada não é totalmente depositada na superfície do catalisador monometálico e adição superior a 2% de Sn (mt) não aumentou a quantida-

de impregnada a superfície, o que demonstra que o Sn se depositou na superfície do catalisador monometálico em sítios específicos que se saturaram, conforme observado na tabela 5.

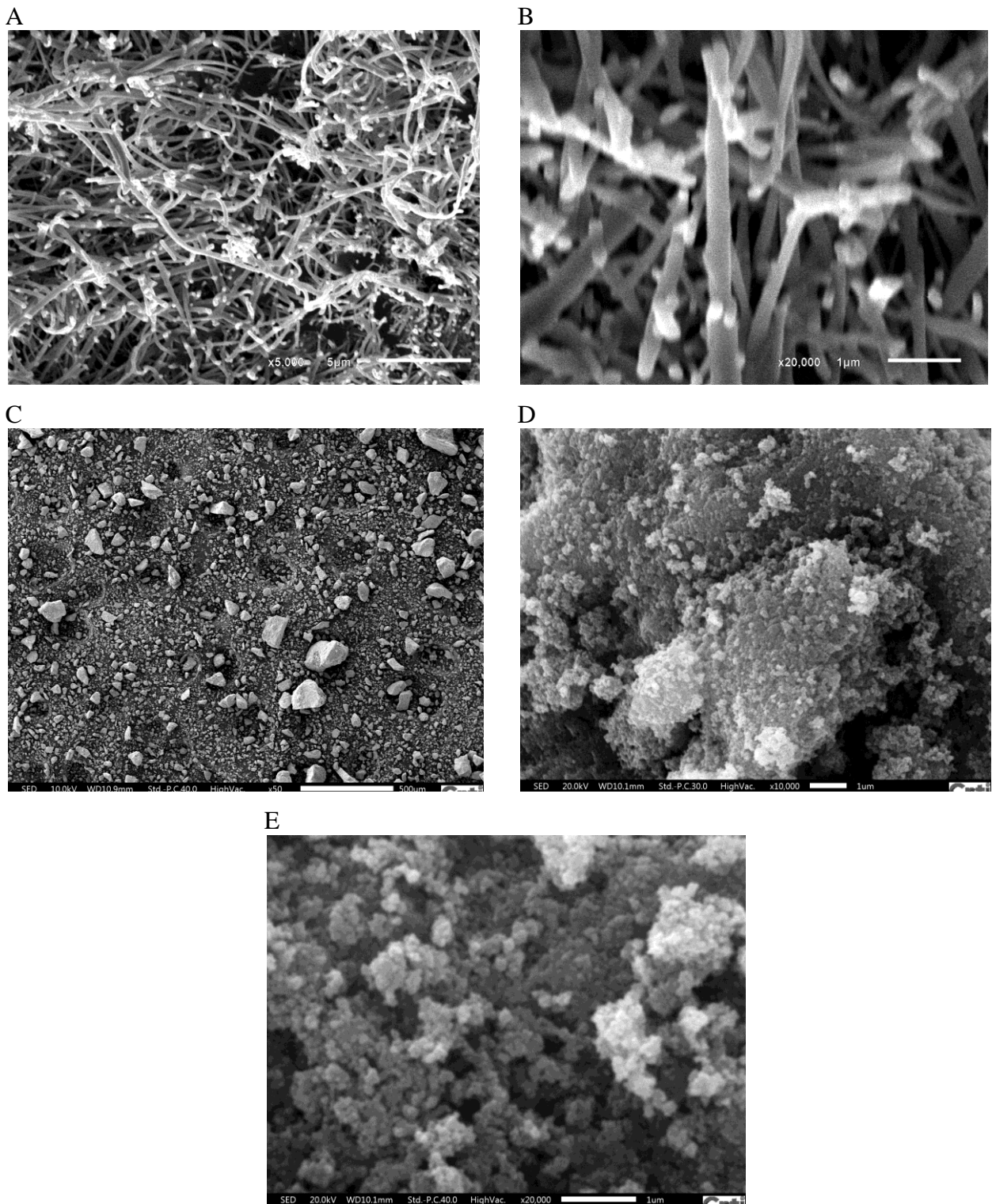


Figura 7. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanofios (A e B) e do catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%}\text{-Sn2\%}$ (C, D e E).

Apesar de existir quantidade semelhante de Sn nos catalisadores NCTiO₂-Pd5%-Sn2% e NCTiO₂-Pd5%-Sn4%, os ensaios fotocatalíticos destes dois materiais deram resultados bastante diferentes (Tab. 5). Possivelmente explicado pela diferença de distribuição do Sn na superfície dos dois catalisadores, devido a diferentes concentrações das soluções de Sn inicialmente adicionada no catalisador monometálico.

A Figura 7 apresenta as imagens obtidas por MEV dos nanofios e do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%. Os diâmetros dos nanofios possuem em média 250 a 300 nm e comprimentos de dezenas de micrômetros podendo chegar a escala dos milímetros, uma vez que não se consegue verificar o início e o final do material (Fig. 7A e B). O catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% possui grânulos de tamanhos bem variados, de aproximadamente 250 μm até menores que 1 μm (Fig. 7C). Com a aproximação da imagem (Fig. 7D e E), percebe-se que aqueles grânulos distribuídos heterogeneamente são aglomerados de pequenas partículas com diâmetro médio de aproximadamente 100 nm, formando poros e superfície bastante rugosa. Observa-se pelas figuras 7B e 7E com magnificação de 20 mil vezes que os nanofios possuem menor área superficial e rugosidade que o NCTiO₂-Pd5%-Sn2%, que em parte explica a menor atividade fotocatalítica dos nanofios. Uma vez que há maior contato entre a superfície do NCTiO₂-Pd5%-Sn2% e o nitrato, e maior quantidade de bordas na superfície do NCTiO₂-Pd5%-Sn2% que leva ao aumento de sítios ativos de redução de nitrato.

2.4 CATALISADOR NCTiO₂-Pd5%-Sn2%

A partir dos resultados apresentados, otimizou-se algumas variáveis reacionais utilizando o NCTiO₂-Pd5%-Sn2%, o qual teve a maior atividade fotocatalítica. Foram observados os efeitos da concentração do doador de elétrons, da ativação do catalisador, da fonte de radiação e da estabilidade físico-química do catalisador após ser reutilizado cinco vezes.

2.4.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO DOADOR DE ELÉTRONS (ÁCIDO FÓRMICO)

Moléculas de cadeias curtas de ácidos carboxílicos são muito utilizadas em reações fotocatalíticas de redução de nitrato por levarem a altas conversões e por serem produtos comuns na incompleta mineralização de compostos orgânicos que sofreram tratamento oxidativo avançado (POA), o que facilita uma possível futura aplicação conjugando tratamentos oxidativos e redutivos de águas contaminadas (SHAND & ANDERSON, 2013). O ácido fórmico tem sido usado como modelo de doador de elétrons em estudos de redução fotocatalítica de

nitrato e sua utilização é justificada pela alta conversão observada quando este se encontra presente na solução, se comparado com outros redutores, além dos produtos de sua decomposição tamponar o meio reacional, inibindo a formação de amônia (SÁ et al., 2009).

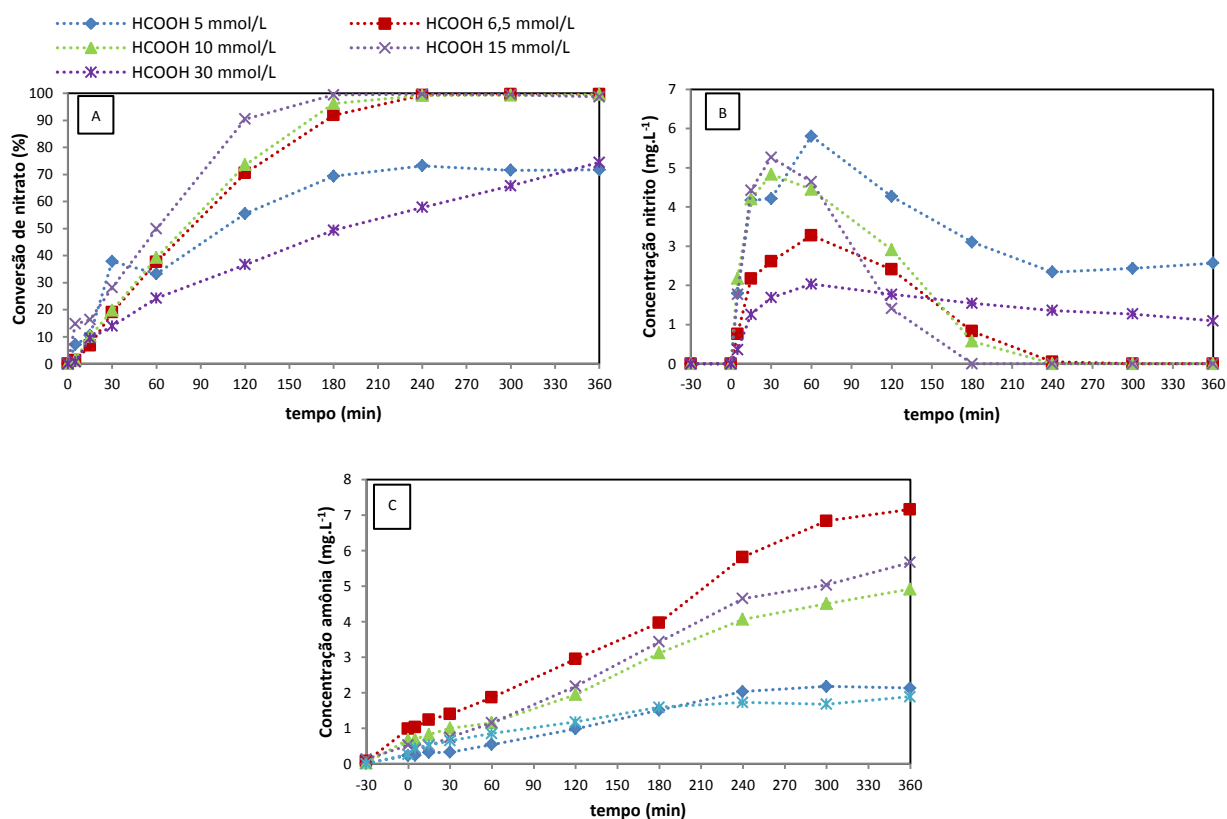


Figura 8. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) em diferentes concentrações (5 mmol.L⁻¹; 6,5 mmol.L⁻¹; 10 mmol.L⁻¹; 15 mmol.L⁻¹ e 30 mmol.L⁻¹) de ácido fórmico (HCOOH) até o tempo reacional de 360 min. Temperatura de reação 20°C.

A Figura 8 apresenta as curvas de conversão de nitrato, formação de nitrito e amônio para diversas concentrações de ácido fórmico (HCOOH) de 5 a 30 mmol.L⁻¹ utilizando o NCTiO₂-Pd5%-Sn2%. Observou-se na Fig. 8A que a conversão fotocatalítica depende da concentração de HCOOH, pois em concentrações entre 6,5 e 15 mmol.L⁻¹ ocorreram conversão de 100% em 240 min. Quando utilizado 5 mmol.L⁻¹ de HCOOH na solução reagente, chegou-se a 72% de conversão em 240 min, mantendo-se esse patamar até o final da reação, o que indicou estabilização da redução fotocatalítica, devido ao consumo de todo o agente redutor. Deste modo, mostrou-se que 5 mmol.L⁻¹ de HCOOH são insuficientes para a completa

degradação de nitrato, o qual é fundamental para que esta reação ocorra. Conversão semelhante é obtida com 30 mmol.L^{-1} , porém a evolução da conversão de nitrato pelo tempo se deu de forma praticamente linear, indicando aqui que possivelmente o excesso de HCOOH adsorve fortemente a superfície do catalisador, impedindo o acesso do nitrato aos sítios ativos responsáveis pela sua redução (FUJISHIMA et al., 2008; SOARES et al., 2014; ZHANG et al., 2005). Assim, a competição por sítios ativos diminui a velocidade da redução de nitrato e sua completa conversão. Este comportamento, na existência de grande concentração de redutor na solução, sugere que a reação de redução de nitrato e nitrito ocorre preferencialmente nos sítios ativos na superfície do catalisador, ao invés de reações com espécies radiculares (CO_2^-) gerados pela degradação do HCOOH, conforme proposto em alguns artigos (SHAND & ANDERSON, 2013; ZHANG et al., 2005).

As curvas de formação de nitrito (Fig. 8B), de modo geral são muito parecidas com as já apresentadas neste trabalho. No entanto, quando presente 5 mmol.L^{-1} de HCOOH, a partir de 240 min, a degradação de nitrito estabilizou, no mesmo tempo em que a conversão de nitrato também cessou, corroborando para a explicação de que a quantidade de HCOOH é insuficiente para o andamento da reação. A curva da evolução de nitrito, considerando 30 mmol.L^{-1} , também difere das outras curvas, pois houve um máximo em 60 min com leve queda até 360 min, o que mostrou que o nitrito também compete com HCOOH, que é fortemente adsorvido, pelos sítios ativos da superfície do material (FUJISHIMA et al., 2008).

O ensaio que apresentou maior concentração de amônio ($7,2 \text{ mg.L}^{-1}$) no final da reação foi aquele com $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de HCOOH, o qual pode estar relacionado a maior elevação do pH do meio reacional (Tabela 6) em relação àqueles experimentos que converteram mais de 90% de nitrato, pois tal aumento favorece a formação de amônio (SHAND & ANDERSON, 2013). As menores concentrações de amônio observadas foram com os experimentos com 5 e 30 mmol.L^{-1} de HCOOH, devido a menor conversão de nitrato obtida. Os testes com 6,5, 10 e 15 mmol.L^{-1} de redutor formaram amônio mesmo após a degradação total de nitrato e nitrito em 240 min, o que mostra que espécies nitrogenadas residuais adsorvidas no catalisador sofrem preferencialmente sobre redução “*overreduction*”.

A Tabela 6 ilustra a variação de pH para as diversas concentrações de HCOOH na solução, a qual é explicada pela troca iônica entre as hidroxilas (OH) de titanóis (Ti-OH) e o nitrato e/ou nitrito, o que faz com que as primeiras sejam liberadas para a solução e mantenham a eletroneutralidade da solução [11], e também pelo consumo de hidrônios (H^+) nas reações de redução fotocatalítica [9,12]. A diminuição da quantidade de HCOOH evidenciou

os limites da capacidade tamponante deste ácido nos testes, o pH da solução ao final das reações com 5 e 6,5 mmol.L⁻¹ indicou o mínimo que se pode adicionar de redutor para que se consiga conversão de 100% de nitrato com o catalisador estudado. Em contrapartida, a presença de excesso de redutor compromete a velocidade da reação fotocatalítica pela dificuldade de acesso do nitrato e/ou nitrito aos sítios de adsorção/redução na superfície do catalisador e não se verificou variação de pH ao final do experimento. Portanto, a concentração ideal de ác. fórmico ficou entre 10 e 15 mmol.L⁻¹, que em 180 min de reação degradaram todo nitrato inicial, verificou-se muito pequena quantidade de nitrito, além de formação de amônio abaixo de 6 mg.L⁻¹.

Tabela 6. A influência da concentração de HCOOH na conversão de nitrato C_{NO₃⁻}(%) e formação de NO₂⁻ e NH₄⁺ pelo NCTiO₂-Pd5%-Sn2%.

Conc. HCOOH mmol.L ⁻¹	C _{NO₃⁻} (%)	NO ₂ ⁻ formado (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ formado (mg.L ⁻¹)	pH*
5	69	3,1	1,5	3,3 – 8,1
6,5	92	0,8	4,0	3,0 – 4,6
10	96	0,6	3,1	3,0 – 3,9
15	99	0	3,4	2,9 – 3,3
30	49	1,5	1,6	2,9 – 2,9

Condições reacionais: concentração inicial de 100 mg NO₃⁻.L⁻¹, solução a 20 °C e tempo de irradiação de 180 min. *Em 360 min de irradiação.

Neste trabalho conseguiu-se conversão de 100% de nitrato com pequenas quantidades de doador de elétrons, se comparado com o relatado na literatura, o que é vantajoso devido a menor quantidade de HCOOH ou HCOO⁻ residual ao final da degradação de nitrato (SÁ et al., 2009; SHAND & ANDERSON, 2013; SOARES et al., 2014; WANG et al., 2009; WEHBE et al., 2009; YANG et al., 2013; ZHANG et al., 2005).

Um importante parâmetro a ser analisado é a razão molar entre HCOOH e NO₃⁻, na qual variações determinam teoricamente quais produtos são favorecidos, para a degradação de nitrato a N₂ esta razão deve ser de 2,5, para maior formação de nitrito e de amônio os valores devem ser 1 e 4, respectivamente (YANG et al., 2013), conforme Figura 9.

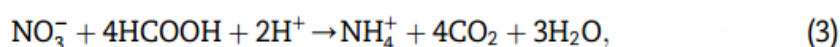
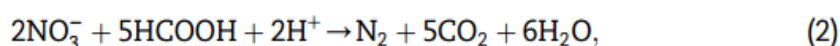
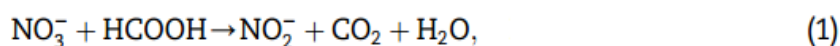


Figura 9. Equações químicas da reação de nitrato com ácido fórmico [15].

A razão ótima encontrada neste trabalho para o catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% é igual a 9, bem acima da razão teórica, valores maiores ou menores que estes possuem menor atividade e seletividade a N₂, conforme apresentado na Figura 10. A diferença das razões teórica e real se deve a efeitos cinéticos do sistema, como impedimentos de sítios ativos, aspectos difusionais, temperatura, dentre outros. Portanto, para se conseguir os melhores resultados deve-se trabalhar próximo desta razão, considerando o aparato e variáveis experimentais e o catalisador utilizado neste trabalho.

A adição de 15 mmol.L⁻¹ de HCOOH à solução de nitrato a ser degradada fotocataliticamente melhora todas as variáveis constantes na Tabela 7, frente a outras concentrações do redutor. Utilizando a concentração de ácido fórmico acima, houve melhora da seletividade a N₂, a NO₂⁻ e a NH₄⁺ e se converteu 75% de nitrato 17 e 36 minutos antes dos experimentos que continham 10 e 6,5 mmol.L⁻¹ de HCOOH.

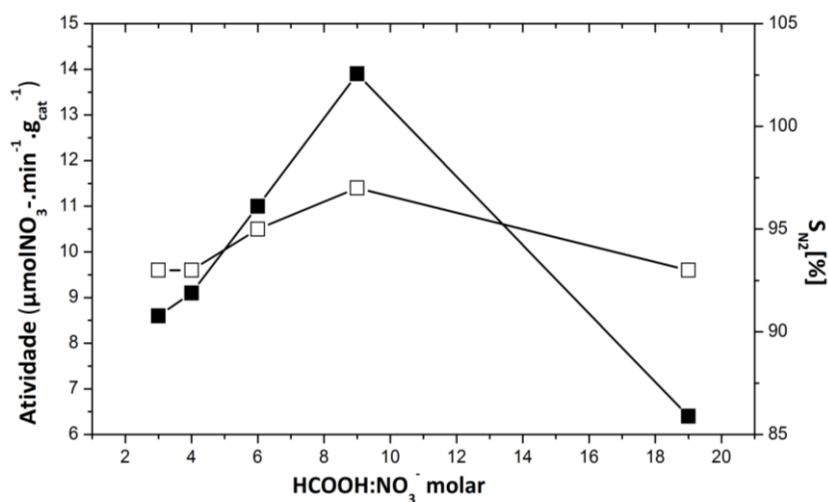


Figura 10. Gráfico da razão molar de HCOOH:NO₃⁻ pela atividade e seletividade a N₂ do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% em 180 min de irradiação. Quadrado vazio (◻) = seletividade a N₂ e quadrado cheio (◼) = atividade do catalisador.

Tabela 7. Influência da concentração de HCOOH na atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e no tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75% considerando o catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%.

Conc. HCOOH mmol.L ⁻¹	Conversão de 75% de NO ₃ ⁻				Tempo (min)
	Atividade (μmolNO ₃ ⁻ .min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)	S _{NO₂⁻} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{N₂} (%)	
6,5	10	4	6	90	133
10	12,4	5	3	92	124
15	19,6	4	2	94	97

2.4.2 EFEITO DA ATIVAÇÃO DO CATALISADOR E DA FONTE DE RADIAÇÃO

A Figura 11A mostrou que a ativação do catalisador e a faixa espectral da radiação incidente do material são determinantes para a conversão completa de nitrato. A utilização de lâmpada UV-A e a não utilização da lâmpada altera muito pouco a conversão de nitrato, cerca de 9% maior para o primeiro teste. O catalisador, portanto, necessitou de comprimentos de onda menores que a região do UV-A para que ocorresse o processo de transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução e a fotocatalise se processasse com os elétrons energeticamente excitados na superfície do catalisador. Quando se mudou para a radiação UV-C, porém sem ativar o catalisador, verificou-se apenas uma leve melhora deste resultado, isto apontou que a reação de redução se processou preferencialmente em sítios ativos reduzidos da superfície do catalisador gerados na ativação com H_2 in situ. Logo, percebe-se a complexidade inerente ao processo fotocatalítico em questão, pois não basta apenas contemplar uma das variáveis, como o comprimento de onda que tenha energia superior ao bandgap do catalisador. Se não houver sítios ativos que concentrem ou aprisionem as cargas elétricas geradas, a conversão não será satisfatória, e vice-versa.

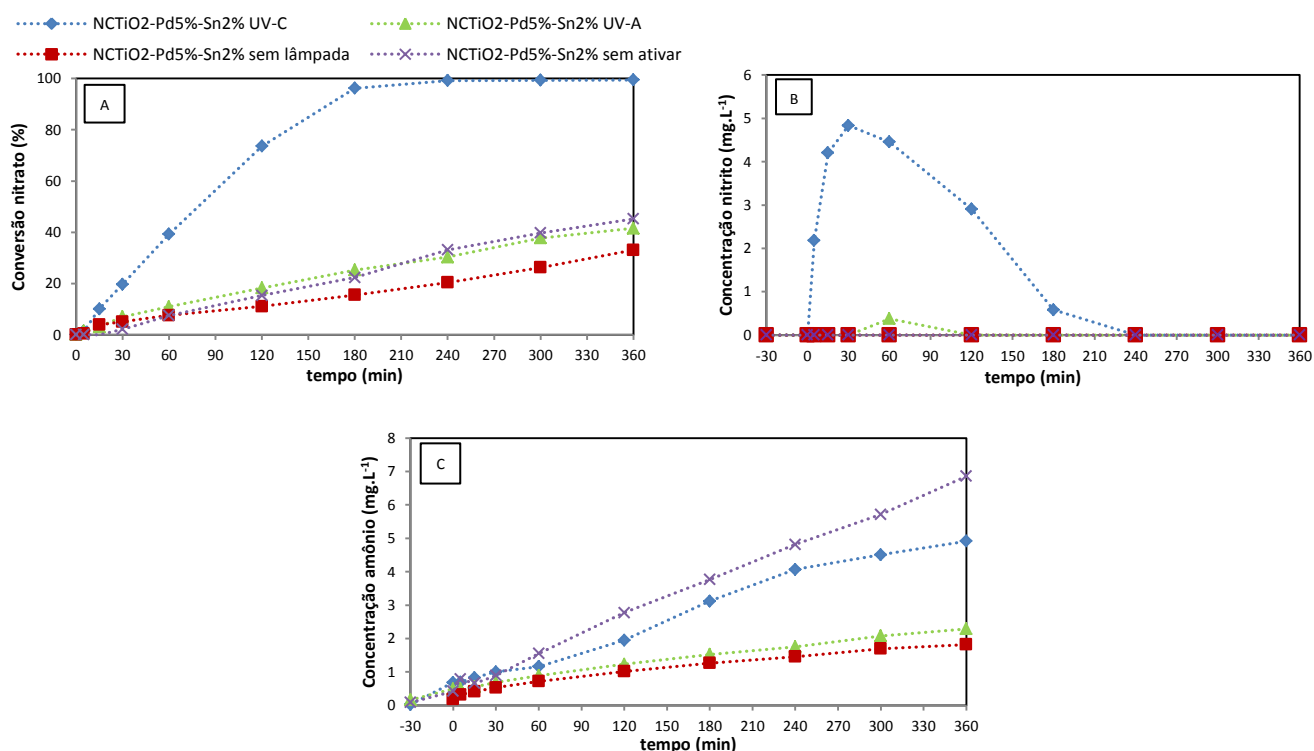


Figura 11. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) pelo catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% com lâmpada UV-C, UV-A, sem lâmpada e sem ativar o catalisador e com a lâmpada UV-C até o tempo reacional de 360 min. [HCOOH] = 10 mmol.L⁻¹ e temperatura da solução 20 °C.

A curva de formação de nitrito, Figura 11B, revelou alguns pontos em comum em relação ao mecanismo da reação que ocorreu com os suportes. Primeiro, praticamente não houve liberação de nitrito para a solução quando não se ativou o catalisador, não se ligou a lâmpada ou se utilizou a região UV-A. Provavelmente a redução de nitrato nestes três ensaios ocorreu em um mesmo sítio ativo produzindo ao final N_2 ou NH_4^+ , o qual pode ser o mesmo do suporte precursor, rota que pode ter sido favorecida pela falta de energia para geração ideal de elétrons e lacunas, ou pela falta de sítios ativos reduzidos que aprisionam estas cargas.

Surpreendente foi a maior quantidade de amônio produzido quando não se ativou o catalisador, Figura 11C, que pode ser atribuído ao favorecimento da redução de nitrito pelo H_2 ao invés dos elétrons aprisionados na superfície e/ou pela grande dispersão dos sítios ativos de adsorção de nitrato e nitrito que favoreceram a redução para amônio (BARRABÉS & SÁ, 2011; SÁ & ANDERSON, 2008).

2.4.3 EFEITO DO REUSO DO CATALISADOR

Um aspecto importantíssimo para a aplicabilidade do catalisador é saber quantas vezes ele pode ser reutilizado sem perder sua atividade e seletividade iniciais, resultando num maior tempo de vida do mesmo. Saber se esta reutilização necessita de ativação a cada teste experimental também é fundamental para entender a perda de eficiência do material. Utilizou-se o prefixo “t” e um número para indicar quantas vezes foi reutilizado o catalisador, por exemplo, t5 indica que o catalisador foi reutilizado 5 vezes.

Ao se testar o catalisador que já foi usado uma vez (t1) sem ativá-lo in situ, se observou a menor conversão de nitrato dentre aqueles presentes na Figura 12A, mostrando mais uma vez que a produção de sítios ativos reduzidos é essencial para a degradação total de nitrato. Agora, na comparação deste catalisador com aquele novo que não foi ativado, como comentado na seção 2.4.2, Figura 11A, verificou-se uma diferença de 30% de conversão, a qual pode estar ligada a maior quantidade de sítios ativos reduzidos remanescentes de uma primeira ativação com H_2 . Os resultados da conversão de nitrato, mostrado na Figura 12A, revelaram que o catalisador não se desativa ou é envenenado facilmente, pois ocorreu uma queda para 81% de conversão ao final da reação somente na quinta vez em que ele foi reutilizado, sendo que até a quarta reutilização ele manteve degradação de nitrato acima de 87%.

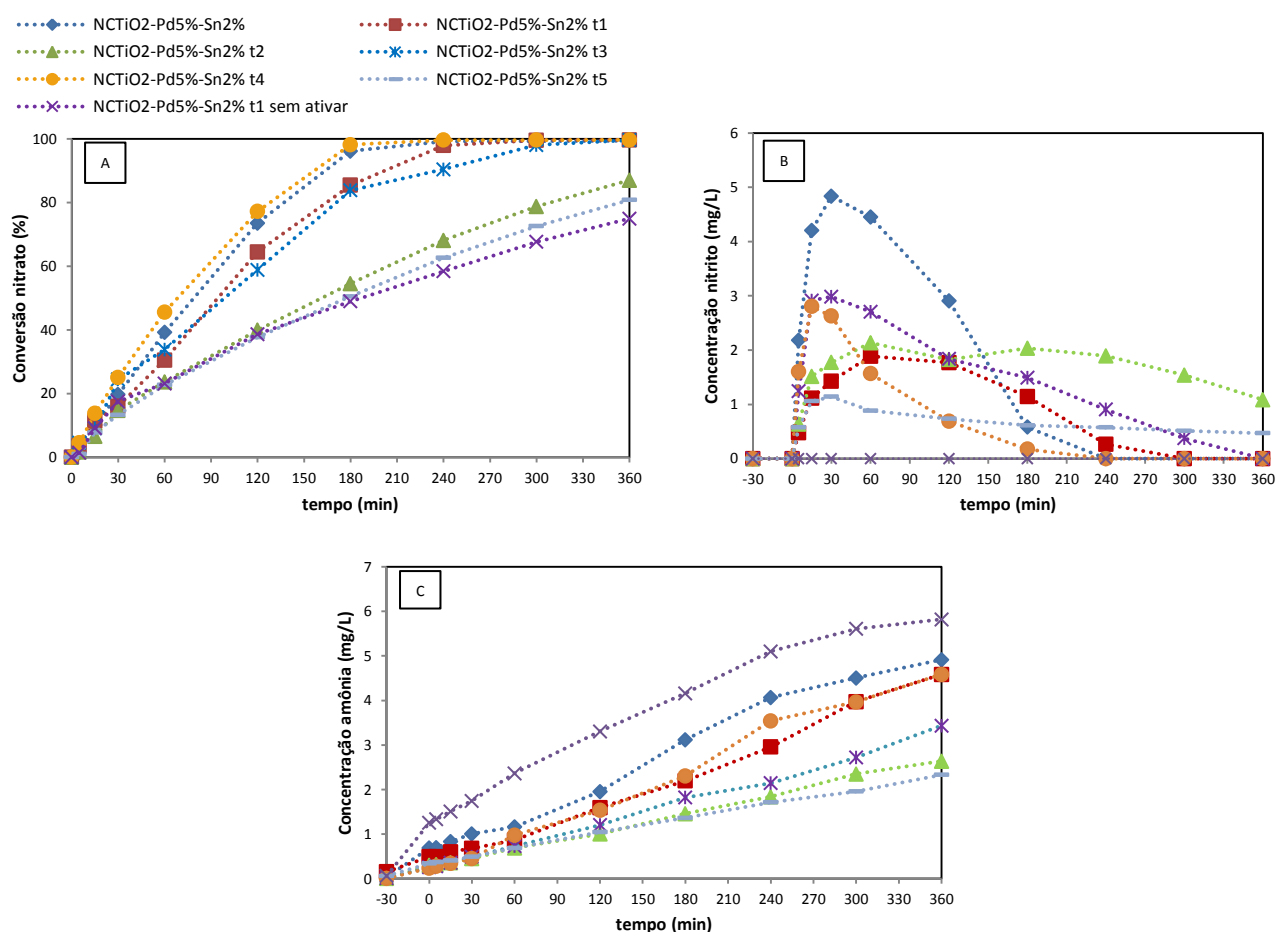


Figura 12. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) pelo catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%, reutilizado por cinco vezes e reutilizado uma vez sem ativar o catalisador novamente até o tempo reacional de 360 min.

Conforme seção anterior, o catalisador que não foi ativado com H₂ in situ não liberou nitrito para a solução, evidenciando que a redução de nitrato e de nitrito ocorreu em um mesmo sítio ativo. Notou-se que quanto mais se reutiliza o catalisador menor é a quantidade máxima de nitrito formado e/ou liberado para a solução. Observou-se também que a degradação de nitrito durante a reação se tornou mais lenta nos experimentos t2, t3 e t5, não sendo este fenômeno visto em t4. Tal observação indica que a ativação in situ pode gerar sítios ativos reduzidos distribuídos de forma diferente a cada procedimento, uma vez que a maior dispersão dos sítios adsorvedores/redutores de nitrito pode determinar a velocidade de sua redução e a formação dos produtos N₂ ou NH₄⁺ (PRÜSSE & VORLOP, 2001).

O catalisador que não sofreu ativação foi o que mais formou amônio, similar ao verificado na Seção 2.4.2 Figura 11C. Esta constatação corrobora para se acreditar que a ativação in situ contribui para a menor dispersão e/ou criação de aglomerados de sítios ativos reduzidos, levando a menor produção de amônio. A reutilização do catalisador mostrou que a formação de amônio diminuiu, Figura 12C, conforme visto para o nitrito, Figura 12B, sendo que no teste com o catalisador reutilizado pela quinta vez se observa a menor quantidade de amônio formado.

A Tabela 8 mostra que após o primeiro teste houve melhora na seletividade a nitrito e a nitrogênio até o último ensaio realizado, a seletividade a amônio foi praticamente mantida. Ocorreram variações quanto ao tempo de degradação de 75% de nitrato e a atividade fotocatalítica, possivelmente devido a não reprodutibilidade da ativação in situ do catalisador.

Tabela 8. Influência da reutilização do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% na atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e no tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75%.

Catalisador	Conversão de 75% de NO ₃ ⁻				Tempo (min)
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	S _{NO₂} (%)	S _{NH₄⁺} (%)	S _{N₂} (%)	
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2%	12,4	5	3	92	124
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2% t1	11,6	2	3	95	150
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2% t2	6,7	2	3	95	279
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2%t3	12,0	2	2	96	159
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2% t4	15,1	1	2	97	116
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2% t5	5,6	1	3	96	317
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2% t1 sem ativar	4,5	0	9	91	360

Em geral, os resultados quanto à reutilização do catalisador foram muito promissores, pois se conseguiu seletividade a N₂ acima de 95% e a conversão de nitrato só não foi completa no segundo e quinto teste, porém com conversão acima de 81%. Mesmo quando não o ativando, o catalisador t1 produziu alta seletividade a N₂ e degradação considerável de nitrato (75% de conversão de nitrato).

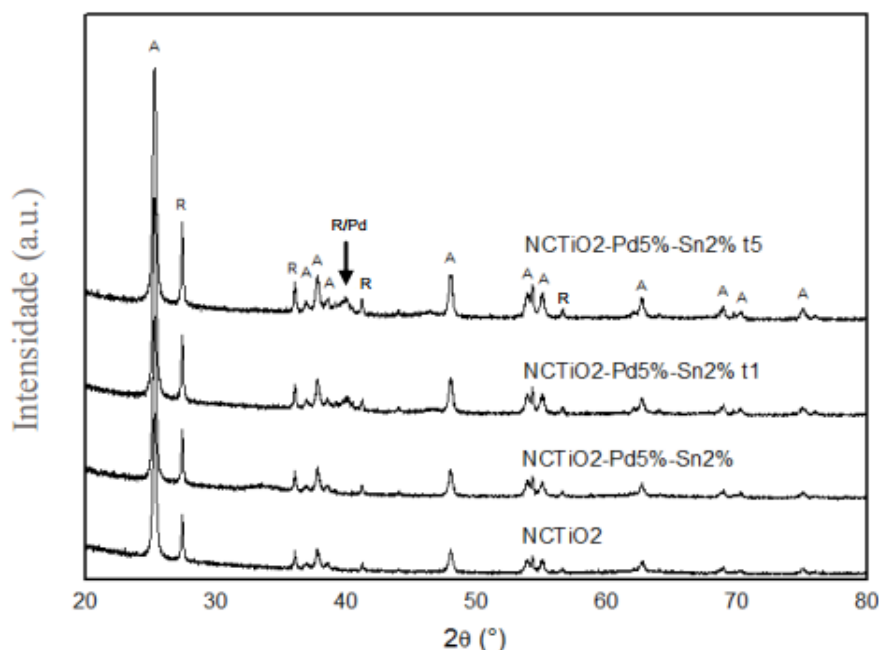


Figura 13. Difratogramas de raios X do suporte NCTiO₂, NCTiO₂-Pd5%-Sn2% novo, testado uma e cinco vezes. A = anatase; R = rutilo. R/Pd = rutilo ou paládio metálico.

A partir da comparação dos difratogramas na Figura 13 foi possível observar que a fase cristalina predominante do TiO₂ do suporte NCTiO₂, do catalisador novo e usado é a anatase tetragonal com ângulos de difrações dos respectivos planos cristalinos em: 25,1° e (101), 37° e (103), 37,5° e (112), 38° e (004), 48° e (200), 54° e (105), 55° e (211), 63,5° e (204), 67° e (116), 68° e (220), e 75° e (215), conforme a carta cristalográfica JCPDS 21-1272. A fase cristalina rutilo tetragonal do TiO₂ é verificada em 27°, 36°, 39°, 43° e 57° referente aos seguintes planos cristalinos (110), (101), (200), (111) e (220) respectivamente, conforme a JCPDS 21-1276 (CÁRDENAS-LIZANA et al., 2010; GAO et al., 2004; GUO et al., 2012; LI et al., 2010; LUIZ et al., 2012; WANG et al., 2011; WEHBE et al., 2009; YU et al., 2013). Os difratogramas do suporte e do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% são muito similares coincidindo todos os picos em posição e intensidade. Em contrapartida, este catalisador reutilizado uma e cinco vezes apresentou diferenças sensíveis quanto ao aumento da intensidade de picos, que apontou um aumento da cristalinidade do material. Houve também o aparecimento de mais um pico em aproximadamente 40°, que pode ser conferido a maior presença da fase rutilo e/ou ao paládio metálico que surgiu após a redução (ativação) do catalisador *in situ* antes do teste fotocatalítico que apresenta um pico de grande intensidade neste ângulo de difração

referente ao plano cristalino (111), carta JCPDS 89-4897 (BABU et al., 2009; WANG et al., 2011; ZHANG et al., 2008).

Calculou-se o tamanho médio dos cristalitos pela largura a meia altura do pico correspondente a difração da fase anatase localizado no ângulo 27° usando a equação de Scherrer [14], os valores são mostrados na Tabela 9. A deposição metálica praticamente não alterou os tamanhos dos cristalitos, todavia, verificou-se um aumento de 13 nm do catalisador novo para aquele utilizado cinco vezes que indica que o uso e ativação do catalisador *in situ* repetidamente podem levar a uma sensível alteração na estrutura cristalina para a formação da fase de TiO_2 mais estável, rutilo.

Tabela 9. Tamanho médio dos cristalitos em nanômetros do suporte NCTiO_2 e do catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ novo e reutilizado uma e cinco vezes.

Material	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
NCTiO_2	220
$\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$	227
$\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\% t1}$	228
$\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\% t5}$	242

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostraram que o suporte e os catalisadores suportados em dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono, principalmente impregnados com Pd e Sn, foram bastante efetivos na redução fotocatalítica de nitrato. Conseguiu-se degradação total de nitrato e de nitrito, e pequena formação de amônio utilizando concentrações muito baixas de ácido fórmico no experimento.

O catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ foi o que apresentou o melhor resultado devido a sua alta atividade fotocatalítica, pequena formação de amônio, alta resistência e estabilidade físico-química, mantendo altas taxas de conversão de nitrato após ser reutilizado por cinco vezes. Observou-se também que parâmetros experimentais, tais como quantidade de doador de elétrons e faixa espectral da fonte de radiação foram determinantes para ser obtido alta atividade fotocatalítica, sendo que esta foi conseguida com o uso de 15 mmol.L^{-1} de ácido fórmico e radiação UV-C.

REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA e WEF, Standard Methods: for the examination of water and wastewater. E.W. Rice et al., Ed.; APHA, Washington, p. 1355, 2012.
- BABU, N.S. et al. Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion. **Catalysis Today**. V. 141, p. 120-124, 2009.
- BARBALHO, M. G. S.; CAMPOS, A. B. Vulnerabilidade natural dos solos e águas do estado de Goiás à contaminação por vinhaça utilizada na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar. **Boletim Goiano de Geografia**. V. 30, p. 155-170, jan./jun. 2010. Disponível em: <<http://www.revistas.ufg.br/index.php/bgg/article/view/11202/8006>>. Acesso em: 08 de Nov. 2013.
- BARBOSA, A. M.; ARAÚJO, E. S. Análise química multi-elementar de amostras de água em municípios da mesorregião sul de Goiás. **Revista Eletrônica do Curso de Geografia**. Jataí-GO: Universidade Federal de Goiás. N. 13, p. 106-122, jul-dez 2009. Disponível em: <<http://revistas.jatai.ufg.br/index.php/geoambiente/article/view/968/532#.UpJKFNJHR2E>>. Acesso em: 10 de nov. 2013.
- BARBOSA, D.P. et al. The use of a cation exchange resin for palladium-tin and palladium-indium catalysts for nitrate removal in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 366, p. 294-302, 2013.
- BARBOSA, D.P. **Redução de espécies nitrato em água sobre catalisadores bimetálicos de paládio**. 2011. 188 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- BARRABÉS, N. et al. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 62, p. 77-85, 2006.
- BARRABÉS, N.; SÁ, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 104, p. 1-5, mar. 2011.
- BOCCUZZI, F. et al. Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production. **Catalysis Today**. V. 75, p. 169-175, 2002.
- CAMPOS, T. S.; ROHLFS, D. B. **Avaliação dos valores de nitrato em águas subterrâneas e sua correlação com atividades antrópicas no município de Águas Lindas de Goiás**. Programa de Pós-Graduação em Biociências Forense. Instituto de Estudos Farmacêuticos/Pontifícia Universidade Católica de Goiás. 2010. Disponível em: <<http://www.cpgls.ueg.br/ArquivosUpload/1/File/V%20MOSTRA%20DE%20PRODUO%20CIENTIFICA/SAUDE/86.pdf>>. Acesso em: 09 de Nov. 2013.
- CÁRDENAS-LIZANA, F. et al. Gas phase hydrogenation of nitroarenes: A comparison of the catalytic action of titania supported gold and silver. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 326, p. 48 – 54, 2010.
- DODOUCHE, I. et al. Palladium-tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 93, p. 50-55, 2009.

DOLAT, D et al. One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C – TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation. **Applied catalysis B: Environmental**. V. 115 – 116, p. 81 – 89, 2012.

EPRON, F. et al. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: role of the interaction between copper and platinum in the reaction. **Journal of Catalysis**. V. 198, p. 309-318, 2001.

FUJISHIMA, A. et al. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**. V. 63, p. 515-582, 2008.

GAO, W. et al. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 46, p. 341-351, 2003.

GAO, W. et al. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. **Catalysis Today**. V. 90, p. 331-336, 2004.

GARRON, A. et al. Effect of the support on tin distribution in Pd-Sn/Al₂O₃ and Pd-Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 59, p. 57-69, 2005.

GUO, Y. et al. The effect of TiO₂ doping on the catalytic properties of nano-Pd/SnO₂ catalysts during the reduction of nitrate **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 125, p. 21-27, 2012.

HIRAYAMA, R. et al. Combinational effect of Pt/SrTiO₃:Rh photocatalyst and SnPd/Al₂O₃ non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water under visible light irradiation **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 144, p. 721-729, 2014.

HONG, J et al. Preparation of novel titania supported palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene to ethylene. **Catalysis Communications**. V. 8, p. 593 – 597, 2007.

JIN, M. et al. Low temperature CO oxidation over Pd catalysts supported on highly ordered mesoporous metal oxides. **Catalysis Today**. V. 185, p. 183 – 190, 2012.

JUNG, J. et al. Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 127, p. 148-158, 2012.

KIM, M. et al. Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 142-143, p. 354-361, 2013.

KOMINAMI, H. et al. Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles. **Chemical Communications**. p. 2933-2935, 2005.

LI, L. et al. Photocatalytic nitrate reduction over Pt-Cu/TiO₂ catalysts with benzene as hole scavenger. **Journal of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**. V. 212, p. 113-121, 2010.

LUIZ, D.B. et al. Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal-modified TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 246, p. 36-44, ago. 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, Brasília, DF, dez. 2011.

OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality. 4ª Ed. Suíça: World Health Organization, 2011. p. 564. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 10 out. 2013.

Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers: concerning titanium dioxide. Colipa S75, Oct. 2000. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/opinions/sccnfp_opinions_97_04/index_en.htm>. Acesso em: 16 de Nov. 2015.

PALOMARES, A. E. et al. Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. **Catalysis Today**. V. 149, p. 348-351, 2010.

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

RESENDE, A. V. **Agricultura e Qualidade da Água: Contaminação da Água por Nitrato**. Documentos 57. Planaltina – DF: Embrapa Cerrados, 2002. p. 28. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/24718/1/doc_57.pdf>. Acesso: 20 nov. 2013.

SÁ, J. et al. Can TiO₂ promote the reduction of nitrates in water? **Journal of Catalysis**. V. 234, p. 282-291, 2005.

SÁ, J.; ANDERSON, J.A. FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 77, p. 409-417, 2008.

SÁ, J. et al. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 85, p. 192-200, 2009.

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**. V. 3, p. 879-899, jan. 2013.

SIKHWIVHILU, L.M. et al. Selective hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene over palladium supported nanotubular titanium dioxide derived catalysts. **Catalysis Communications**. V. 8, p. 1999-2006, 2007.

SOARES, O.S.G.P. et al. Pd-Cu an Pt-Cu catalysts supported on carbon nanotubes for nitrate reduction in water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 49, p. 7183-7192, jul. 2010.

SOARES, O.S.G.P. et al. Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports. **Desalination**. V. 279, p. 367-374, 2011.

SOARES, O.S.G.P. et al. Kinetic modeling of nitrate reduction catalysed by Pd-Cu supported on carbon nanotubes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 51, p. 4854-4860, 2012.

SOARES, O.S.G.P. et al. Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂. **Chemical Engineering Journal**. V. 251, p. 123-130, 2014.

WANG, C. et al. Rutile TiO₂ nanowires on anatase TiO₂ nanofibers: a branched heterostructured photocatalysis via interface-assisted fabrication approach. **Journal of Colloid And Interface Science**. V. 363, p. 157-164, 2011.

WANG, Y. et al. Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over copper-palladium supported on active carbon. **Applied Catalysis A: General**. V. 361, p. 123-129, 2009.

WEHBE, N. et al. Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water. **Applied Catalysis A: General**. V. 368, p. 1-8, 2009.

WEN, B. M.; LIU, C. Y.; LIU, Y. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO₂ nanowires. **New Journal of Chemistry**. V. 29, p. 969-971, jun. 2005.

YANG, D. et al. Nitrate hydrogenation on Pd-Cu/TiO₂ catalyst prepared by photo-deposition. **Catalysis Today**. V. 175, p. 356-361, 2011.

YANG, T. et al. Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine. **Water Research**. V. 47, p. 1299-1307, 2013.

YU, X. et al. One-step ammonia hydrothermal synthesis of single crystal anatase TiO₂ nanowires for highly efficient dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry. A**. V. 1, p. 2110-2117, 2013.

ZHANG, F. et al. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. **Journal of Catalysis**. V. 232, p. 424-431, mai. 2005.

ZHANG, F. et al. Size-dependent hydrogenation selectivity of nitrate on Pd-Cu/TiO₂ catalysts. **Journal of Physical Chemical C**. V. 112, p. 7665-7671, 2008.

ZHANG, C. et al. Sodium-promoted Pd/TiO₂ for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature. **Environmental Science Technology**. V. 48, p. 5816-5822, 2014.