



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
MESTRADO EM QUÍMICA**

**JESSICA MIRANDA ABREU**

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES PARA APLICAÇÃO NA  
REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NITRATO**

**FORTALEZA**

**2016**

JESSICA MIRANDA ABREU

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO  
DE REDUÇÃO DO NITRATO

Dissertação apresentada ao Programa de  
Mestrado em Química da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Físico-Química.

Orientadora: Profª. Dra. Elisane Longhinotti.  
Co-orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A145d Abreu, Jessica Miranda.

Desenvolvimento de fotocatalisadores para aplicação na reação de redução do nitrato / Jessica Miranda Abreu. – 2016.

90 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Elisane Longhinotti.

Coorientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. fotocatálise. 2. redução fotocatalítica. 3. nitrato. I. Título.

CDD 540

---

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Jessica Miranda Abreu

Jessica Miranda Abreu

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27/06/2016.

EXAMINADORES:

Elisane Longhinotti

Profa. Dra. Elisane Longhinotti  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Helena Becker

Prófa. Helena Becker  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Antônio Valentini

Prof. Antônio Valentini  
Universidade Federal do Ceará – UFC

A meus pais, Angela e Nilson, pelo incentivo à educação.  
À minha segunda mãe, Ilma, pela dedicação de uma vida inteira. A meu irmão, Jefferson, por deixar tudo tão especial. A meu noivo, Tiago, por todo carinho e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a Deus, por ter me dado força, coragem e perseverança para a realização deste Mestrado.

A meus pais, Angela e Nilson, por toda dedicação, amor e cuidado, que me fizeram alcançar inúmeras conquistas.

A meu irmão, Jefferson, por me ensinar o que é superação.

À minha tia, Ilma, uma segunda mãe, pelo cuidado e carinho.

A meu noivo, Tiago, por todo amor, carinho, atenção e fé, atuando como porto seguro nos momentos em que mais precisei.

Aos meus familiares, pelo apoio e atenção.

À minha orientadora, Elisane Longhinotti, exemplo de ética e de compromisso, por todos os ensinamentos, pela paciência e por acreditar.

Aos professores Antoninho Valentini e Helena Becker, pela fundamental colaboração durante as etapas de desenvolvimento deste e de outros trabalhos. Ao professor José Marcos Sasaki, pela disponibilização das análises de difração de raios X.

Aos amigos do grupo LABMA, ao qual pertenço, por toda a contribuição profissional recebida; aos amigos da família Langmuir, por me acolherem tão bem, tornarem meus dias de trabalho mais leves e me ajudarem sempre que fosse preciso; aos amigos do grupo GQMat, por toda a colaboração.

Aos meus amigos de longa data, sejam do colégio ou da graduação, pelo companheirismo, apoio e pelos momentos de grande felicidade.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, fizeram de mim a pessoa que hoje sou.

**“A persistência é o caminho do êxito”**

*Charles Chaplin*

## **RESUMO**

A necessidade da remoção de íons nitrato de águas de consumo humano é cada vez mais crescente, devido à contaminação dos lençóis freáticos por essas espécies, que têm como principais fontes os fertilizantes e os esgotos domésticos e industriais. Nesse contexto, a fotocatálise aparece como um método eficaz para a eliminação desses íons, através da conversão destes a nitrogênio gasoso, que é inócuo ao meio ambiente. Assim, neste trabalho foram sintetizados catalisadores trimetálicos de Ag, Cu e Fe suportados em sílica e em alumina e catalisadores à base de dióxido de titânio comercial para aplicação na reação de redução photocatalítica do nitrato. Análises de adsorção de nitrogênio mostraram que os materiais mesoporosos suportados em  $\text{SiO}_2$  e em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram elevada área superficial. Pela difração de raios X, apenas as fases da alumina e do óxido de ferro foram identificadas nos materiais trimetálicos, e as fases anatase e rutilo, para as amostras contendo o  $\text{TiO}_2$ . As quantidades de metais presentes nas amostras foram próximas às calculadas e foram determinadas por análises de espectrometria de absorção atômica e de espectroscopia de energia dispersiva. Os ensaios catalíticos realizados para soluções padrão de nitrato, utilizando os catalisadores trimetálicos, mostraram que estes foram ineficientes na remoção dos íons, mesmo variando-se parâmetros, como pH e potência de irradiação da fonte de irradiação, e utilizando-se elevadas quantidades de catalisador. Os testes realizados apenas com o  $\text{TiO}_2$  comercial resultaram em elevadas conversão de nitrato e seletividade a  $\text{N}_2$  (69,5 e 99,5%, respectivamente), entretanto a presença dos íons sulfato, fosfato e fluoreto em solução inativaram o photocatalisador. O uso da prata como dopante do dióxido de titânio resultou em uma maior conversão dos íons  $\text{NO}_3^-$ . No entanto, ensaios realizados com amostra real (água de poço da região de Fortaleza) revelaram uma elevada perda na atividade dos catalisadores.

Palavras-chave: fotocatálise, redução photocatalítica, nitrato.

## **ABSTRACT**

The necessity to remove nitrate ions from drinking water is growing, due to contamination of groundwater by these species, which has as main sources the fertilizers and the domestic and industrial sewage. In this way, photocatalysis appears as a method to convert these ions to gaseous nitrogen, which is environmentally harmless. In this work, trimetallic catalysts of Ag, Cu and Fe supported on silica and alumina, and catalysts based in commercial titania were synthesized to application in the photocatalytic reduction of nitrate. Nitrogen adsorption analysis showed that the mesoporous materials supported in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  had elevated surface area. From the X ray diffraction, only alumina and iron oxide phases were identified in trimetallic materials, and to the  $\text{TiO}_2$  only anatase and rutile phases. The content of metals in the catalysts, determined by atomic absorption spectrometry and energy dispersive spectroscopy analysis, were closed to calculated values. Experiments performed using trimetallic catalysts showed they were ineffective to remove nitrate ions from standard solutions, even optimizing parameters, as pH and the power of the irradiation source. Tests performed with commercial  $\text{TiO}_2$  result in pronounced nitrate conversion and high  $\text{N}_2$  selectivity (69.5 and 99.5%). However, the presence of sulphate, phosphate and fluoride ions in solution leads to catalyst inactivation. The silver introduced as a dopant in the titanium dioxide improved the results showing a higher conversion of the nitrate ions. Experiments performed with groundwater as sample showed a high loss of activity of the catalysts.

**Keywords:** photocatalysis, photocatalytic reduction, nitrate.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<i>1.1 Remoção de nitrato em fase líquida.....</i>	<i>18</i>
<i>1.2 Reação de desnitrificação catalítica.....</i>	<i>20</i>
<i>1.3 Reação de desnitrificação fotocatalítica .....</i>	<i>21</i>
<i>1.4 Síntese de catalisadores .....</i>	<i>23</i>
1.4.1 Alumina .....	25
1.4.2 Sílica .....	26
1.4.3 Titânia.....	28
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
<i>2.1 Objetivo geral.....</i>	<i>30</i>
<i>2.2 Objetivos específicos .....</i>	<i>30</i>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
<i>3.1 Síntese dos materiais .....</i>	<i>31</i>
3.1.1 Síntese dos materiais de alumina.....	31
3.1.2 Síntese dos materiais de sílica .....	32
3.1.3 Síntese dos materiais à base de titânia.....	33
<i>3.2 Caracterizações .....</i>	<i>36</i>
3.2.1 Espectrometria de absorção atômica .....	36
3.2.2 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	36
3.2.3 Difração de raios X.....	37
3.2.4 Redução à temperatura programada .....	37
3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	37
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura .....	38
3.2.7 Cromatografia de íons .....	38

<b>3.3 Testes fotocatalíticos.....</b>	<b>38</b>
3.3.1 Testes utilizando-se os catalisadores suportados em sílica e em alumina.....	39
3.3.2 Testes utilizando-se os catalisadores à base de titânia .....	39
3.3.3 Análise dos íons nitrato, nitrito e amônio.....	40
<b>4   RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Isotermas de adsorção de nitrogênio .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 Análise química .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 Difração de raios X das amostras calcinadas.....</b>	<b>46</b>
<b>4.4 Redução à temperatura programada .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5 Difração de raios X das amostras reduzidas.....</b>	<b>53</b>
<b>4.6 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>55</b>
<b>4.7 Testes fotocatalíticos.....</b>	<b>57</b>
4.7.1 Efeito da alumina e da sílica como suporte no desempenho dos catalisadores trimetálicos .....	57
4.7.2 Efeito da adição de prata no desempenho dos catalisadores suportados em alumina e em sílica.....	58
4.7.3 Efeito do pH no desempenho dos catalisadores suportados em alumina e em sílica .....	60
4.7.4 Efeito da potência da fonte de irradiação no desempenho do catalisador suportado em sílica.....	63
4.7.5 Efeito da concentração do catalisador suportado em sílica na fotorredução do nitrato ..	64
4.7.6 Cinética de fotodegradação do nitrato pelo dióxido de titânio.....	65
4.7.7 Efeito da concentração de ácido fórmico no desempenho do dióxido de titânio .....	66
4.7.8 Efeito dos íons sulfato, carbonato, fosfato, fluoreto e cloreto no desempenho do dióxido de titânio .....	68
4.7.9 Efeito da potência de irradiação da lâmpada .....	72
4.7.10 Efeito da adição dos metais Ag, Cu, Fe e Ni no desempenho do dióxido de titânio....	73
4.7.11 Efeito do protocolo de impregnação da Ag no desempenho do dióxido de titânio.....	75

4.7.12 Efeito do teor de Ag no desempenho do dióxido de titânio .....	77
4.7.13 Desempenho dos catalisadores contendo TiO <sub>2</sub> em amostra real .....	78
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral de fotogeração do par elétron/vacância .....	18
Figura 2: Esquema geral de redução catalítica do nitrato.....	20
Figura 3: Captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal dopante.....	22
Figura 4: Preenchimento das vacâncias fotogeradas pelo doador de elétron. ....	23
Figura 5: Estrutura de espinélio da alumina. ....	25
Figura 6: Arranjo dos átomos de silício e de oxigênio na sílica.(a), grupo siloxano (b), grupo silanol isolado (c), grupos silanóis vicinais (d) e grupos silanóis geminais (e). ....	27
Figura 7: Polimorfos do dióxido de titânio: anatase (a), rutilo (b) e bruquita (c). As esferas azuis representam os átomos de titânio, enquanto as vermelhas, os de oxigênio.....	28
Figura 8: <i>Band gaps</i> e posições das bandas de valência e de condução, relativos ao vácuo e aos potenciais de oxirredução na fotólise da água, de diferentes semicondutores. ....	29
Figura 9: Esquema geral de síntese dos catalisadores contendo alumina.....	32
Figura 10: Esquema geral de síntese dos materiais contendo sílica. ....	33
Figura 11: Esquema geral de síntese do catalisador FR1-Ti/Ag pelo método da fotorredução, com oxidação da Ag ao final do processo. ....	35
Figura 12: Esquema geral de síntese do catalisador FR2-Ti/Ag pelo método da fotorredução, sem oxidação da Ag ao final do processo.....	35
Figura 13: Esquema geral do sistema fotocatalítico utilizado nos ensaios para conversão dos íons nitrato. ....	39
Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras suportadas em alumina e em sílica calcinadas em ar a 550 °C. Os pontos cheios são referentes ao processo de adsorção, enquanto os vazios, ao de dessorção. ....	42
Figura 15: Curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas utilizando-se o modelo BJH de dessorção para as amostras suportadas em sílica e em alumina calcinadas em ar a 550 °C. ....	43
Figura 16: Difratograma de raios X das amostras contendo alumina calcinadas em ar a 550 °C. ....	46

Figura 17: Difratogramas de raios X das amostras contendo sílica calcinadas em ar a 550 °C.....	48
Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de dióxido de titânio impregnadas com Ag, Cu, Fe e Ni (a) e impregnadas com Ag utilizando-se diferentes rotas sintéticas (b), todas calcinadas em 400 °C, durante 3 h. ....	49
Figura 19: Perfis de redução termoprogramada das amostras suportadas em alumina calcinadas em ar a 550 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> , utilizando mistura redutora de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 25 mL min <sup>-1</sup> .....	50
Figura 20: Perfis de redução termoprogramada das amostras suportadas em sílica calcinadas em ar a 550 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> , utilizando mistura redutora de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 25 mL min <sup>-1</sup> .....	51
Figura 21: Perfis de redução termoprogramada para as amostras suportadas em titânio calcinadas em ar a 400 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> , utilizando mistura redutora de H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 20 mL min <sup>-1</sup> . ....	53
Figura 22: Difratograma de raios X das amostras após ativação em hidrogênio. Condições: amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg reduzidas a 510 e a 600 °C, respectivamente, durante 1 h, sob fluxo de H <sub>2</sub> de 15 mL min <sup>-1</sup> , numa taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	54
Figura 23: Micrografias obtidas para o fotocatalisador de titânio comercial, sem tratamento térmico, com aumento de 50 000 x (a) e de 100 000 x (b).....	55
Figura 24: Efeito do suporte na performance fotocatalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica e em alumina. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, HCOOH 0,053 mol L <sup>-1</sup> , lâmpada UV 9W, 1 h de reação.....	57
Figura 25: Efeito da adição da prata na performance catalítica dos catalisadores AlFeCu (a) e SiFeCu (b). Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação. ....	59
Figura 26: Efeito do pH na performance catalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, pH estudado em 3,1 e 6,5, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação. ....	61
Figura 27: Esquema geral do efeito do pH na conversão dos íons nitrato (a) e na seletividade a nitrogênio gasoso (b). ....	62

Figura 28: Efeito da potência de irradiação da lâmpada na performance catalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,053 mol L <sup>-1</sup> de HCOOH, lâmpadas UV 9 e 25 W, 1 h de reação....	63
Figura 29: Diferentes sistemas photocatalíticos: deste trabalho (a), sistemas em geral (b).....	64
Figura 30: Performance catalítica do catalisador SiFeCuAg. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 4,0 g L <sup>-1</sup> de catalisador, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.....	65
Figura 31: Cinética de fotodegradação dos íons nitrato e de produção dos íons nitrito pelo catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,053 mol L <sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.....	66
Figura 32: Efeito da concentração de ácido fórmico na performance do catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, concentração de ácido fórmico variando de 0 a 0,106 mol L <sup>-1</sup> , lâmpada UV 25 W, 3 h de reação. ....	67
Figura 33: Efeito da concentração dos íons sulfato (a), carbonato (b), fosfato (c), fluoreto (d) e cloreto (e) na performance do catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L <sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação. ....	69
Figura 34: Gráficos de distribuição de espécies dos ácidos fluorídrico, carbônico, sulfúrico e fosfórico.....	70
Figura 35: Espectros de infravermelho para as amostras de TiO <sub>2</sub> obtidas após os testes de conversão de nitrato, realizado em pastilhas de KBr com concentração de amostra de 2% (m/m). ....	71
Figura 36: Efeito da potência de irradiação da lâmpada na performance do catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L <sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpadas UV de 9 e de 25 W, 3 h de reação.....	73
Figura 37: Efeito da adição de 1% (m/m) dos metais Ag, Cu, Fe e Ni na performance do catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L <sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.....	74
Figura 38: Efeito do protocolo de impregnação da Ag na performance do catalisador TiO <sub>2</sub> . Condições reacionais: 100 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L <sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.....	75

Figura 39: Efeito do teor de Ag na performance do catalisador TiO<sub>2</sub>. Condições reacionais: 100 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação..... 77

Figura 40: Ensaios utilizando os catalisadores TiO<sub>2</sub> e Ti/Ag em amostra real, recolhida de um poço localizado na Universidade Federal do Ceará, campus Pici. Condições reacionais: 44,28 ± 0,78 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação..... 79

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros operacionais de análise por EAA.....	36
Tabela 2: Propriedades texturais dos catalisadores calcinados em ar a 550 °C, medidas por fisisorção de N <sub>2</sub> .....	44
Tabela 3: Teores dos metais presentes nos materiais, determinados por EAA. Condições: amostras digeridas em água régia – 3:1 (v/v) HCl:HNO <sub>3</sub> – e analisadas nos comprimentos de onda dos íons Fe, Cu, Ag e Ni (248,3, 324,8, 328,1 e 232,0 nm, respectivamente). .....	45
Tabela 4: Percentuais dos constituintes das amostras contendo TiO <sub>2</sub> , cujos valores foram obtidos através de medidas de EDS.....	56
Tabela 5: Lixiviação dos metais presentes nas amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg após testes photocatalíticos. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, HCOOH 0,053 mol L <sup>-1</sup> , lâmpada UV 9W,1 h de reação. ....	58
Tabela 6: Lixiviação dos metais presentes nas amostras AlFeCuAg, AlFeCu, SiFeCuAg e SiFeCu após testes photocatalíticos em que se avaliou o efeito da adição da Ag. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L <sup>-1</sup> de catalisador, 0,053 mol L <sup>-1</sup> de HCOOH, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação. ....	60
Tabela 7: Lixiviação dos metais presentes na amostra SiFeCuAg após testes photocatalíticos em que se variou o pH reacional. Condições reacionais: 55 mg L <sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L <sup>-1</sup> de catalisador, pH estudado em 3,1 e 6,5, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação. ....	63
Tabela 8: Concentração dos ânions presentes na amostra de água de poço, utilizando-se cromatografia de íons. ....	78
Tabela 9: Constantes dos produtos de solubilidade de precipitados formados com a prata....	80

## 1 INTRODUÇÃO

O primeiro relato conhecido do uso de catalisadores inorgânicos data de 1552, quando se utilizou ácido sulfúrico para acelerar a conversão de álcool em éter. [1] O termo catálise, entretanto, foi proposto apenas em 1835, por Jöns Jakob Berzelius, que identificou uma “força” comum que regia diferentes processos descritos por alguns pesquisadores, [2] quase três séculos depois da descrição do uso do  $H_2SO_4$  como catalisador. Desde então, a catálise aparece como principal método para o controle de reações químicas, visto que permite a produção de determinados compostos com elevado rendimento e em um curto intervalo de tempo. Essa seletividade a determinados produtos aliada a uma alta atividade é de grande interesse para a indústria, pois possibilita a obtenção de um processo mais eficiente, resultando em menores custos. [3]

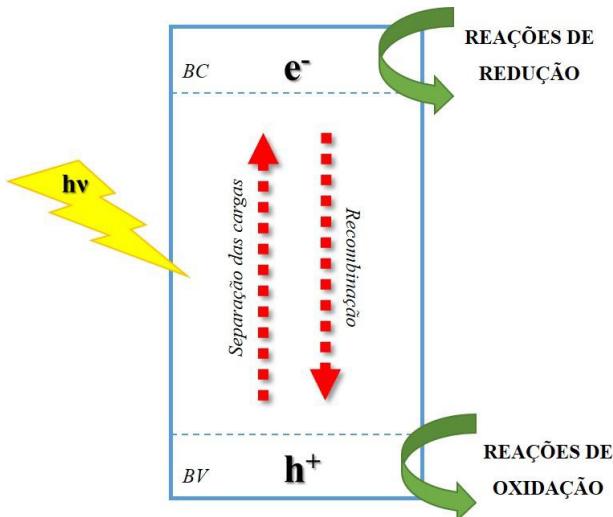
Em catálise, o uso de catalisadores heterogêneos é bastante difundido devido à facilidade de remoção destes do meio reacional, o que os possibilita serem reutilizados em reações subsequentes. Essa característica é especialmente vantajosa, uma vez que a aplicação de catalisadores homogêneos necessita de processos de separação, muitas vezes, tecnicamente ineficazes e financeiramente onerosos. Além disso, o risco de contaminação do meio quando esses compostos são utilizados é bastante superior. [4]

Processos que utilizam catalisadores heterogêneos envolvem várias etapas, como adsorção, reação, dessorção e difusão de reagentes e produtos na superfície dos materiais, tornando o controle do processo mais difícil quando comparado ao que faz uso de catalisadores homogêneos. Assim, a superfície dos materiais tem um papel importante nas etapas reacionais, e a escolha do suporte torna-se crucial ao desempenho catalítico, podendo afetar a velocidade com a qual a reação acontece, o número de produtos obtidos e o percentual em que cada um deles é formado. Outros fatores, dentre eles as condições reacionais e o método de síntese dos materiais, também podem afetar a performance dos catalisadores. [4]

Na catálise heterogênea, reações que utilizam materiais semicondutores como catalisadores e que se processam na presença de luz ultravioleta e/ou visível encontram-se em um ramo da catálise denominado de fotocatálise. Nesses processos, fótons da fonte de irradiação, com energia igual ou superior ao *band gap* do semicondutor, excitam elétrons presentes na banda de valência para a banda de condução do material ( $e^-_{bc}$ ), gerando vacâncias na banda de valência ( $h^+_{bv}$ ). Esse par elétron/vacância pode se recombinar, havendo liberação de energia, ou pode funcionar como sítio de reações de oxirredução, em que o  $e^-_{bc}$  atuará nas

reações de redução e o  $h^+_{bv}$ , nas de oxidação. [5] Um esquema geral para esse processo encontra-se na Figura 1.

Figura 1: Esquema geral de fotogeração do par elétron/vacância



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Não se conhece ao certo a primeira referência ao uso da fotocatálise, havendo relatos que datam do início do século XX. Entretanto, foi a partir do trabalho de Honda e Fujishima, publicado em 1972, o qual abordou a fotoeletrólise da água utilizando um monocrystal de  $TiO_2$ , que os processos fotocatalíticos foram impulsionados. Desde então, diversos pesquisadores têm estudado o uso de fotocatalisadores em diferentes aplicações, principalmente no tratamento de poluentes. [6]

Dentre esses poluentes aparece o nitrato, uma vez que elevados valores de concentração desse íon causam problemas à saúde humana e ao meio ambiente, como metaemoglobinemia em bebês e processos de eutrofização em corpos d'água. [7] Para a remoção dessa espécie, tanto processos catalíticos, quanto fotocatalíticos podem ser aplicados, sendo reportado o uso de catalisadores de Cu e Pd [8–10] para o primeiro caso e o de  $TiO_2$  com Ag para o segundo. [11,12]

### **1.1 Remoção de nitrato em fase líquida**

O consumo de águas subterrâneas é bastante comum em certas regiões do País, principalmente naquelas cujo acesso à agua tratada é dificultado. Esses aquíferos, no entanto, não estão livres da presença de contaminantes lixiviados do solo, dentre os quais aparece o

nitrato, cujas fontes principais são os fertilizantes largamente utilizados na agricultura e os esgotos doméstico e industrial. [7] Segundo a Portaria N° 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, o limite máximo permitido para águas de consumo humano é de 10 mg L<sup>-1</sup> N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. [13]

Diferentes técnicas são descritas para a remoção de nitrato. No entanto, os métodos físicos utilizados como osmose reversa, [14] troca iônica [15,16] e eletrodiálise [17] apenas removem os íons da solução que se deseja tratar e os concentram, formando salmouras, o que não resolve, de fato, o problema. Do ponto de vista ambiental, a melhor maneira de remoção de nitrato é através da sua redução a nitrogênio gasoso, o que pode ser obtido através do uso de processos catalíticos [8–10,12,18–20] e biológicos. [21–23]

Na desnitrificação biológica, os íons nitrato são reduzidos a nitrogênio por microrganismos, sendo os óxidos nítrico e nitroso os intermediários da reação. Esse processo, entretanto, apresenta riscos de contaminação por metabólitos, de produção de biomassa residual, de entupimento do reator e de formação de subprodutos de desinfecção, o que leva a um pós-tratamento de custos elevados. [23,24] Assim, a catálise utilizando metais aparece como uma alternativa mais vantajosa, uma vez que é possível o reuso dos catalisadores, elevadas atividades e seletividades e um maior controle das condições reacionais.

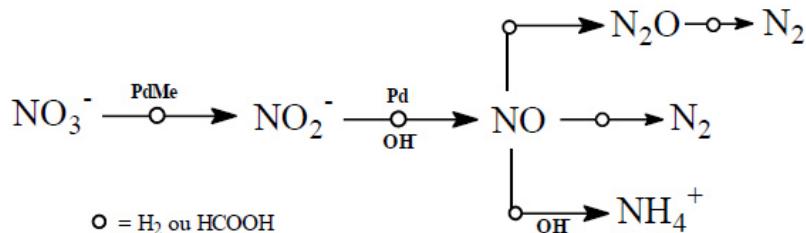
Na reação de desnitrificação catalítica, comumente são utilizados catalisadores bimetálicos constituídos de um promotor (Cu, Sn) e de um metal nobre (Pd, Pt), usando algum agente redutor (H<sub>2</sub>, ácido fórmico). [7,25,26] Dessa forma, o promotor é ativo na primeira etapa de redução (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e o metal nobre na segunda (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → N<sub>2</sub>), sendo o redutor necessário à regeneração dos metais. Os primeiros a utilizarem catalisadores metálicos nessa reação foram Vorlop e Tacke, em 1989. [27] Nesse trabalho, foram usados catalisadores bimetálicos de cobre e paládio, em que se mostrou a necessidade do uso de um metal nobre e de um promotor. Além disso, o processo deveria ocorrer na presença de um agente redutor, nesse caso, gás hidrogênio.

Trabalhos na literatura reportam também o uso de fotocatalisadores nessa reação, os quais, em sua maioria, são à base de titânia. [19,28–32] Em vários trabalhos, o TiO<sub>2</sub> é modificado com algum metal de transição (principalmente a prata), a fim de aumentar a atividade e a seletividade do fotocatalisador. [11,18,28,33] Além disso, são necessários doadores de elétrons para que a reação possa acontecer, como etanol, oxalato, ácido fórmico, ácido acético, acetato, sendo o mais utilizado o ácido fórmico, pois promove resultados bastante satisfatórios quando comparado aos demais. [28,33–35] Uma vantagem da fotocatálise em relação à catálise convencional é que não há necessidade de um agente redutor, evitando possíveis riscos associados ao uso de gás hidrogênio – o mais comumente utilizado.

## 1.2 Reação de desnitrificação catalítica

De forma geral, 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. Um esquema geral (Figura 2) foi proposto por Prüssé et al., [36] em que todo o processo ocorre na presença de um agente redutor, que evita a oxidação dos metais e a consequente desativação destes.

Figura 2: Esquema geral de redução catalítica do nitrato.



Fonte: Referência [36]

Para que a redução do nitrato ocorra, inicialmente é necessário que a partícula bimetálica forneça elétrons aos íons  $\text{NO}_3^-$  adsorvidos. É comumente reportado o uso de cobre como promotor, [26,37–39] embora possam ser utilizados outros metais, tais como Ag, [40] Sn [36,41] e In. [36,42,43] A redução dos íons  $\text{NO}_2^-$  formados na primeira etapa ocorre na superfície do metal nobre, sendo relatado o uso de Pd, [26,38,39] Pt, [26,37] Ru, Rh [44] e Ir. [45] Na maioria dos trabalhos, gás hidrogênio é aplicado como redutor, o qual facilmente é quimisorvido na partícula do metal nobre, atuando na regeneração do promotor e na hidrogenação dos íons nitrito. [39,42]

O ácido fórmico é muito utilizado como fonte de hidrogênio, pois se dissocia em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na superfície do metal nobre, atuando como redutor e como regulador do pH reacional. [25,42] Outras substâncias são também utilizadas como reguladoras do pH, como HCl, [39,46,47]  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , [48] NaOH, HEPES (N-(2-hidroxietil)-piperazina-N'-(2-ácido etanosulfônico)), [46] tampão ácido acético/acetato, [47] tampões zwiteriônicos [49] e dióxido de carbono. [7,10,41,50,51] Sabe-se que a reação de desnitrificação é bastante influenciada pelo pH, pois ele afeta tanto a atividade, quanto a seletividade dos catalisadores. [36,42,52]

A fim de tornar o processo de desnitrificação menos dispendioso, é sugerida a substituição do metal nobre por ferro metálico, já que ele pode atuar como metal de sacrifício ao cobre, mantendo-o ativo por mais tempo ( $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} = +0,44\text{ V}$  e  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+} = -0,34\text{V}$ ). Dessa forma, o Cu atua na primeira etapa da reação ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) e o Fe na segunda ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ ). [51] Além disso, uma vez que o ferro é capaz de manter o cobre no estado reduzido e que as temperaturas de redução dos óxidos de cobre e de ferro, possivelmente formados após a redução de nitrato e de nitrito, são elevadas ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ), [53–57] o uso de hidrogênio como redutor faz-se dispensável, diminuindo ainda mais os custos operacionais.

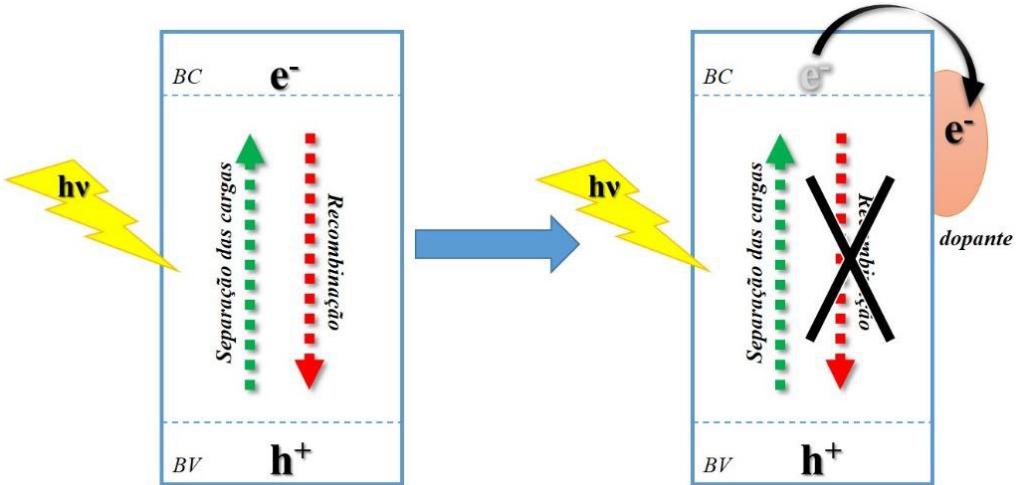
Diante do exposto, foram sintetizados catalisadores de cobre e ferro suportados em alumina e em sílica para aplicação nessa reação. Foi adicionado um terceiro metal a esse sistema, a prata, atuando como um indutor de elétrons, a fim de evitar a desativação desses outros metais. Para tanto, fez-se uso de uma fonte de irradiação ultravioleta, com o objetivo de manter a Ag reduzida, caracterizando o processo estudado neste trabalho como fotocatalítico.

### ***1.3 Reação de desnitrificação fotocatalítica***

Fotocatalisadores são interessantes para a reação de redução do nitrato, devido à habilidade de gerarem elétrons na banda de condução e vacâncias na banda de valência, permitindo a ocorrência de reações redox. [19] Alguns trabalhos reportam o uso de ZnS, [58] CdS, [32] NaTaO<sub>3</sub>, [59] SrTiO<sub>3</sub> [19] e TiO<sub>2</sub>. [11,28,33,60] na redução fotocatalítica do nitrato. Dentro desses, o mais promissor e mais utilizado é o dióxido de titânio, devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, baixo custo, estabilidade química e não toxicidade, [34] além de ser bastante efetivo na redução do nitrato e apresentar elevada seletividade a nitrogênio. [18,28,29]

É relatado que a dopagem de TiO<sub>2</sub> com alguns metais, como cobre, [33,61,62] zinco, cromo, [33] ferro, [11,60] níquel, [61] prata, [12,18,34,61] pode diminuir a recombinação do par elétron-vacância, devido à captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal (Figura 3). Isso acaba aumentando o tempo de vida de separação das cargas e melhorando a atividade catalítica. Alguns autores reportam também a dopagem da titânia com dois metais, como Ni-Cu, Pd-Cu, [35] Pt-Cu, [28,35] e Sn-Pd, [63], a fim de potencializar a performance do óxido de titânio e evitar essa recombinação.

Figura 3: Captura dos elétrons fotoexcitados pelo metal dopante.

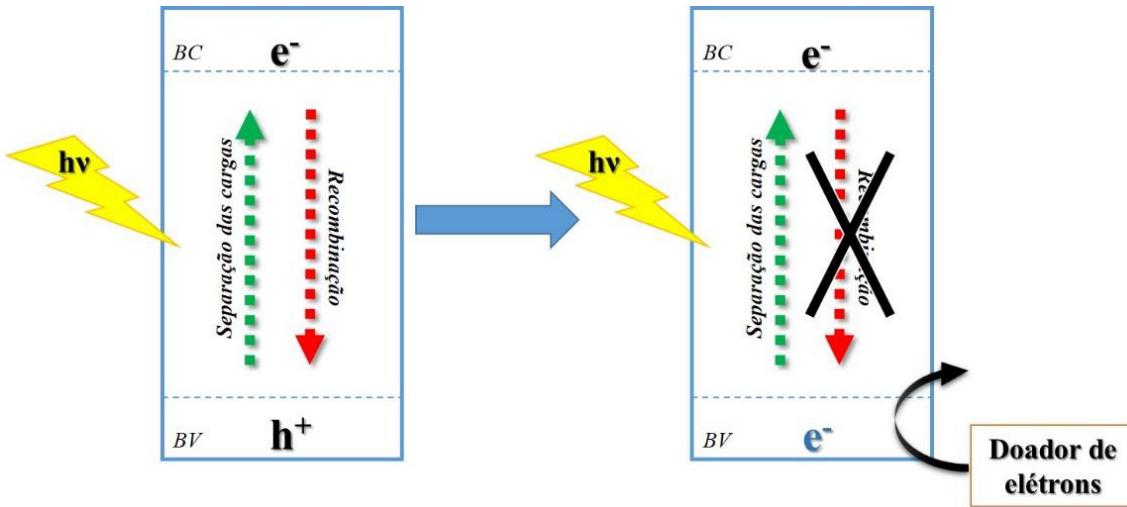


Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Além da dopagem com metais, o método de síntese utilizado para tal pode influenciar na performance dos catalisadores para essa reação. Zhang et al. [34] incorporaram Ag ao dióxido de titânio pelos métodos de fotodeposição e de redução química. Para o primeiro método, eles obtiveram conversão de 98,4% do nitrato presente e seletividade de 100% para N<sub>2</sub>, enquanto que para o segundo, esses valores foram de 71,7 e de 83,7%, respectivamente. No trabalho de Sá et al., [11] foram sintetizados materiais à base de TiO<sub>2</sub> incorporando-se Ag e Cu via redução photocatalítica e impregnação úmida. As amostras obtidas através da primeira metodologia foram as mais seletivas a N<sub>2</sub>, independentemente do metal utilizado. A dopagem do dióxido de titânio com alguns metais nobres para a produção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a partir do nitrato foi realizada por Ranjit e Viswanathan. [64] Eles observaram que uma maior atividade catalítica era obtida quando usavam os materiais sintetizados via impregnação úmida, em vez dos sintetizados via fotodepósito. Assim, o método de incorporação de metais mostra-se como um importante fator para o controle do desempenho catalítico.

Outra maneira de aumentar o tempo de separação do par e<sup>-</sup><sub>bc</sub>/h<sup>+</sup><sub>bv</sub> é através do uso de doadores de elétrons, capazes de preencher as vacâncias fotogeradas, como o etanol, o ácido oxálico e o ácido fórmico. Um esquema geral da ação do doador de elétrons no photocatalisador encontra-se na Figura 4. Além disso, esses doadores podem formar espécies como o CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>, que podem atuar direta ou indiretamente na reação de redução photocatalítica. [18,34]

Figura 4: Preenchimento das vacâncias fotogeradas pelo doador de elétron.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Neste trabalho, foram também sintetizados catalisadores à base de dióxido de titânio para o estudo dessa reação. Os resultados obtidos foram então comparados àqueles alcançados pelos catalisadores de Fe-Cu-Ag suportados em alumina e em sílica.

#### **1.4 Síntese de catalisadores**

O estudo da síntese de catalisadores tem como objetivo produzir e reproduzir materiais que sejam ativos, seletivos e estáveis para as diversas aplicações industriais. Elevada área superficial, porosidade, resistência mecânica, estabilidade química e boa dispersão dos constituintes do material são algumas das características desejadas nesses catalisadores. [65] Desse modo, o controle de alguns parâmetros como temperatura, pressão, concentração de reagentes, velocidade de agitação, faz-se essencial para o sucesso de uma determinada síntese.

Tratando-se mais especificamente da importância dos constituintes de um dado material no seu desempenho catalítico, na literatura são relatados exemplos em que o uso de um ou mais metais em um determinado catalisador tem grande influência na performance deste frente à reação estudada. Fila et al. [66] investigaram o efeito da adição de Co, Mn e Ce, como segundo metal, ao catalisador Mo/ZSM-5 para a produção de aromáticos a partir do metano. Foi observado que o Co resultou num aumento na conversão do CH<sub>4</sub>, enquanto que os demais metais praticamente não influenciaram nesse parâmetro. Ilinitch et al. [67] avaliaram, dentre outros parâmetros, o efeito da adição de cobre ao catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a conversão de nitrato, em que o segundo metal resultou em um aumento na conversão e em uma diminuição

na seletividade a íons amônio. No trabalho de Cai et al., [68] foram feitos estudos para a remoção simultânea de íons cobre e nitrato em solução por nanopartículas de Fe-Ni/caulim. Em um dos testes realizados, os autores mantiveram constante a concentração de nitrato enquanto aumentavam a concentração de cobre e observaram que com isso houve uma maior remoção do primeiro. Uma explicação sugerida foi a de que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  reduzem-se, pela ação do  $\text{Fe}^0$  presente no material, a  $\text{Cu}^0$ , o qual é ativo na remoção de  $\text{NO}_3^-$ .

Assim, de modo geral, o uso de catalisadores bi ou polimetálicos aparece muitas vezes como uma possibilidade bastante promissora em relação aos monometálicos, uma vez que a combinação de dois ou mais metais pode permitir uma melhor performance catalítica. [69] O sinergismo obtido através da interação intermetálica pode inferir melhores propriedades aos materiais, como maiores atividade, seletividade e estabilidade mecânica e térmica. [4] No âmbito da redução do nitrato, o contato entre os metais é fundamental para manter o promotor em baixo estado de oxidação. [70] No caso dos catalisadores bimetálicos de Cu e Fe, há a necessidade de o ferro transferir elétrons ao cobre, mantendo-o ativo por um maior período de tempo.

Um outro fator que influencia diretamente a performance catalítica é o tipo de suporte utilizado no preparo dos catalisadores. Ele atua imobilizando o(s) metal(is) ativo(s), aumentando a área superficial, diminuindo o processo de sinterização e melhorando as estabilidades mecânica, química e térmica. Além disso, o suporte pode ser ativo na reação e funcionar como co-catalisador, podendo ainda melhorar as propriedades catalíticas dos metais suportados. [4] Na reação de desnitrificação, o suporte mais utilizado é o de  $\gamma$ -alumina, [25,38,42,51,70,71] sendo outros também testados, como a sílica, [39,41] a titânia, [39,72,73], o dióxido de estanho, [47] o dióxido de cério, [74] os nanotubos de carbono, [9,75] a hidrotalcita [76] e o carvão ativado. [10,26,37]

Por vezes, são utilizados materiais específicos que auxiliam na síntese dos catalisadores através do direcionamento do tamanho de poro, o que afeta diretamente a área superficial e, portanto, a performance catalítica. Dentre esses materiais, podem ser citados os surfactantes, [77,78] o copolímero tribloco Pluronic (P123) [79] e o biopolímero quitosana, [80] que é um produto da desacetilação da quitina. A quitosana é caracterizada como um copolímero linear, formado por unidades de glucosamina ligadas a unidades de N-acetil-glucosaminas, e frequentemente utilizada como agente direcionador de mesoporos e de formato esférico para óxidos metálicos. [81]

O método de síntese de materiais que usa quitosana como agente direcionador consiste na formação de complexos entre os metais e o biopolímero solubilizado em meio ácido.

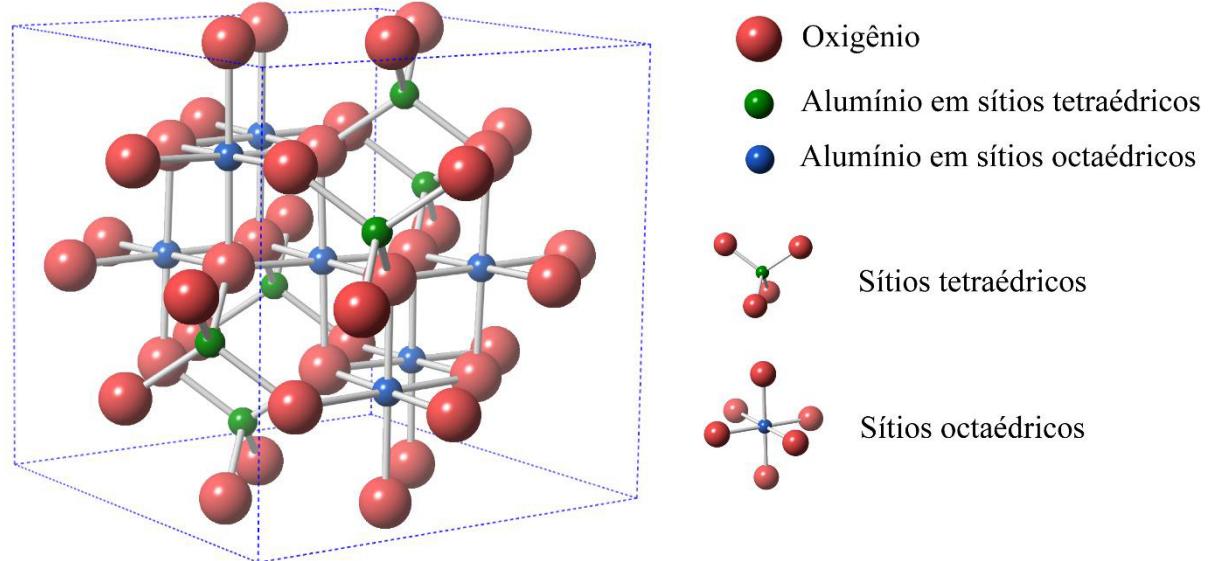
Então, a solução formada é precipitada utilizando-se um agente coagulante, formando uma mistura de hidróxidos metálicos que é tratada termicamente, para a remoção do material orgânico, ocorrendo a formação de poros e canais. [82]

A seguir, serão abordadas algumas características dos óxidos de alumínio, de silício e de titânio que serão utilizados neste trabalho para o estudo da atividade e da seletividade frente à reação de fotorredução do nitrato em fase líquida.

#### 1.4.1 Alumina

O termo alumina refere-se a uma série de óxidos e hidróxidos de alumina de forma geral  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , em que  $0 < n < 3$ . A desidratação dos hidróxidos, geralmente os precursores das aluminas, produz diferentes materiais denominados aluminas de transição, que apresentam a estrutura de espinélio (Figura 5) e podem ser divididas em dois grandes grupos: grupo- $\gamma$  e grupo- $\delta$ .[83]

Figura 5: Estrutura de espinélio da alumina.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Aluminas do grupo- $\delta$  são obtidas entre 750 e 1100 °C, possuem estrutura cristalina mais ordenada e baixas áreas superficiais. As pertencentes ao grupo- $\gamma$ , entretanto, são obtidas entre 250 e 750 °C, apresentam baixa cristalinidade e alta porosidade, o que lhes confere melhor aplicação em catálise que as do tipo  $\delta$ . [83,84] Materiais com uma maior quantidade de poros apresentam áreas superficiais mais elevadas e, consequentemente, sítios catalíticos mais

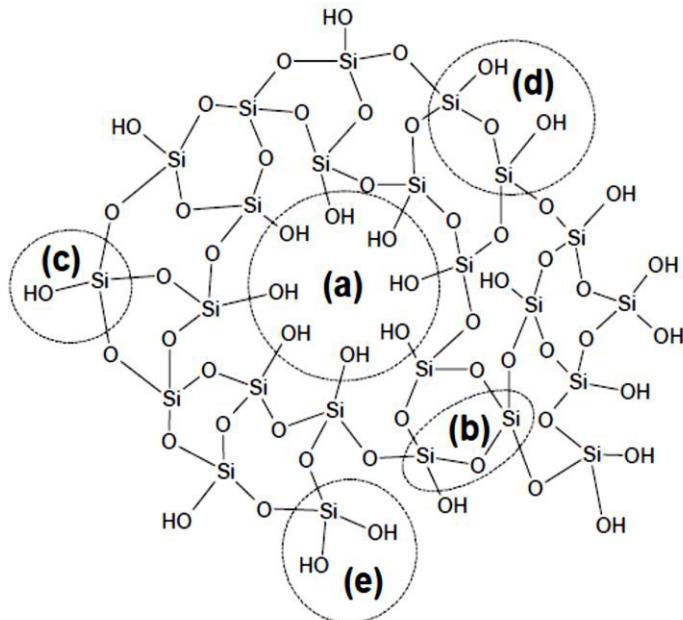
expostos. Isso leva a uma maior acessibilidade dos reagentes aos centros ativos do catalisador e à obtenção de melhores atividades catalíticas. Além disso, a produção de aluminas do grupo- $\gamma$  é menos onerosa, uma vez que podem ser obtidas em temperaturas mais baixas, diminuindo os gastos energéticos com o processo.

Durante a síntese das aluminas de transição, parte das hidroxilas presentes no precursor são eliminadas na forma de água, formando sítios ácidos de Lewis devido à exposição de íons  $\text{Al}^{3+}$ . Os demais grupos OH presentes na estrutura comportam-se como sítios ácidos de Brønsted. [85] Essas características permitem que as aluminas possam atuar tanto como suporte, quanto como fase ativa, em reações como a desidratação de álcoois, [86] desidrogenação de hidrocarbonetos, [87] e redução seletiva de NO em gases de motores a combustão. [88] Além disso, a presença de hidroxilas pode deixar a superfície do material carregada positiva ou negativamente dependendo do pH. Na reação de desnitrificação, o mais interessante é que a superfície seja positiva, a fim de facilitar a adsorção dos íons nitrato e nitrito, o que acontece em pH inferior a 7-8. [36,84]

#### *1.4.2 Sílica*

A sílica é um polímero inorgânico eletricamente neutro, formado por unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ , as quais podem se arranjar de formas diversas e formar diferentes polimorfos (Figura 6). Os átomos de silício internos à estrutura da sílica tendem a manter uma coordenação tetraédrica com o oxigênio, formando ligações siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Aqueles mais externos, completam seu número de coordenação através da ligação com hidroxilas, formando os grupos silanóis ( $\text{Si}-\text{OH}$ ). [89]

Figura 6: Arranjo dos átomos de silício e de oxigênio na sílica.(a), grupo siloxano (b), grupo silanol isolado (c), grupos silanóis vicinais (d) e grupos silanóis geminais (e).



Fonte: referência [89]

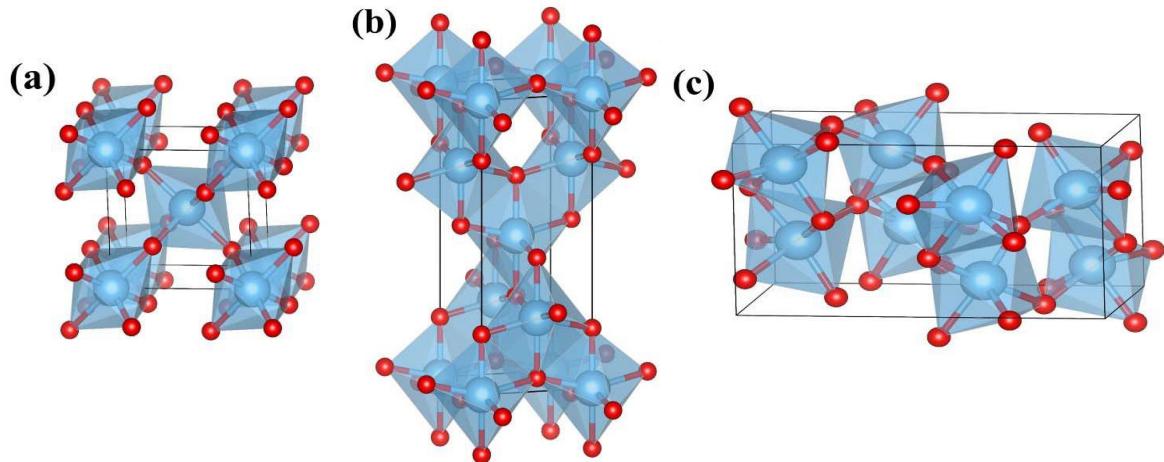
Devido às suas propriedades como elevada área superficial e estabilidades térmica e mecânica, a sílica tem se mostrado interessante na síntese de suportes para aplicação em catálise, [90] uma vez que essas propriedades são desejáveis na síntese de catalisadores heterogêneos. [4] Assim como na alumina, a sílica possui hidroxilos em sua superfície que geram sítios ácidos de Brønsted, praticamente não produzindo acidez de Lewis, uma vez que os grupos Si–OH são facilmente formados. [91] Isso permite que a  $\text{SiO}_2$  tenha aplicação em reações como as de isomerização, [92] de Fischer-Tropsch [93] e de redução de  $\text{N}_2\text{O}$ , [94] além de poder ter sua superfície quimicamente modificada e ser utilizada como suporte em cromatografia, [95] como sequestrante de metais [96] e como carreador de fármacos. [97]

Na reação de desnitrificação, como já falado, é interessante que a superfície esteja positivamente carregada, sendo a presença dos grupos silanóis fundamental na definição da carga superficial da sílica, de acordo com o pH. Assim, em menores valores de pH, esses grupos serão protonados, e facilitarão a adsorção de íons negativamente carregados, nesse caso o nitrato e o nitrito.

### 1.4.3 Titânia

O dióxido de titânio é um material semicondutor, presente principalmente em três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita (Figura 7), sendo as duas primeiras tetragonais e a última ortorrômbica. Nesses arranjos, cada átomo de titânio encontra-se coordenado a 6 átomos de oxigênio, formando octaedros. Em elevadas pressões, esse sólido pode apresentar outros polimorfos, sendo sugeridas outras 6 fases. [98] É o material mais utilizado como photocatalisador, devido à sua estabilidade química, baixo custo, propriedades ópticas e eletrônicas e não toxicidade. [99] Em geral, os métodos descritos para a síntese do dióxido de titânio levam à formação da fase anatase, devido a sua energia de superfície ser menor que a das demais estruturas. Quando se trabalha com partículas muito pequenas, este fator torna-se relevante para a energia total do sistema. [100] Assim, quanto menor for a energia de superfície, menor será a energia do sistema, favorecendo a formação de uma determinada fase.

Figura 7: Polimorfos do dióxido de titânio: rutilo (a), anatase (b) e bruquita (c). As esferas azuis representam os átomos de titânio, enquanto as vermelhas, os de oxigênio.

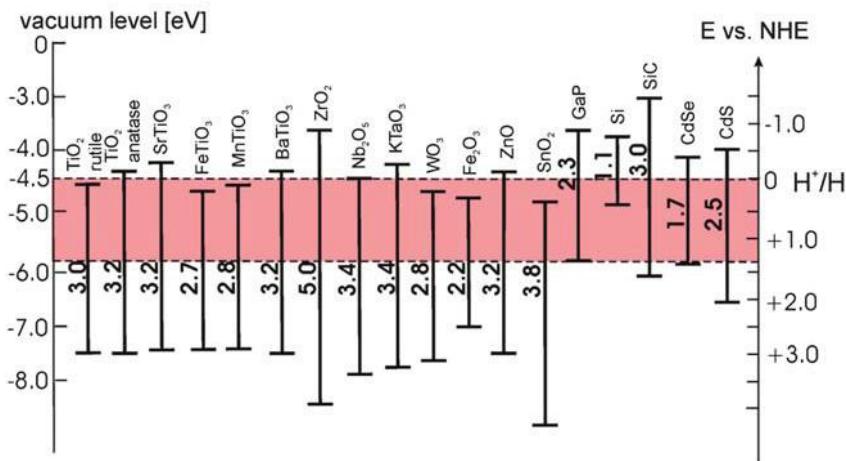


Fonte: adaptado da referência [98]

Dentre esses três polimorfos, os mais utilizados, principalmente na fotocatálise, são a anatase e o rutilo, sendo o primeiro mais ativo que o segundo. Um dos motivos para tal, é que os valores de *band gap* para essas fases são de 3,2 e de 3,0 eV, respectivamente, implicando em um potencial de redução mais negativo para a banda de condução da anatase (Figura 8), o que resulta em elétrons fotoexcitados com uma maior capacidade redutora. [101] Além disso, tanto o tempo de vida do par elétron-vacância quanto o transporte de cargas para a superfície do

semicondutor são maiores na fase anatase do que na rutilo, permitindo uma maior ocorrência de reações redox e, consequentemente, uma maior atividade photocatalítica. [99,102]

Figura 8: *Band gaps* e posições das bandas de valência e de condução, relativos ao vácuo e aos potenciais de oxirredução na fotólise da água, de diferentes semicondutores.



Fonte: adaptado da referência [101]

Além do uso para o tratamento de diferentes poluentes em fase líquida, como corantes, [103] pesticidas [104] e surfactantes, [105] o dióxido de titânio pode ser aplicado na decomposição de poluentes em fase gasosa, [106] no combate a microrganismos [107] e na fabricação de células solares. [108] Esse sólido pode também ser utilizado como componente de baterias [109] e de bloqueadores solar [110] e como corante, sendo o pigmento branco mais usado pelas indústrias (produção de papel, creme dental, tintas, cosméticos). [111]

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo geral*

Sintetizar, caracterizar e avaliar a performance de catalisadores trimetálicos de Ag, Cu e Fe suportados em óxido de alumínio e em óxido de silício e de catalisadores à base de dióxido de titânio na redução fotocatalítica do nitrato.

### 2.2 *Objetivos específicos*

- Sintetizar esferas de óxidos mistos de alumínio e ferro e de silício e ferro, utilizando o biopolímero quitosana como agente direcionador de forma e de poros;
- Preparar catalisadores de óxido de cobre e de prata suportados nas esferas de alumínio e ferro e de silício e ferro sintetizadas;
- Sintetizar catalisadores contendo os metais prata, cobre, ferro e níquel em dióxido de titânio comercial;
- Caracterizar os catalisadores obtidos;
- Testar a eficiência dos materiais sintetizados frente à reação de redução fotocatalítica do nitrato em soluções padrões e em amostra real;
- Avaliar parâmetros como pH do meio reacional, concentração do doador de elétrons, presença de outros íons, suporte utilizado, entre outros.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

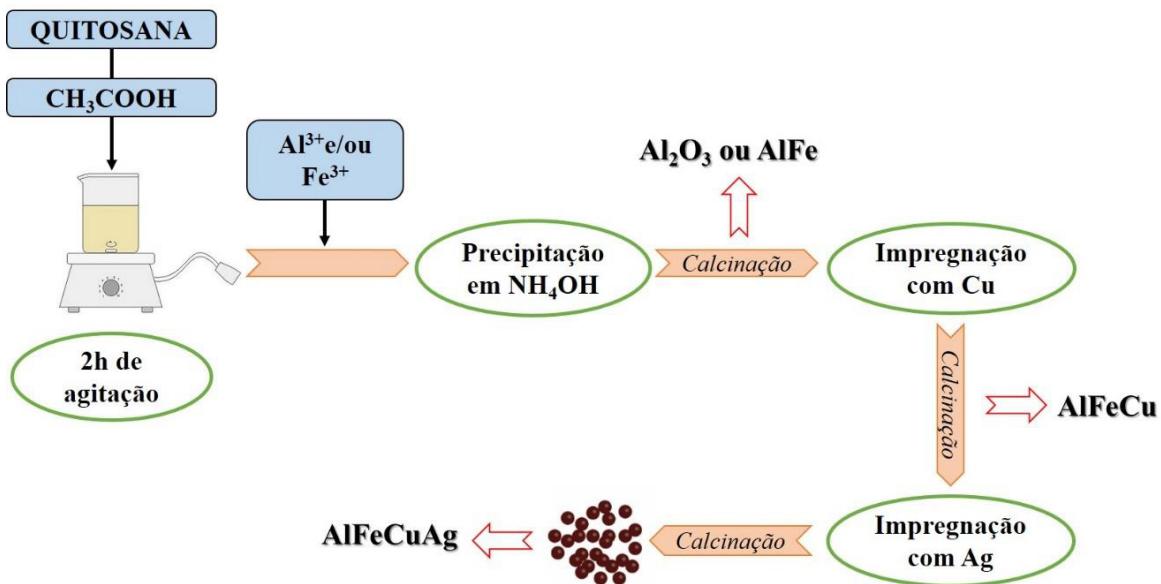
#### 3.1 Síntese dos materiais

##### 3.1.1 Síntese dos materiais de alumina

Na síntese do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,26 g de quitosana (QTS/Polimar, lote 20070815) foram dissolvidos em uma solução de ácido acético ( $\text{AcOH}/\text{Vetec}$ ) 3% (v/v), na proporção de 2% (m/v) QTS/ $\text{AcOH}$ , permanecendo a mistura sob agitação magnética durante 2 h. Depois, adicionaram-se à solução 7,36 g de nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Reagen}$ ), dissolvidos na solução de ácido acético, sendo a mistura posteriormente gotejada e precipitada em uma solução de hidróxido de amônio 20% (v/v). Os materiais esféricos obtidos foram lavados com água destilada e secos durante 48 h à temperatura ambiente. As esferas foram calcinadas em ar a 550 °C, durante 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Na Figura 9, encontra-se o esquema geral da rota sintética dos materiais contendo alumina. Para a síntese dos catalisadores suportados, inicialmente solubilizou-se a quitosana como descrito no parágrafo anterior. Passadas as 2 h de agitação, adicionaram-se 4,21 mL da solução de nitrato férrico 1 mol L<sup>-1</sup> e 5,77 g de nitrato de alumínio dissolvidos na solução de ácido acético 3% (v/v). Depois, seguiu-se o procedimento de precipitação e calcinação já descritos, sendo o catalisador obtido denominado AlFe. Parte desses catalisadores foi impregnada com 2,0% (m/m) de cobre através do método de impregnação úmida, utilizando-se uma solução de nitrato cúprico ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Reagen}$ ). Os materiais foram calcinados em ar a 350 °C, durante 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, e foram chamados AlFeCu. Parte do catalisador AlFeCu foi impregnada com 1,0% (m/m) de prata utilizando-se uma solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3/\text{Vetec}$ ), seguindo-se o mesmo procedimento realizado para a impregnação do cobre, originando o catalisador, AlFeCuAg.

Figura 9: Esquema geral de síntese dos catalisadores contendo alumina.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Para os testes fotocatalíticos, apenas as amostras AlFeCu e AlFeCuAg foram utilizadas, as quais foram previamente ativadas em atmosfera de hidrogênio, a 550 e 510 °C, respectivamente, durante 1 h, num fluxo de 15 mL min<sup>-1</sup>.

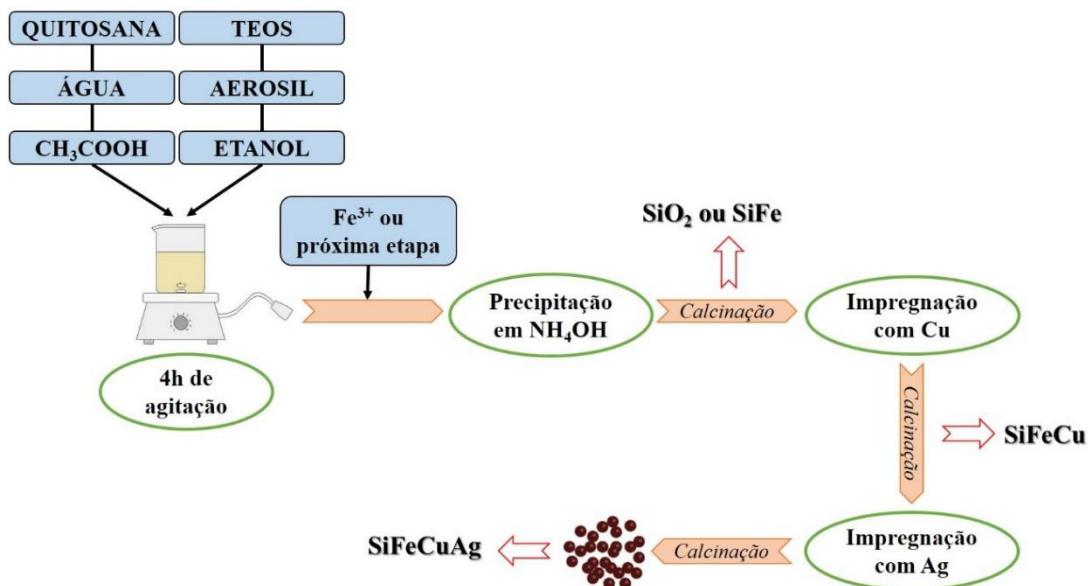
### 3.1.2 Síntese dos materiais de sílica

Para a síntese do suporte de SiO<sub>2</sub>, inicialmente 0,3 g de quitosana foi dissolvido em 6 mL de água destilada e 10 mL de ácido acético 5% (v/v). Posteriormente, adicionaram-se tetraetilortosilicato (TEOS/Sigma-Aldrich, 98%), sílica aerosil e etanol (EtOH/Vetec, ≥ 95%) na razão molar 1,00 QTS (monômero) : 8,68 TEOS : 0,72 sílica aerosil : 112,20 EtOH, permanecendo a mistura sob agitação magnética durante 4 h. As condições de precipitação e de calcinação foram as mesmas utilizadas na sessão anterior.

Na Figura 10, encontra-se o esquema geral da rota sintética dos materiais contendo sílica. Para a síntese dos catalisadores suportados, 0,6 g de quitosana foi dissolvido em 12 mL de água destilada e 20 mL de ácido acético 5% (v/v). Depois, adicionaram-se TEOS, sílica aerosil e etanol na razão molar 1,00 QTS (monômero) : 4,34 TEOS : 0,72 sílica aerosil : 112,20 EtOH, permanecendo a mistura sob agitação magnética durante 4 h. Após esse período, ainda sob agitação, acrescentaram-se 5,92 mL de uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O/Reagen). Seguiram-se os mesmos procedimentos de precipitação e de calcinação realizados para síntese do suporte, sendo os materiais aqui obtidos denominados

SiFe. A impregnação dessa amostra com cobre e com prata foi realizada de acordo com o descrito na sessão 3.1.1, e os materiais foram então denominados SiFeCu e SiFeCuAg, respectivamente.

Figura 10: Esquema geral de síntese dos materiais contendo sílica.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Assim, três amostras de catalisador contendo sílica foram preparadas: SiFe, SiFeCu e SiFeCuAg. Para os testes photocatalíticos, apenas SiFeCu e SiFeCuAg foram utilizadas, as quais foram previamente ativadas em atmosfera de hidrogênio, a 650 e 600 ° C, respectivamente, durante 1 h, num fluxo de 15 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.1.3 Síntese dos materiais à base de titânia

O dióxido de titânio utilizado foi o comercial (Evonik, P25, lote 4168082498), contendo 79% da fase anatase e 21% da fase rutilo. Parte dessa titânia foi impregnada com 1% m/m de alguns metais, utilizando-se diferentes métodos.

Os metais Ag, Cu, Ni e Fe foram impregnados utilizando-se o método da impregnação úmida, sendo as amostras obtidas denominadas de Ti/Ag, Ti/Cu, Ti/Ni e Ti/Fe, respectivamente. Foram usados como fonte dos metais AgNO<sub>3</sub> (Vetec), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Reagen), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Vetec) e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Reagen). Para tanto, em um bêquer adicionaram-se TiO<sub>2</sub> e água, na proporção de 1% (m/v), e os precursores metálicos, a fim de se obter a proporção mássica de 1% do metal. A mistura foi aquecida a 65 °C até a secura e agitada

ocasionalmente. Os materiais obtidos foram calcinados a 400 °C, em ar, durante 3h, e ativados antes dos ensaios catalíticos em atmosfera de hidrogênio, durante 1h, num fluxo de 15 mL min<sup>-1</sup>. As temperaturas de ativação foram de 200 °C para as amostras Ti/Ag e Ti/Cu e de 400 e 750 °C para as amostras Ti/Ni e Ti/Fe, respectivamente. Nos testes em que se utilizou apenas o TiO<sub>2</sub> comercial, não houve nenhum tratamento prévio na amostra. Nos procedimentos descritos a seguir, os materiais sintetizados foram modificados apenas com a prata, na proporção de 1% (m/m).

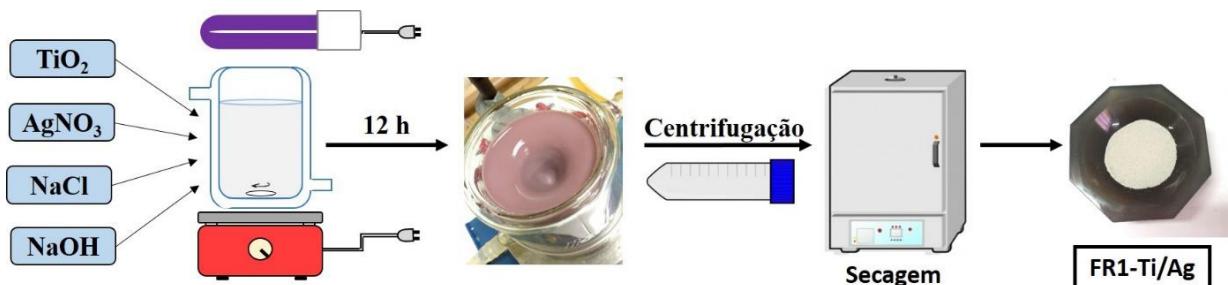
Utilizando-se o método da impregnação úmida com o auxílio de um rotaevaporador, sintetizou-se o fotocatalisador denominado R-Ti/Ag. Foram adicionados TiO<sub>2</sub> e etanol na proporção de 1% m/v e o precursor metálico em um balão de fundo redondo, sendo a mistura mantida a 65 °C, até a secura do solvente. O material foi então calcinado nas condições descritas no parágrafo anterior.

O método de impregnação incipiente foi utilizado para a síntese do material denominado INC-Ti/Ag. Em um bêquer, adicionaram-se 1,0 g de TiO<sub>2</sub> e 2 mL de uma solução de AgNO<sub>3</sub>, a qual foi adicionada de 0,5 em 0,5 mL, homogeneizando-se a cada adição. Depois, a mistura foi seca à temperatura ambiente por 24 h e colocada em estufa a 100 °C durante 12 h. O material foi macerado e calcinado em ar durante 1 h a 200 °C, seguido de 4 h a 450 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> em todo o intervalo de tempo.

Parte da titânia foi modificada com prata utilizando-se o método da fotorredução. Esse método consistiu na adição de 1,0 g de TiO<sub>2</sub>, 65 mL de água e de AgNO<sub>3</sub> e NaCl na proporção molar de 1:1. O pH da mistura foi ajustado entre 10 e 12 utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a qual permaneceu sob irradiação de uma lâmpada ultravioleta de 25 W, durante 12 h, com agitação magnética de 600 rpm. O material de coloração roxa obtido foi centrifugado e lavado com água destilada 5 vezes. Partindo-se desse procedimento, diferentes materiais foram sintetizados:

- a) FR1-Ti/Ag: após a lavagem, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C, durante 12h. Este catalisador foi reduzido em atmosfera de H<sub>2</sub> a 200 °C, durante 1h, antes dos testes catalíticos (Figura 11).

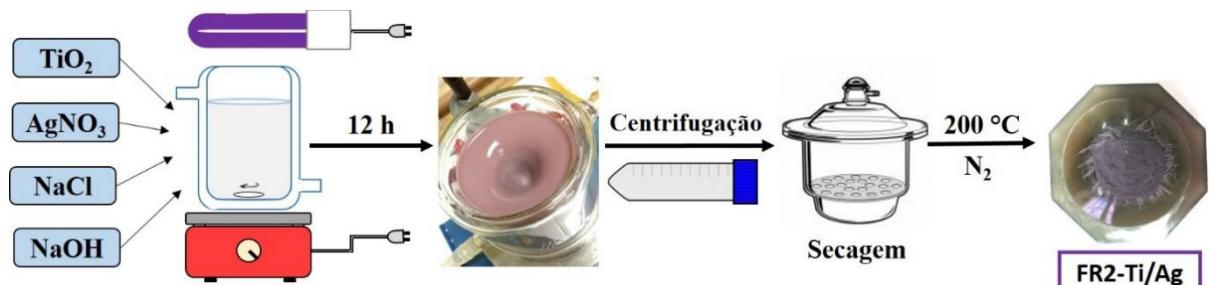
Figura 11: Esquema geral de síntese do catalisador FR1-Ti/Ag pelo método da fotorredução, com oxidação da Ag ao final do processo.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

- b) FR2-Ti/Ag: após a lavagem, o catalisador foi seco em um dessecador a vácuo, com o auxílio do agente secante pentóxido de fósforo (Vetec), durante 24 h. O material foi submetido a calcinação em 200 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, durante 1 h. Este catalisador foi utilizado sem ativação em H<sub>2</sub> nos ensaios (Figura 12).

Figura 12: Esquema geral de síntese do catalisador FR2-Ti/Ag pelo método da fotorredução, sem oxidação da Ag ao final do processo.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

- c) FR3-Ti/Ag: mesmo procedimento realizado para a amostra anterior, entretanto sem calcinação em N<sub>2</sub>. Obs: duas outras amostras foram sintetizadas, contendo 0,5 e 2,0% (m/m) de Ag, para estudo do efeito da concentração do metal no desempenho do photocatalisador. Esses materiais foram denominados FR3-Ti/Ag<sub>0,5</sub> e FR3-Ti/Ag<sub>2,0</sub>, respectivamente.

### 3.2 Caracterizações

#### 3.2.1 Espectrometria de absorção atômica

Os teores dos metais presentes nos materiais foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA), utilizando-se um Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, modelo AA240FS, marca Varian. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Análise de Águas (LANÁGUA), do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC. As amostras foram digeridas com solução de água régia – 3:1 (v/v) de HCl:HNO<sub>3</sub> concentrados – usando-se aquecimento; a Ag nas amostras suportadas em TiO<sub>2</sub> foi solubilizada apenas com HNO<sub>3</sub> concentrado, à temperatura ambiente. Os padrões utilizados nas curvas de calibração, os comprimentos de onda de cada metal e a faixa linear são mostrados na Tabela 1. Para todas as análises, usou-se chama de ar/acetileno.

Tabela 1: Parâmetros operacionais de análise por EAA.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa linear (mg L <sup>-1</sup> )	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
Fe	248,3	0,10 – 9,00	0,015	0,049
Cu	324,8	0,03 – 2,00	0,053	0,176
Ag	328,1	0,30 – 3,00	0,096	0,321
Ni	232,0	0,40 – 5,00	0,055	0,184

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

#### 3.2.2 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

Para determinar as áreas superficiais e as porosidades dos materiais, apenas daqueles suportados em sílica e em alumina, utilizou-se um analisador por adsorção gasosa, modelo Autosorb-1C da Quantachrome Instruments. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Materiais (LCTM), do Departamento de Física da UFC. Antes da medida, as amostras foram degaseificadas sob vácuo a 250 °C, durante 24 h, sendo os experimentos realizados à temperatura de ebulação do nitrogênio líquido (77 K). A área superficial foi calculada de acordo com o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) [112] e o volume e o diâmetro dos poros foram calculados pelo método de Barret–Joyner–Halenda (BJH de dessorção). [113]

### *3.2.3 Difração de raios X*

Para a avaliação das possíveis fases cristalinas presentes nos materiais, realizaram-se análises de difração de raios X (DRX). Utilizou-se um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert MPD da Panalytical, constituído de um tubo de raios X, com radiação  $\text{CuK}\alpha=1,5406$ . O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Raios X (LRX), do Departamento de Física da UFC. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em passos de  $0,013^\circ$ , com intervalo angular de  $2\theta$  de  $10$  a  $90^\circ$ . O programa HighScore Plus foi utilizado para interpretar os resultados obtidos.

### *3.2.4 Redução à temperatura programada*

A temperatura de redução dos óxidos foi determinada através de análises de redução à temperatura programada (RTP), em que as amostras sintetizadas foram introduzidas em um reator de quartzo, sob fluxo de uma mistura redutora – 8% (v/v) de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  –, com vazão de aproximadamente  $25 \text{ mL min}^{-1}$ . A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até aproximadamente  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ . O consumo de hidrogênio para o processo de redução foi acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica. Vale ressaltar que inicialmente as amostras foram degaseificadas durante 30 min, à temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas no Langmuir - Laboratório de Adsorção e Catálise, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC.

### *3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho*

Análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas apenas nos catalisadores de dióxido de titânio, a fim de avaliar a superfície dos materiais antes e após os testes catalíticos. Para tanto, o intervalo de número de onda avaliado foi de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , sendo utilizadas pastilhas de KBr contendo 2% m/m da amostra. O equipamento utilizado era da marca ABB, modelo FTLA 2000, localizado no Grupo de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

### *3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura*

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (do inglês Energy-Disperse Spectroscopy – EDS) foram realizadas nas amostras suportadas em TiO<sub>2</sub>. Um microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBSD, foi utilizado para a obtenção das micrografias. O equipamento encontra-se localizado na Central Analítica, do Departamento de Física da UFC.

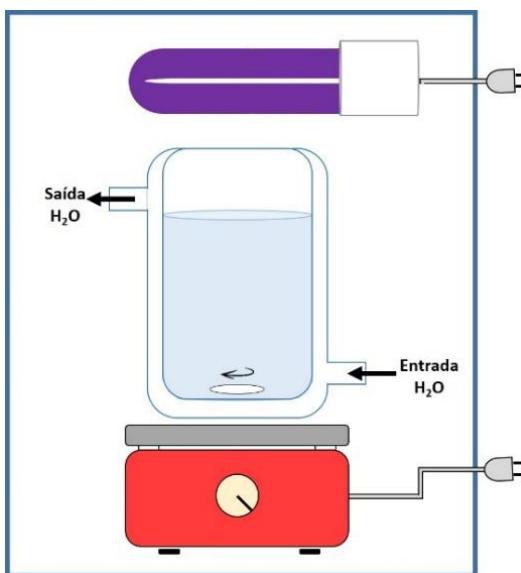
### *3.2.7 Cromatografia de íons*

Uma amostra de água de poço coletada na Universidade Federal do Ceará, campus Pici, foi utilizada em alguns ensaios para avaliar a eficiência dos catalisadores na remoção de nitrato em uma matriz complexa. Essa amostra foi analisada em um cromatógrafo de íons Dionex da Thermo Scientific, modelo ICS 1100, com um auto-amostrador AS-DV, localizado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LABOSAN), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC. Foi utilizada uma coluna trocadora de íons IonPAC AS23 2 x 250 mm, na temperatura de 30 °C, sendo utilizado como eluente um tampão contendo 4,5 mM de carbonato e 0,8 mM de bicarbonato. A análise foi realizada em modo isocrático.

## **3.3 Testes fotocatalíticos**

Para os testes fotocatalíticos, utilizaram-se 30 mg do fotocatalisador e 50 mL de solução de nitrato 55 mg L<sup>-1</sup> (para os materiais suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em SiO<sub>2</sub>) e 50 mg de fotocatalisador e 50 mL de solução de nitrato 100 mg L<sup>-1</sup> (para os materiais à base de TiO<sub>2</sub>). Ácido fórmico foi também utilizado, podendo este atuar como regulador do pH e como doador de elétrons. Os ensaios foram realizados em um reator de vidro encamisado com capacidade para 50 mL, a uma temperatura de 25 ± 0,1 °C, utilizando-se 300 rpm de agitação magnética e lâmpadas UV de 9 ou de 25 W. O sistema catalítico empregado encontra-se esquematizado na Figura 13.

Figura 13: Esquema geral do sistema photocatalítico utilizado nos ensaios para conversão dos íons nitrato.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

### *3.3.1 Testes utilizando-se os catalisadores suportados em sílica e em alumina*

Nesses ensaios, foram utilizados ácido fórmico para regular o pH e lâmpadas de 9 e de 25 W para avaliar a influência da potência da irradiação na performance dos catalisadores. Antes da adição dos photocatalisadores, as soluções de nitrato utilizadas nos testes catalíticos permaneceram sob agitação durante 30 min. Os estudos foram realizados no intervalo de 1 h.

### *3.3.2 Testes utilizando-se os catalisadores à base de titânia*

Nesses ensaios, foi utilizada como fonte de irradiação uma lâmpada UV 25 W e como doador de elétrons o ácido fórmico. Foram realizados testes avaliando-se o efeito dos íons sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – Reagen), carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – Merck ), fosfato ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – Vetec), cloreto ( $\text{NaCl}$  - Dinâmica) e fluoreto ( $\text{NaF}$  – QEED). Os testes catalíticos foram executados, no mínimo, em duplicata. Previamente aos ensaios, os materiais foram deixados no meio reacional durante 1h no escuro, ou seja, na ausência da fonte de irradiação, não sendo observada atividade catalítica nesse período.

### 3.3.3 Análise dos íons nitrato, nitrito e amônio

Durante os testes catalíticos, a determinação dos íons nitrato, nitrito e amônio foi realizada retirando-se alíquotas periodicamente da solução, as quais foram filtradas em filtros millipore de 45 µm e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis, da marca Thermo Scientific. As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e de  $\text{NO}_2^-$  foram medidas no curso da reação, enquanto a de  $\text{NH}_4^+$ , apenas ao final dos ensaios. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o nitrato foram de 0,10 e de 0,31 mg L<sup>-1</sup> e para o nitrito, de  $6,11 \times 10^{-4}$  e de  $1,85 \times 10^{-4}$  mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para os íons amônio, foram de 0,46 e de 1,39 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Nos testes iniciais, com os materiais à base de sílica e de alumina, para a análise dos íons  $\text{NO}_3^-$ , utilizou-se o procedimento descrito por Silva, [114] com algumas modificações. Foram adicionadas às alíquotas de análise 170 µL de uma solução de ácido sulfâmico (AS/Vetec) 5% (m/v) em HCl 2,5 mol L<sup>-1</sup>, a fim de remover a influência da absorção dos íons nitrito formados no decorrer da reação. Segundo Granger e Sigman, [115] o AS reage com o  $\text{NO}_2^-$  e elimina-o na forma de N<sub>2</sub>, de acordo com a Equação 1. Para a aquisição dos dados de concentração, utilizou-se o espectro de absorção na faixa de 200 a 250 nm e, com o auxílio do programa de construção de gráficos Origin versão 7.0, aplicou-se a segunda derivada e fez-se a leitura do sinal em 226 nm.



Como foram realizados estudos variando-se a concentração de ácido fórmico e avaliando-se o efeito de outros íons nos testes utilizando-se os catalisadores de titânia, o método da segunda derivada descrito anteriormente mostrou-se ineficaz, uma vez que houve interferência na região de absorção do nitrato. Assim, para a análise desse íon, utilizou-se um método indireto, que consiste na redução dessa espécie a nitrito em uma coluna de Cd, usando a reação de Griess para a formação de um diazocomposto de coloração rósea. A leitura da absorção desse composto foi realizada em 543 nm. [116]

Para as análises dos íons nitrito e amônio, foram usados os procedimentos descritos em Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater, [116] que se baseiam na reação de Griess e no método do indofenol, respectivamente. Os comprimentos de onda utilizados para a determinações foram 543 e 643 nm, respectivamente.

A Equação 2 foi utilizada para o cálculo de conversão dos íons nitrato:

$$\chi = \frac{[\text{NO}_3^-]_{\text{final}} - [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}}{[\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

A seletividade foi calculada considerando-se como produtos reacionais apenas nitrito, íons amônio e nitrogênio gasoso. Assim, utilizou-se a Equação 3 para calcular a seletividade a  $\text{NO}_2^-$  ou a  $\text{NH}_4^+$ , expressas em termos de N:

$$S_{\text{espécie}} = \frac{[\text{N-espécie}]}{[\text{N-NO}_3^-]_{\text{final}} - [\text{N-NO}_3^-]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3)$$

Para o cálculo da seletividade a nitrogênio, utilizou-se a Equação 4:

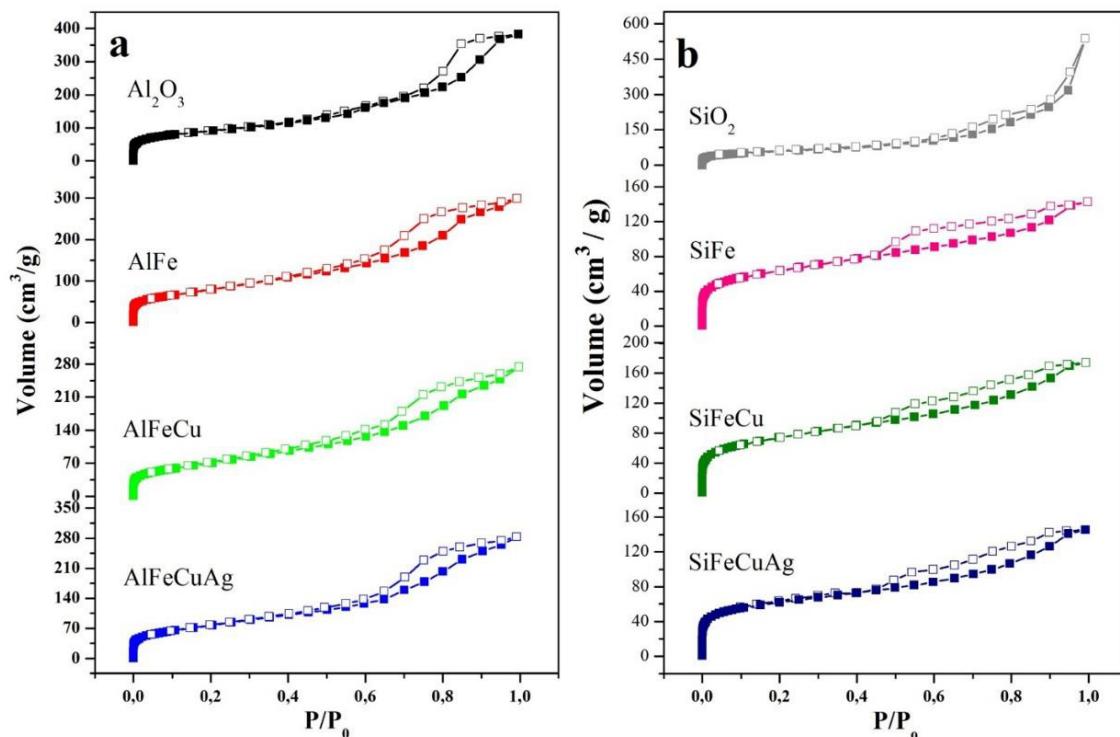
$$S_{\text{N}_2} = 100\% - S_{\text{espécie}} \quad (4)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Isotermas de adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais, como área superficial, volume de poros, distribuição de tamanho de poros e diâmetro médio de poros são fundamentais para justificar as propriedades catalíticas de um determinado material. Vale ressaltar, que esses parâmetros estão diretamente ligados à eliminação da quitosana na etapa de tratamento térmico, onde ocorre a formação dos óxidos e dos poros, que determinam a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador. Assim, a fim de avaliar as propriedades texturais dos catalisadores suportados em alumina e em sílica sintetizados, foram realizadas isotermas de adsorção de nitrogênio. Na Figura 14, encontram-se as isotermas de adsorção/dessorção, as quais apresentaram um perfil do tipo IV, segundo a IUPAC, [117] que é característico de materiais mesoporosos (poros entre 20 e 500 Å).

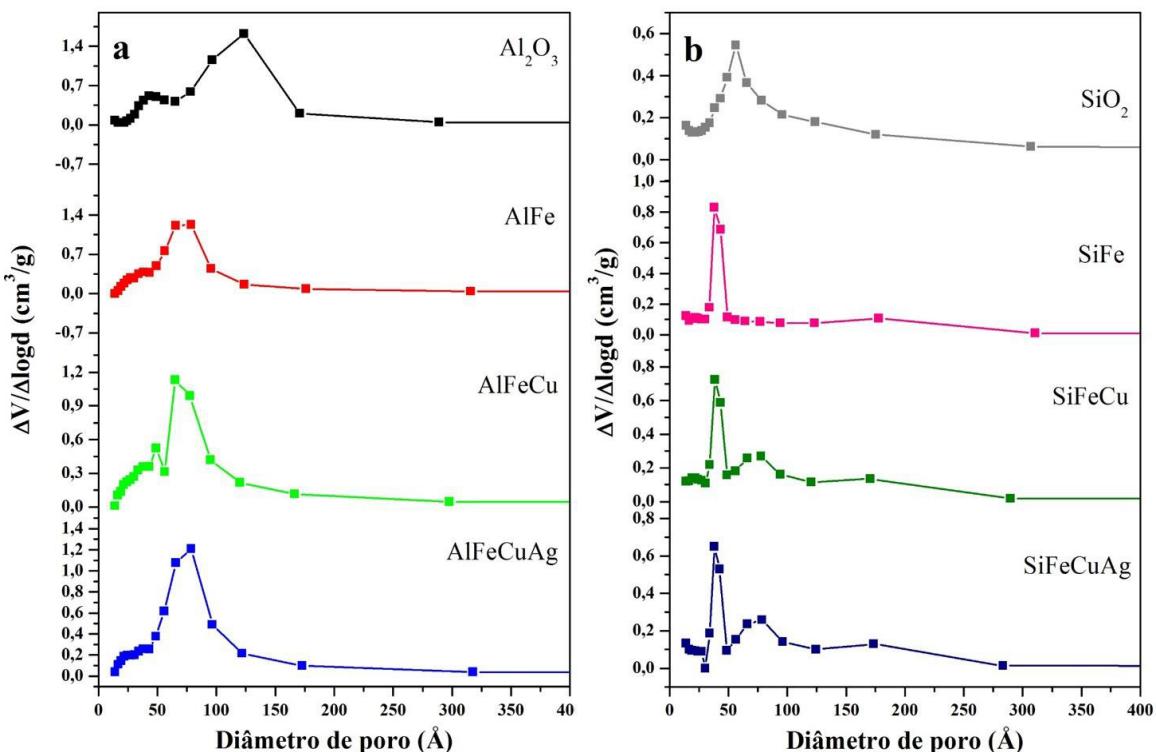
Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras suportadas em alumina e em sílica calcinadas em ar a 550 °C. Os pontos cheios são referentes ao processo de adsorção, enquanto os vazios, ao de dessorção.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

As curvas de distribuição de tamanho de poro, segundo o modelo BJH de dessorção, [113] estão apresentadas na Figura 15. Como a maioria dos poros encontram-se na faixa de 25 a 175 Å, infere-se que os materiais sintetizados suportados em sílica e em alumina são mesoporosos, concordando com o perfil observado para as isotermas de adsorção. Assim, a partir desses resultados, é possível observar o efeito da quitosana utilizada como agente direcionador de mesoporos, concordando com trabalhos da literatura. [51,82]

Figura 15: Curvas de distribuição de tamanho de poros calculadas utilizando-se o modelo BJH de dessorção para as amostras suportadas em sílica e em alumina calcinadas em ar a 550 °C.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

As propriedades texturais dos catalisadores esféricos estão organizadas na Tabela 2. Observa-se que, com a incorporação de ferro aos materiais, os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros diminuíram, possivelmente devido ao fato de que cerca de 20% em massa das amostras são constituídas por ferro. É relatado que o óxido de ferro não suportado apresenta uma área superficial mais baixa que a dos óxidos de alumínio ( $313,6\text{ m}^2/\text{g}$ ) e de silício ( $293,5\text{ m}^2/\text{g}$ ) sintetizados nesse trabalho, [93,118] o que justificaria a diminuição nos valores dos parâmetros texturais. Outros autores observaram que um aumento no teor de ferro em materiais contendo alumina e/ou sílica acarreta na diminuição da área

superficial das amostras sintetizadas, corroborando com os resultados aqui obtidos. [86,93,118–120]

Tabela 2: Propriedades texturais dos catalisadores calcinados em ar a 550 °C, medidas por fisisorção de N<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>P</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>P</sub> (Å)</b>
<b>Al</b>	314	0,53	123,5
<b>AlFe</b>	294	0,40	65,7
<b>AlFeCu</b>	256	0,36	65,1
<b>AlFeCuAg</b>	284	0,38	65,7
<b>Si</b>	241	0,22	56,4
<b>SiFe</b>	224	0,15	38,2
<b>SiFeCu</b>	221	0,19	38,5
<b>SiFeCuAg</b>	216	0,16	39,1

S = área superficial, V<sub>P</sub> = volume de poros e D<sub>p</sub> = diâmetro médio de poros

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

As sucessivas impregnações com cobre e prata aos catalisadores também resultaram na diminuição da área superficial dos catalisadores, possivelmente devido ao bloqueio dos poros dos suportes pelos óxidos formados após a calcinação. Além disso, as baixas áreas superficiais desses óxidos [121,122] podem contribuir para a tendência observada. No entanto, não foram observadas grandes mudanças em relação ao volume e ao diâmetro médio dos poros, possivelmente devido ao pequeno teor dos metais adicionados – 2% (m/m) para o Cu e 1% (m/m) para a Ag. Em relação à amostra AlFeCuAg, é possível que tenha havido uma redissolução do óxido de alumínio durante a impregnação com prata e que, quando se submeteu o material ao tratamento térmico, tenha ocorrido a recristalização da fase, levando ao aumento da área superficial em relação à amostra AlFeCu.

É possível que os catalisadores suportados em alumina apresentem um melhor desempenho catalítico, devido aos maiores diâmetros de poro e áreas superficiais. Limitações difusoriais no transporte de massa de reagentes e produtos são maiores em materiais com poros mais estreitos, [47] uma vez que a adsorção de reagentes e, consequentemente, a dessorção dos produtos é dificultada. Isso acaba limitando a acessibilidade de sítios metálicos mais internos no suporte, o que pode levar a menores atividades catalíticas.

#### 4.2 Análise química

Os resultados das análises, por espectrofotometria de absorção atômica, do teor dos metais nas amostras sintetizadas, estão organizados na Tabela 3 e mostram a eficiência do procedimento de síntese (co-precipitação seguida de impregnação), uma vez que as quantidades dos metais foram próximas às estimadas teoricamente.

Tabela 3: Teores dos metais presentes nos materiais, determinados por EAA. Condições: amostras digeridas em água régia – 3:1 (v/v) HCl:HNO<sub>3</sub> – e analisadas nos comprimentos de onda dos íons Fe, Cu, Ag e Ni (248,3, 324,8, 328,1 e 232,0 nm, respectivamente).

Amostra	Fe (%)		Cu (%)		Ag (%)		Ni (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
<b>AlFeCu</b>	20,48	20,14 ± 0,93	1,95	1,81 ± 0,69	-	-	-	-
<b>SiFeCu</b>	20,13	20,60 ± 1,29	1,98	2,06 ± 0,09	-	-	-	-
<b>AlFeCuAg</b>	20,05	19,12 ± 1,39	1,91	1,88 ± 0,47	0,98	1,13 ± 0,21	-	-
<b>SiFeCuAg</b>	19,70	22,01 ± 0,50	1,91	1,36 ± 0,20	0,98	0,45 ± 0,07	-	-
<b>Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,27 ± 0,01	-	-
<b>R-Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,26 ± 0,11	-	-
<b>INC-Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,16 ± 0,06	-	-
<b>FR1-Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,17 ± 0,03	-	-
<b>FR2-Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,24 ± 0,04	-	-
<b>FR3-Ti/Ag</b>	-	-	-	-	1,00	0,13 ± 0,01	-	-
<b>FR3-Ti/Ag<sub>0,5</sub></b>	-	-	-	-	0,50	0,12 ± 0,05	-	-
<b>FR3-Ti/Ag<sub>2,0</sub></b>	-	-	-	-	2,00	0,57 ± 0,08	-	-
<b>Ti/Cu</b>	-	-	1,0	1,13 ± 0,05	-	-	-	-
<b>Ti/Fe</b>	1,00	1,53 ± 0,03	-	-	-	-	-	-
<b>Ti/Ni</b>	-	-	-	-	-	-	1,0	1,45 ± 0,003

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Em relação aos materiais suportados em sílica e em alumina, é possível que as diferenças entre os valores teóricos e experimentais para os metais presentes estejam relacionadas a erros nas análises de espectrofotometria (altura da chama, intensidade da lâmpada de irradiação, oscilações na energia elétrica) e no processo de síntese (solução estoque com concentração maior que a calculada, micropipetas e balanças descalibradas). Apenas os

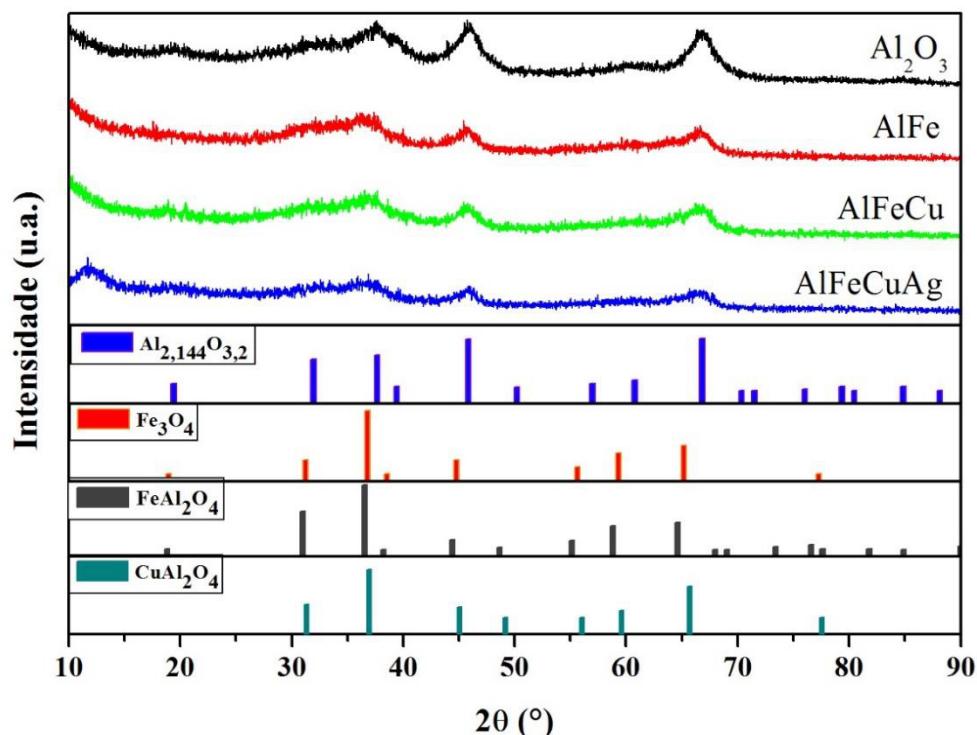
catalisadores suportados em titânio Ti/Cu, Ti/Fe e Ti/Ni apresentaram os teores de seus respectivos metais próximos aos calculados. Para todos os materiais sintetizados via diferentes rotas contendo Ag e TiO<sub>2</sub>, os percentuais do dopante obtidos experimentalmente ficaram bastante abaixo do esperado. É possível que tenham havido perdas significativas durante a etapa de filtragem para a obtenção dos íons Ag em solução ou que estes não foram totalmente retirados das amostras através do ataque ácido.

#### **4.3 Difração de raios X das amostras calcinadas**

Na Figura 16, encontram-se os difratogramas de raios X dos materiais contendo alumina. Para todas as amostras, foi detectada uma fase correspondente a uma  $\gamma$ -alumina, fórmula química Al<sub>2,144</sub>O<sub>3,4</sub> (ICDD 79-1558).

Aluminas de transição possuem estrutura semelhante à do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que apresenta fórmula do tipo AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde os íons Mg<sup>2+</sup> ocupam as posições tetraédricas e os Al<sup>3+</sup>, as octaédricas. Uma vez que nesses materiais existem apenas cátions trivalentes, alguns sítios na estrutura permanecem desocupados a fim de manter a eletroneutralidade do composto, surgindo assim o termo “espinélio defeituoso” para designar esses óxidos. [83]

Figura 16: Difratograma de raios X das amostras contendo alumina calcinadas em ar a 550 °C.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Nos difratogramas dos catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os picos alargados e de baixa intensidade observados indicam pequenos tamanhos de cristalitos ou uma baixa ordem de cristalinidade dos materiais. [123] Essa baixa ordem de cristalinidade ocorre pois os óxidos de alumínio calcinados em temperaturas entre 250 e 750°C (grupo- $\gamma$ ) não recebem energia térmica o suficiente para a obtenção de um arranjo bem ordenado dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ . [83]

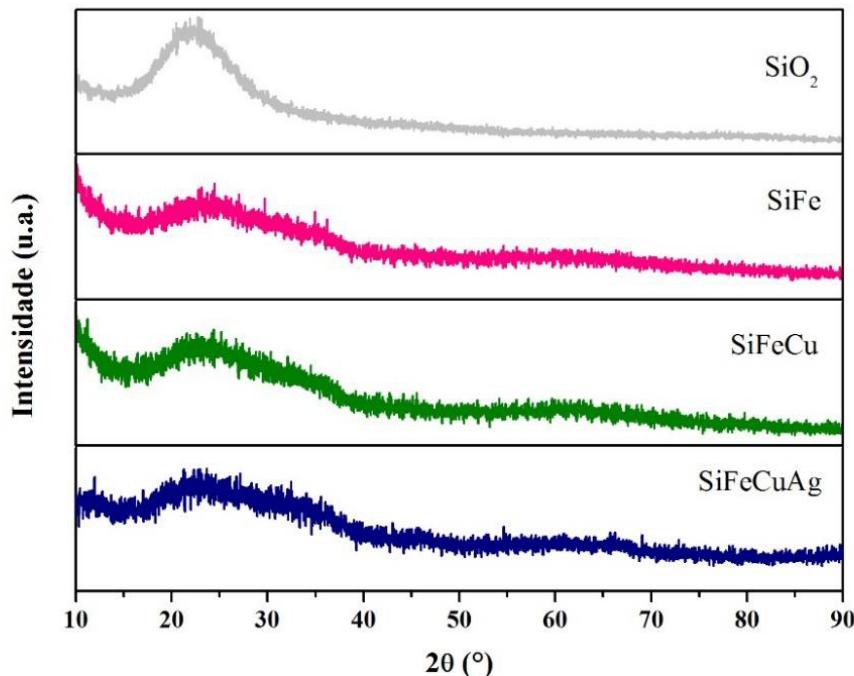
Para as amostras contendo ferro, além da alumina, foi sugerida a fase magnetita – fórmula química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ICDD 0260-1136) e uma fase correspondente a um óxido de ferro e alumínio ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) – fórmula química  $(\text{Fe}_{0.826}\text{Al}_{0.174})(\text{Al}_{1.826}\text{Fe}_{0.174})\text{O}_4$  (ICDD 82-0590). Ambas as fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , assim como a de  $\gamma$ -alumina, apresentam estrutura espinélio.

Alguns trabalhos sugerem a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em materiais sintetizados de forma semelhante aos utilizados nesse trabalho, cujos perfis de difração foram próximos ao obtidos para as amostras aqui apresentadas. [86,87] Como os raios iônicos do  $\text{Fe}^{3+}$  (0,64 Å) e do  $\text{Al}^{3+}$  (0,54 Å) são próximos, é possível que o alumínio possa ter se inserido na estrutura dos óxidos de Fe, dificultando a cristalização destes e, consequentemente, a detecção pela técnica utilizada. [124] Embora não tenha sido proposta a presença pelo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no programa de identificação de fases HighScore Plus, não se pode afirmar que esta não esteja presente, já que a análise difração de raios X apresenta algumas limitações, uma vez que a técnica é afetada pelo tamanho das partículas e por alguns defeitos de forma. [125] Assim, torna-se difícil afirmar com elevada precisão a formação de uma certa fase.

Foi sugerida, na Figura 16, a presença de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , nas amostras impregnadas com cobre. Entretanto, como a quantidade impregnada foi pequena, 2% (m/m), e os picos são bastante alargados, não se pode afirmar com precisão a formação dessa fase. Análises de redução à temperatura programada podem fornecer informações complementares à difração de raios X na determinação dos óxidos presentes nos materiais. Não foram observados picos de difração referentes ao óxido de prata, possivelmente devido ao baixo teor desse metal – aproximadamente 1% (m/m) – e à sua dispersão no suporte, embora tenham sido detectados íons  $\text{Ag}^+$  na análise de EAA.

Para as amostras contendo sílica (Figura 17), não foi observado o fenômeno da difração, provavelmente devido à matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ . Após a incorporação do ferro, houve uma diminuição na intensidade do pico largo presente no difratograma do suporte, indicando uma possível mudança estrutural de amorfo para cristalino. No entanto, essa alteração é pouco pronunciada, sugerindo que o óxido de ferro encontra-se disperso na matriz, o que previne a agregação dos cristalitos e a formação da fase cristalina. [53,126]

Figura 17: Difratogramas de raios X das amostras contendo sílica calcinadas em ar a 550 °C.

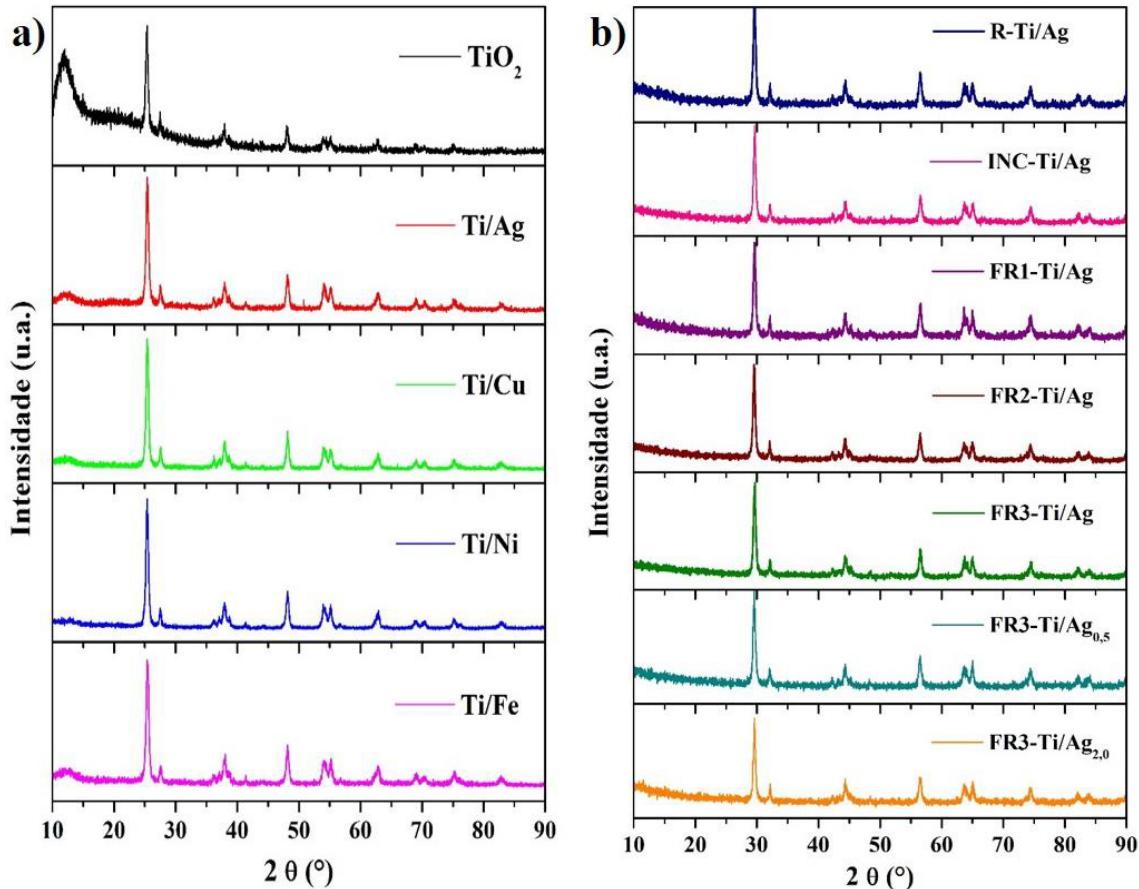


Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Não foram observados também picos de difração referentes aos óxidos de cobre (amostra SiFeCu) e de prata (amostra SiFeCuAg), possivelmente devido ao baixo teor e à boa dispersão destes e à matriz amorfa do suporte.

Para os materiais à base de dióxido de titânio (Figura 18), foram observados os picos típicos para o P25 em aproximadamente 25°, 27,5°, 36°, 38°, 48°, 55°, 63°, 69° e 75°. [12,127] Para as amostras contendo o dióxido de titânio, independentemente do metal e do método de síntese utilizado, não foram observados picos referentes aos metais impregnados, provavelmente devido ao pequeno teor destes nos materiais. De fato, o que se observou foi o desaparecimento quase que total do pico amorfo entre 10 e 15 ° do material comercial em relação às demais amostras. Isso possivelmente está relacionado ao tratamento térmico em 400 °C, durante 3h, realizado para os catalisadores contendo os metais, o que levou a uma maior ordem de cristalinidade e à diminuição dos ruídos da linha base. [12]

Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de dióxido de titânio impregnadas com Ag, Cu, Fe e Ni (a) e impregnadas com Ag utilizando-se diferentes rotas sintéticas (b), todas calcinadas em 400 °C, durante 3 h.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

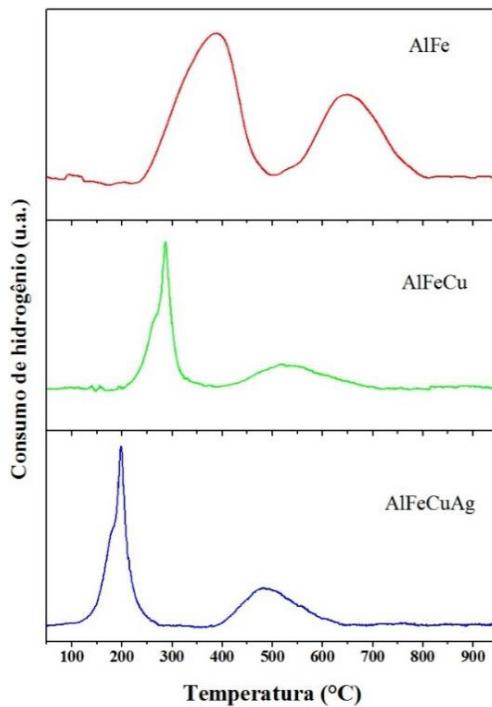
#### 4.4 Redução à temperatura programada

Para todas as análises das amostras dispostas na Figura 19, o primeiro pico é possivelmente referente à redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [87] (Equação 5) e de parte deste a  $\text{Fe}^0$  (Equação 6). É reportado que a interação entre os óxidos de ferro e o suporte pode levar à estabilização da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e à formação de  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  (Equação 7) durante a primeira etapa de redução. [56] Assim, sugere-se que no segundo evento ocorra a redução do  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}^0$  (Equação 8) e do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menos exposto a  $\text{Fe}^0$ . [56,128]





Figura 19: Perfis de redução termoprogramada das amostras suportadas em alumina calcinadas em ar a 550 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando mistura redutora de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Para as amostras AlFeCu e AlFeCuAg (Figura 19), foram observados picos característicos de redução do óxido de cobre a Cu<sup>0</sup> (Equação 9) centrados em 285 e em 200 °C, respectivamente. Observou-se uma diminuição na temperatura de redução dos óxidos de ferro após a adição de cobre, já que a dissociação do H<sub>2</sub> na superfície deste ocorre mais facilmente, [124] resultando na transferência do hidrogênio dissociado no metal para a superfície do óxido. Esse fenômeno é bem conhecido na literatura e é chamado de “spillover”. [129]



No catalisador AlFeCuAg (Figura 19), a diminuição nas temperaturas de redução em relação à amostra AlFeCu deve-se à prata metálica, que também é capaz de dissociar hidrogênio em sua superfície, embora em menor extensão que o Cu<sup>0</sup>, o que contribui para a

redução dos óxidos em menores temperaturas. [129] Não se observou claramente a redução do óxido de prata no perfil de RTP do catalisador, indicando que esta possivelmente já se encontrava reduzida antes da análise.

Para a amostra SiFe (Figura 20), observou-se um pico em aproximadamente 418 °C que pode estar relacionado à redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de parte deste a espécies  $\text{Fe}^{2+}$ . Sugere-se que o segundo pico, próximo a 600°C, seja referente à redução do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menos exposto, no interior do suporte, a  $\text{Fe}^{2+}$ , possivelmente presente como  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Equação 10). [118,130] É reportado que a forte interação entre os cristalitos de ferro e a matriz de sílica pode estabilizar as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  como fase intermediária, fazendo a subsequente redução a  $\text{Fe}^0$  mais difícil. [53] Assim, no evento observado acima de 850 °C, provavelmente ocorre a redução dessas espécies a  $\text{Fe}^0$  (Equação 11).

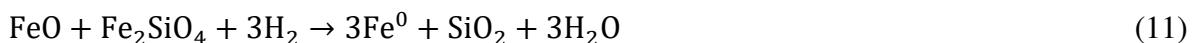
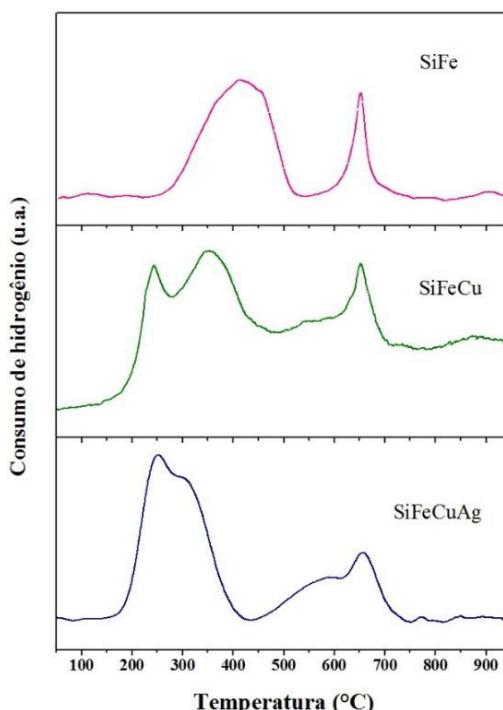


Figura 20: Perfis de redução termopogramada das amostras suportadas em sílica calcinadas em ar a 550 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando mistura redutora de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

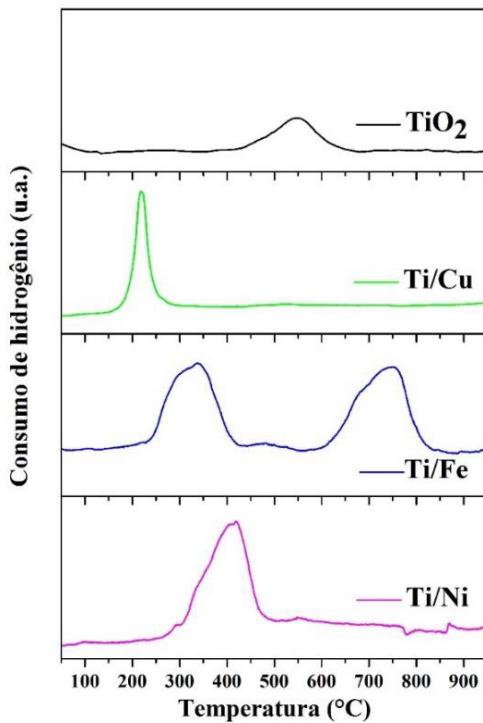
Na análise do material SiFeCu (Figura 20), observou-se um pico em 240 °C, referente à redução  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ . [77,131] Um pico largo em aproximadamente 355 °C sugere as reduções  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  (FeO e  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). A redução do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menos exposto a  $\text{Fe}^{2+}$  e consequentemente a ferro metálico pode ocorrer na região de 488 a 725 °C. Acima de 780 °C, observa-se um evento de baixa intensidade possivelmente relacionado à redução do  $\text{Fe}^{2+}$  mais difundido na rede de  $\text{SiO}_2$  a Fe metálico. [92]

No catalisador SiFeCuAg (Figura 20), o evento que vai de 160 a 425 °C apresenta dois máximos. O primeiro deles (250 °C) refere-se à redução  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$  e o segundo (300 °C) às reduções  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . O segundo evento (430 – 740 °C) também apresenta dois máximos, sendo o primeiro em 590 °C e o segundo em 660 °C, possivelmente referentes às reduções  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{menos exposto}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$  e  $\text{Fe}^{2+}(\text{menos exposto}) \rightarrow \text{Fe}^0$ , respectivamente. Semelhante à amostra suportada em alumina, não se observou a redução do óxido de prata, provavelmente já reduzido antes da análise. Notou-se também o efeito da Ag em adição ao Cu na catálise da redução dos óxidos de ferro, levando à diminuição na temperatura de redução destes.

Para todos os materiais suportados em alumina, observou-se que a redução dos óxidos de ferro ocorreu em temperaturas mais baixas que para aqueles suportados em sílica, possivelmente, devido às interações Fe-SiO<sub>2</sub> serem mais fortes que as Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou aos óxidos de ferro encontrarem-se mais recobertos pela matriz de SiO<sub>2</sub>. Esse recobrimento dificultaria a difusão do hidrogênio à superfície do óxido, fazendo-se necessárias maiores temperaturas para a ocorrência dos processos de redução.

Em relação aos materiais contendo TiO<sub>2</sub>, apenas para aqueles que apresentavam prata em sua composição não foram realizadas análises de redução termopogramada. Nesses materiais, ainda na etapa de regulação do fluxo do gás, a redução da Ag ocorria logo que a mistura redutora perpassava as amostras, não sendo possível estabelecer com certeza a temperatura inicial de ocorrência do evento. Comportamento que se repetiu mesmo com o abaixamento da temperatura até aproximadamente -10 °C. Assim, apenas os catalisadores TiO<sub>2</sub>, Ti/Cu, Ti/Fe e Ti/Ni, cujos perfis de RTP encontram-se na Figura 21, foram analisados.

Figura 21: Perfis de redução termopogramada para as amostras suportadas em titânio calcinadas em ar a 400 °C. Condições: taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando mistura redutora de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 8% (v/v), num fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Para a amostra contendo apenas o dióxido de titânio comercial não calcinado, foi observado um pico de redução em 550 °C, relacionado à redução do suporte. [132] Sugere-se que esse mesmo evento ocorra em 480 °C para o Ti/Fe, 520 °C para o Ti/Cu e em 550 °C para o Ti/Ni. Na amostra com cobre, entretanto, quase não é possível observar-se esse pico, uma vez que o consumo de hidrogênio relacionado à redução do cobre em 220 °C [133] é bastante intenso, suprimindo o aparecimento do evento de redução do TiO<sub>2</sub>.

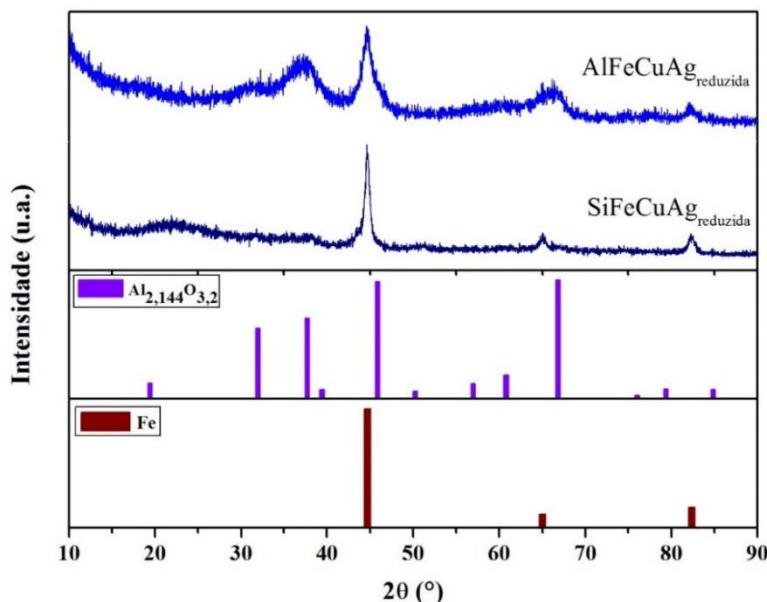
O pico centrado em 415 °C, na amostra Ti/Ni, refere-se à redução dos cristalitos de NiO a Ni<sup>0</sup>. [134] Para o catalisador Ti/Fe, o evento iniciando-se em 225 e terminando em 425 °C é referente à redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, enquanto que o segundo, iniciando-se em 590 e terminando em 830 °C, está relacionado à redução do Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>0</sup>. [135]

#### **4.5 Difração de raios X das amostras reduzidas**

Visando avaliar as fases presentes nos materiais trimetálicos de Ag, Cu e Fe após tratamento com gás hidrogênio, para aplicação nos ensaios fotocatalíticos, realizaram-se

análises de difração de raios X (Figura 22). Para a ativação, a amostra suportada em alumina permaneceu durante 1 h a 510 °C, enquanto a suportada em sílica ficou durante 1 h a 600 °C, ambas sob fluxo de H<sub>2</sub>.

Figura 22: Difratograma de raios X das amostras após ativação em hidrogênio. Condições: amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg reduzidas a 510 e a 600 °C, respectivamente, durante 1 h, sob fluxo de H<sub>2</sub> de 15 mL min<sup>-1</sup>, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

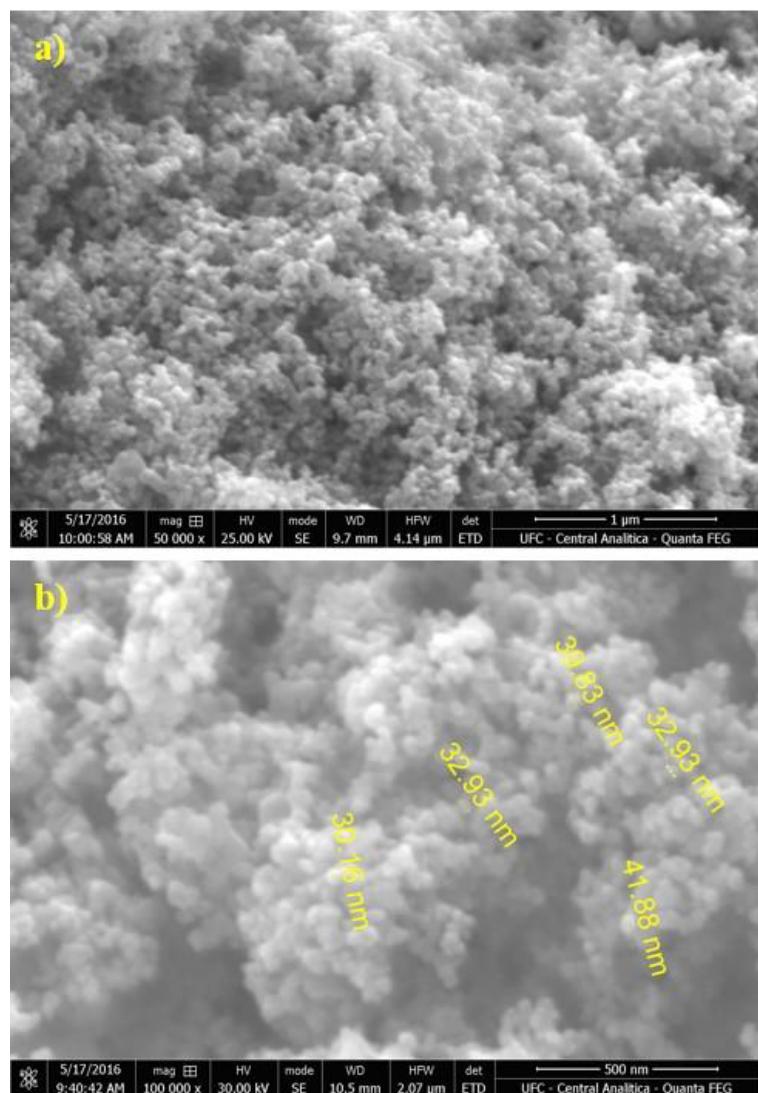
Após a ativação, observou-se para os dois catalisadores a formação de ferro metálico – fórmula química Fe (ICDD 087-0721), indicando que o tratamento foi eficiente. Embora não tenham sido sugeridos prata e cobre metálicos por DRX, infere-se que essas fases estejam presentes, uma vez as temperaturas de redução dos óxidos de Ag e Cu foram inferiores que as dos óxidos de ferro e que ambos os metais foram detectados por EAA. É possível que a Ag<sup>0</sup> e o Cu<sup>0</sup> não tenham sido visualizados devido aos mesmos fenômenos já descritos anteriormente em relação ao tamanho dos cristalitos e à dispersão no material.

Para a amostra AlFeCuAg, observa-se também a fase de γ-alumina, indicando que o suporte é estável a essa temperatura e não sofre processo de redução. Para a amostra SiFeCuAg, uma região amorfa entre 16 e 40 ° é referente, possivelmente, à matriz de SiO<sub>2</sub>. Nota-se que o perfil do catalisador em alumina apresenta mais ruído e picos mais largos que o do suportado em sílica. Provavelmente, isso ocorre devido aos cristalitos do material contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serem menores, indicando que esse suporte pode proporcionar uma maior dispersão dos metais nele presentes.

#### 4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas apenas para as amostras contendo dióxido de titânio, a fim de avaliar a superfície dos photocatalisadores e obter informações acerca do percentual dos metais impregnados. Na Figura 23, encontram-se as micrografias obtidas para a amostra de TiO<sub>2</sub> comercial, sem tratamento térmico. As imagens obtidas para as demais amostras não foram apresentadas uma vez que não foram observadas mudanças significativas em relação ao photocatalisador sem dopagem.

Figura 23: Micrografias obtidas para o photocatalisador de titânio comercial, sem tratamento térmico, com aumento de 50 000 x (a) e de 100 000 x (b).



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

O material mostrado na Figura 23 apresenta-se na forma de aglomerados de nanopartículas, de morfologia relativamente esférica e com diâmetro entre 30 e 45 nm. Devido ao tamanho nanoparticulado das amostras com TiO<sub>2</sub>, a superfície do catalisador encontra-se mais exposta, sendo mais susceptível às reações de oxirredução inerentes à fotocatálise. Além disso, essa característica contribui para a diminuição da recombinação do par elétron-vacância, uma vez que mais cargas serão formadas próximas à superfície do material, sendo mais facilmente capturadas pelas espécies em solução. Em partículas maiores, é possível que os excitons ( $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ ) gerados no *bulk* não consigam alcançar as regiões mais externas do semicondutor e acabem por se recombinarem.

Na tabela 4, encontram-se os teores dos metais presentes nas amostras suportadas em TiO<sub>2</sub>, determinados utilizando-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Exceto para o cobre, os percentuais obtidos para todos os metais foram próximos ao valor teórico de 1,0% (m/m). Para a amostra Ti/Cu, entretanto, a quantidade de Cu obtida pela análise de EAA foi próxima à calculada (1,13% m/m). Uma vez que a análise de EDS avalia uma dada região da amostra, essa diferença em relação à análise espetrométrica indica que a impregnação do cobre não foi homogênea.

Tabela 4: Percentuais dos constituintes das amostras contendo TiO<sub>2</sub>, cujos valores foram obtidos através de medidas de EDS.

<b>Amostra</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>Ag (%)</b>	<b>Cu (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Ni (%)</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	30,5	-	-	-	-
<b>Ti/Ag</b>	42,6	1,0	-	-	-
<b>R-Ti/Ag</b>	43,51	0,9	-	-	-
<b>INC-Ti/Ag</b>	44,7	0,8	-	-	-
<b>FR1-Ti/Ag</b>	48,5	1,1	-	-	-
<b>FR2-Ti/Ag</b>	44,2	1,6	-	-	-
<b>FR3-Ti/Ag</b>	40,3	1,2	-	-	-
<b>Ti/Cu</b>	33,8	-	0,3	-	-
<b>Ti/Fe</b>	46,5	-	-	0,9	-
<b>Ti/Ni</b>	36,38	-	-	-	0,9

O restante do percentual mássico das amostras é composto por oxigênio.

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

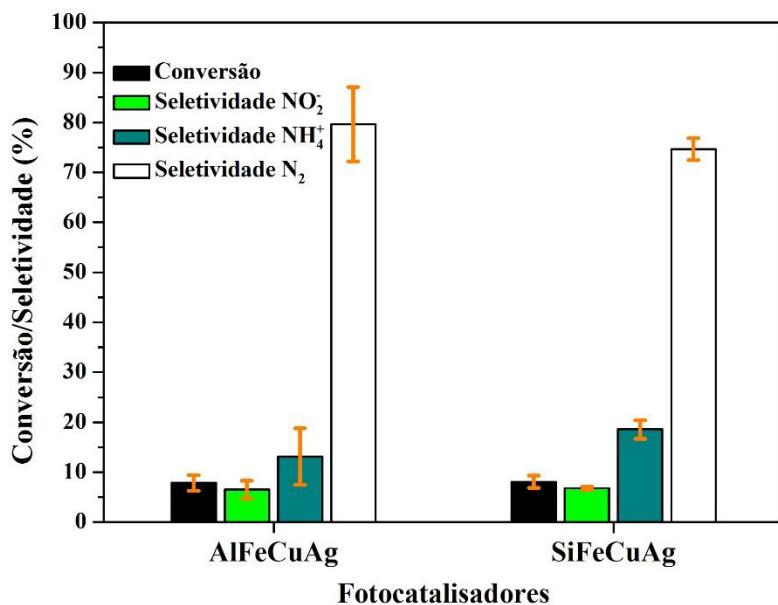
#### 4.7 Testes fotocatalíticos

##### 4.7.1 Efeito da alumina e da sílica como suporte no desempenho dos catalisadores trimetálicos

Uma vez que os teores de Fe, Cu e Ag, obtidos via análises de EAA, em ambos os suportes são aproximados, é possível comparar as propriedades catalíticas dos materiais. Inicialmente, avaliou-se o efeito do suporte de alumina e de sílica na atividade e na seletividade dos catalisadores trimetálicos para a redução fotocatalítica do nitrato (Figura 24).

Observou-se que ambos os materiais exibiram comportamentos semelhantes, apresentando conversão em torno de 8% e valores de seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio aproximados. O suporte, portanto, não foi determinante no desempenho dos catalisadores trimetálicos. Na literatura, alguns autores reportam um desempenho ligeiramente melhor de materiais suportados em alumina. [39,41] Entretanto, esse comportamento não foi observado para os catalisadores sintetizados neste trabalho.

Figura 24: Efeito do suporte na performance fotocatalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica e em alumina. Condições reacionais: 55 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L<sup>-1</sup> de catalisador, HCOOH 0,053 mol L<sup>-1</sup>, lâmpada UV 9W, 1 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Na tabela 5, encontra-se o percentual de lixiviação dos metais da superfície do suporte. Observa-se que as quantidades de Fe e de Cu em solução após os ensaios com a amostra AlFeCuAg é superior àquelas obtidas com a amostra SiFeCuAg, não tendo sido detectada Ag

em solução. Isso reforça a ideia de que os metais apresentam uma maior interação com o suporte de sílica de que com o de alumina, como sugerido pelos perfis de redução termopogramada desses materiais, nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Assim, como a lixiviação na  $\text{SiO}_2$  foi bastante inferior que a na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e o desempenho catalítico de ambas as amostras foi equivalente, o uso do catalisador SiFeCuAg é preferível, a fim de diminuir a contaminação por metais no meio reacional.

Tabela 5: Lixiviação dos metais presentes nas amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg após testes photocatalíticos. Condições reacionais:  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador, HCOOH  $0,053 \text{ mol L}^{-1}$ , lâmpada UV 9W, 1 h de reação.

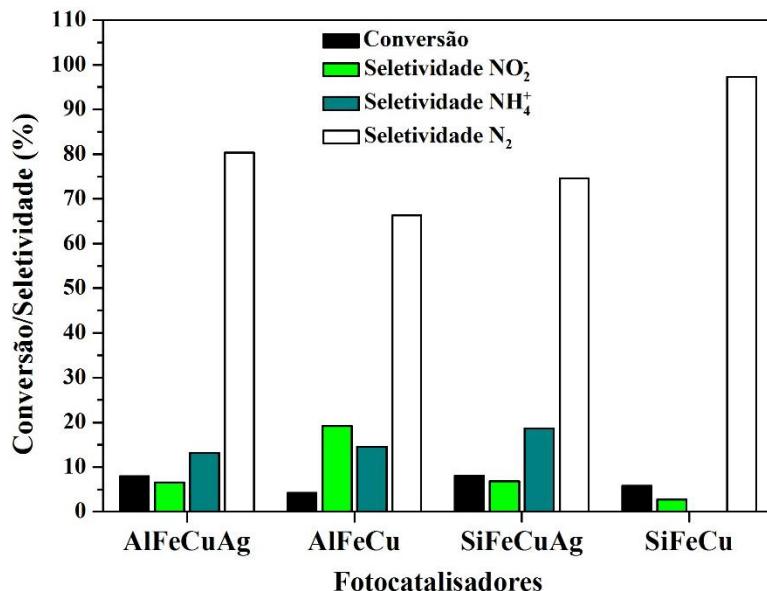
Amostra	Lixiviação Fe (%)	Lixiviação Cu (%)	Lixiviação Ag (%)
AlFeCuAg	$13,1 \pm 0,09$	$32,7 \pm 9,1$	< LD
SiFeCuAg	$4,6 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,3$	< LD

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

#### 4.7.2 Efeito da adição de prata no desempenho dos catalisadores suportados em alumina e em sílica

A fim de avaliar o efeito da adição da prata na performance dos catalisadores, foram realizados ensaios com as amostras AlFeCu/AlFeCuAg e SiFeCu/SiFeCuAg, cujos resultados encontram-se na Figura 25. Observou-se que a Ag atuou de forma positiva na conversão do nitrato e na seletividade a nitrogênio, uma vez que ela pode atuar tanto como sítio de conversão de nitrato e de nitrito, [40] quanto como indutora de elétrons na superfície do material, evitando a desativação do cobre e do ferro. [136]

Figura 25: Efeito da adição da prata na performance catalítica dos catalisadores AlFeCu (a) e SiFeCu (b). Condições reacionais: 55 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 0,6 g L<sup>-1</sup> de catalisador, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Como já citado, para as amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg a conversão foi em torno de 8,0%, enquanto que para as amostras AlFeCu e SiFeCu, foi aproximadamente 4,2 e 5,9%, respectivamente. Além disso, exceto para o catalisador SiFeCu, houve uma diminuição na seletividade a nitrogênio gasoso e aumento na produção de íons nitrito quando da não utilização de prata, possivelmente devido à desativação dos sítios de ferro responsáveis pela redução desses íons.

Na tabela 6, encontram-se os percentuais de lixiviação dos metais presentes nos catalisadores após os testes catalíticos. Notou-se que houve um aumento na perda dos metais para o meio reacional quando foi adicionada a prata. É possível que durante o processo de impregnação desta tenha havido uma redissolução dos demais metais presentes, com consequente recristalização na etapa de calcinação, o que poderia levar a um arranjo um pouco diferente do inicial e favorecer uma maior lixiviação.

Tabela 6: Lixiviação dos metais presentes nas amostras AlFeCuAg, AlFeCu, SiFeCuAg e SiFeCu após testes photocatalíticos em que se avaliou o efeito da adição da Ag. Condições reacionais: 55 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,053 mol L<sup>-1</sup> de HCOOH, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação.

Amostra	Lixiviação Fe (%)	Lixiviação Cu (%)	Lixiviação Ag (%)
AlFeCuAg	13,1 ± 0,09	32,7 ± 9,1	< LD
AlFeCu	11,0 ± 2,4	14,0 ± 0,3	N.A.
SiFeCuAg	4,6 ± 0,2	7,0 ± 0,3	< LD
SiFeCu	4,65 ± 0,3	2,13 ± 0,5	N.A.

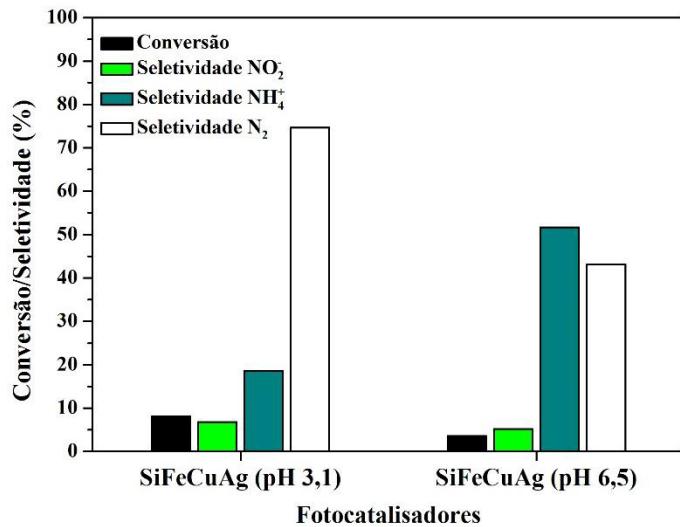
Fonte: elaborado pela autora, 2016.

N.A. = não analisado

#### 4.7.3 Efeito do pH no desempenho dos catalisadores suportados em alumina e em sílica

Uma vez que a performance catalítica das amostras AlFeCuAg e SiFeCuAg foram semelhantes, e que esta apresentou menor lixiviação que aquela, prosseguiram-se os estudos com os materiais à base de sílica. Na Figura 26, encontram-se os ensaios realizados para avaliar o efeito do pH no desempenho desses catalisadores. Os maiores valores de conversão de nitrato e de seletividade a N<sub>2</sub> foram observados em pH 3,1, sendo esses percentuais em torno de 8 e 75%, respectivamente. Já para a amostra testada em pH 6,50, os resultados de conversão e de seletividade foram de aproximadamente 5 e 43%, respectivamente.

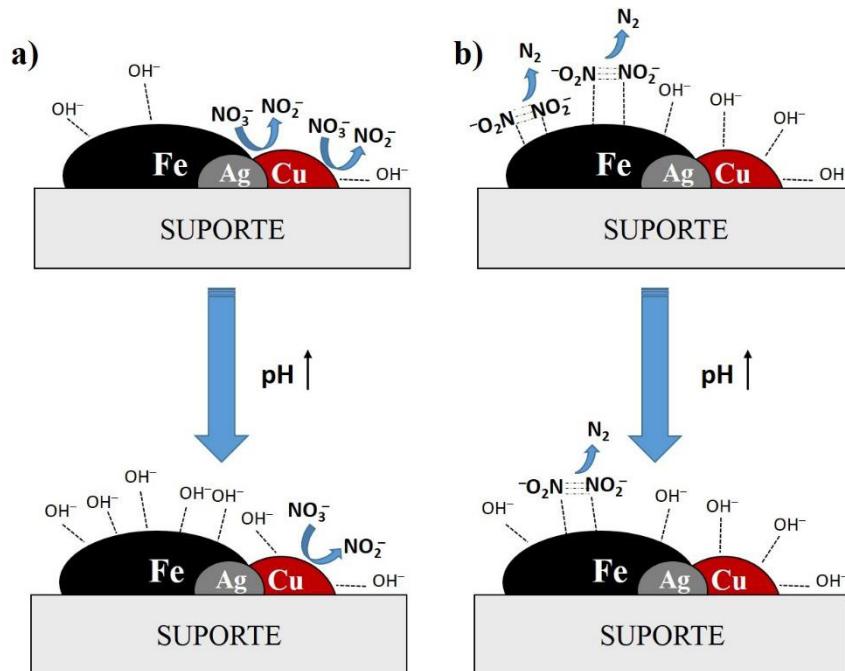
Figura 26: Efeito do pH na performance catalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica. Condições reacionais:  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador, pH estudado em 3,1 e 6,5, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

É largamente reportado que um aumento no pH reacional diminui tanto a atividade catalítica quanto a seletividade a nitrogênio gasoso, favorecendo a formação de íons amônio. [25,36,137] Essa diminuição na atividade ocorre devido ao fato de a superfície do catalisador, à medida que o pH aumenta, passar a ser recoberta por quantidades maiores de espécies  $\text{OH}^-$ , que acabam bloqueando os sítios ativos do material e impedindo a adsorção dos íons  $\text{NO}_3^-$  (Figura 27a). É necessário, portanto, que o pH permita que as partículas metálicas encontrem-se positivamente carregadas a fim de facilitar a adsorção das espécies nitrogenadas e a consequente redução destas. [42,138]

Figura 27: Esquema geral do efeito do pH na conversão dos íons nitrato (a) e na seletividade a nitrogênio gasoso (b).



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

A diminuição na seletividade a  $\text{N}_2$  também pode ser explicada pela maior quantidade de íons  $\text{OH}^-$  na superfície do catalisador devido ao aumento do pH. Como são necessárias duas moléculas de  $\text{NO}_3^-$  para a formação do nitrogênio gasoso, uma menor quantidade dessas espécies na superfície do material leva a um aumento na seletividade a  $\text{NH}_4^+$ . Assim, como exemplificado na Figura 27b, uma maior concentração de hidroxilas adsorvidas diminui o empareamento dos íons nitrito e, consequentemente, a formação de  $\text{N}_2$  ao final do processo de redução. [42]

Foi observado também que com o aumento do pH houve uma significativa diminuição da lixiviação dos metais (Tabela 7). Uma vez que a dissolução de metais e de ligas metálicas ocorre em meio ácido, utilizando-se principalmente o ácido nítrico, [139] era esperado que houvesse uma menor perda de Fe e de Cu para a solução em pH 6,5.

Tabela 7: Lixiviação dos metais presentes na amostra SiFeCuAg após testes photocatalíticos em que se variou o pH reacional. Condições reacionais:  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador, pH estudado em 3,1 e 6,5, lâmpada UV 9 W, 1 h de reação.

Amostra	Lixiviação Fe (%)	Lixiviação Cu (%)	Lixiviação Ag (%)
SiFeCuAg <sup>a</sup>	$4,60 \pm 0,2$	$7,00 \pm 0,3$	< LD
SiFeCuAg <sup>b</sup>	< LD	< LD	N.A.
AlFeCuAg <sup>a</sup>	$13,1 \pm 0,09$	$32,7 \pm 9,1$	< LD
AlFeCuAg <sup>b</sup>	< LD	< LD	N.A.

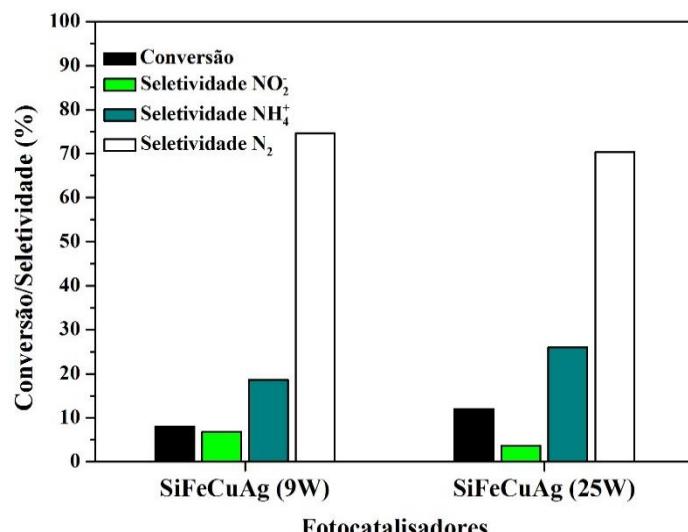
Fonte: elaborado pela autora, 2016.

<sup>a</sup> pH 3,1; <sup>b</sup> pH 6,5; N.A. = não analisado

#### 4.7.4 Efeito da potência da fonte de irradiação no desempenho do catalisador suportado em sílica

Com o objetivo de avaliar o efeito da potência da fonte de irradiação no desempenho dos materiais, foram usadas lâmpadas ultravioleta de 9 e de 25 W, cujos resultados encontram-se na Figura 28. Observou-se que, com o aumento da potência, houve um aumento de aproximadamente 4% na conversão do nitrato. Uma possível explicação para esse efeito é a manutenção de mais pares elétron/vacância e o alcance de sítios ativos mais internos.

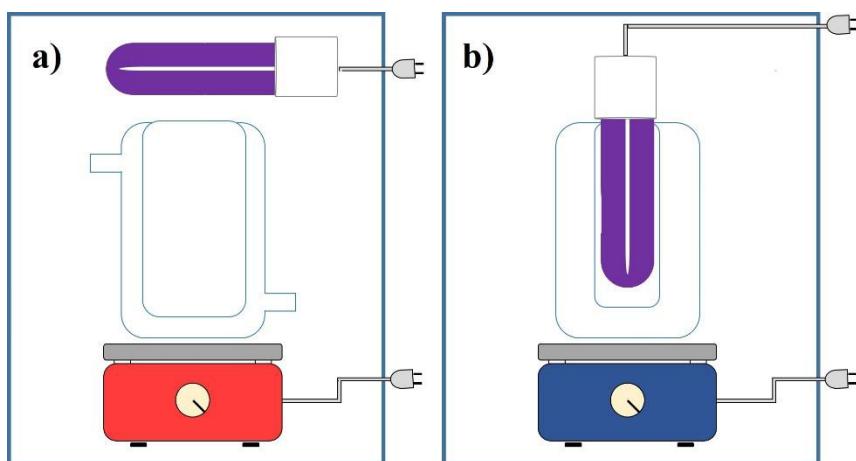
Figura 28: Efeito da potência de irradiação da lâmpada na performance catalítica dos catalisadores trimetálicos suportados em sílica. Condições reacionais:  $55 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador,  $0,053 \text{ mol L}^{-1}$  de HCOOH, lâmpadas UV 9 e 25 W, 1 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Esperava-se, entretanto, que o uso da lâmpada de 25 W produzisse um efeito mais significativo na conversão dos íons nitrato, uma vez que houve um aumento de aproximadamente 2,8 vezes na potência de irradiação. Devido às limitações operacionais do sistema utilizado neste trabalho, a fonte luminosa é colocada de forma horizontal sobre o reator (Figura 29a), enquanto que nos processos fotocatalíticos, em geral, os reatores usados permitem que as lâmpadas fiquem envoltas pela solução contendo o catalisador (Figura 29b). O uso da lâmpada acima do reator acarreta em perda de energia luminosa, o que pode diminuir a quantidade de reações de oxirredução na superfície do catalisador, resultando em um desempenho catalítico abaixo do esperado.

Figura 29: Diferentes sistemas fotocatalíticos: deste trabalho (a), sistemas em geral (b).



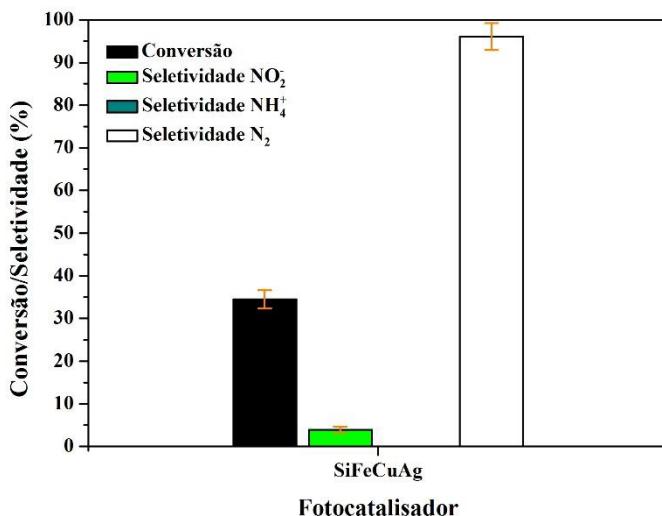
Fonte: elaborado pela autora, 2016.

#### *4.7.5 Efeito da concentração do catalisador suportado em sílica na fotorredução do nitrato*

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do catalisador no meio reacional, aumentou-se a quantidade de amostra de 0,6 para 4,0 g L<sup>-1</sup>, em um tempo de reação total de 3 h (Figura 30). Nessas condições, o material atingiu um valor de conversão de apenas 34,5%, com seletividade a N<sub>2</sub> de aproximadamente 96%. Esse resultado demonstra que, apesar da grande quantidade de catalisador presente no meio, o que não é desejado nas reações fotocatalíticas, o desempenho da amostra na fotodegradação do nitrato ficou aquém do desejado. Em geral, sugere-se que a baixa performance dos materiais de sílica e de alumina esteja relacionada à pouca exposição dos metais aos íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, uma vez que as esferas sintetizadas encontram-se na

escala milimétrica e que parte dos constituintes encontra-se no *bulk*, e a limitações difusionais, o que diminui os processos de adsorção e dessorção dos íons nos sítios dos catalisadores.

Figura 30: Performance catalítica do catalisador SiFeCuAg. Condições reacionais: 55 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 4,0 g L<sup>-1</sup> de catalisador, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.

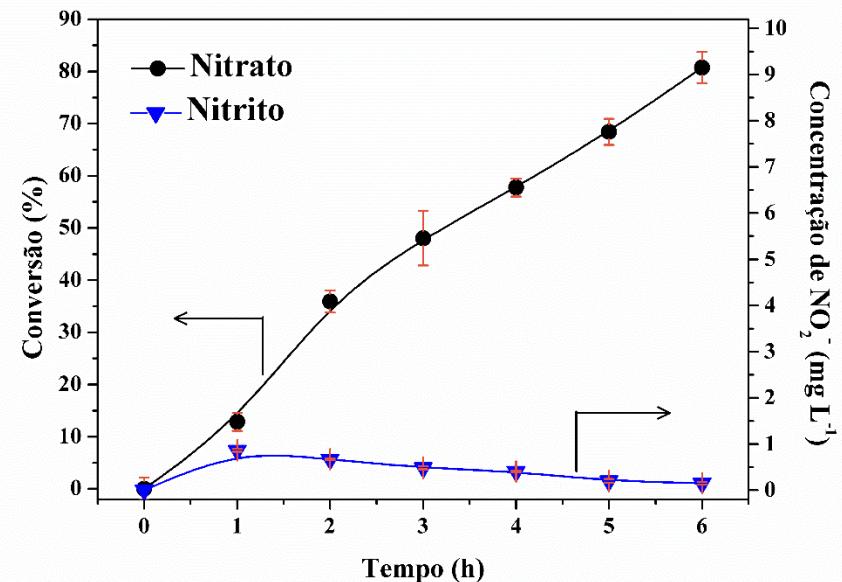


Fonte: elaborado pela autora, 2016.

#### 4.7.6 Cinética de fotodegradação do nitrato pelo dióxido de titânio

Tendo em vista o baixo desempenho dos catalisadores trimetálicos à base de alumina e de sílica, utilizou-se o dióxido de titânio (P25), a fim de realizar os estudos photocatalíticos na reação de desnitrificação. Assim, inicialmente realizou-se a cinética de fotorredução dos íons nitrato (Figura 31), avaliando-se também a seletividade a nitrogênio gasoso. Observa-se que a taxa de conversão para as duas primeiras horas de irradiação é maior que a obtida para o restante do período estudado, tendo sido encontrados os valores de 5,8 mmol de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> g<sup>-1</sup>TiO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> e de 3,6 mmol de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> g<sup>-1</sup>TiO<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim, o photocatalisador mostra-se ativo na reação, mesmo com o uso de uma lâmpada ultravioleta de potência 25 W, valor bastante inferior que o das fontes utilizadas em outros trabalhos. [11,18,29,34] Após cerca de 4h de reação, a conversão atingiu um valor em torno de 58%, indicando que a quantidade de íons nitrato remanescente em solução já encontrava-se abaixo do limite máximo permitido em águas de consumo (44,3 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> ou 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>).

Figura 31: Cinética de fotodegradação dos íons nitrato e de produção dos íons nitrito pelo catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais: 100  $\text{mg L}^{-1}$  de nitrato, 1  $\text{g L}^{-1}$  de catalisador, 0,053 mol  $\text{L}^{-1}$  de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



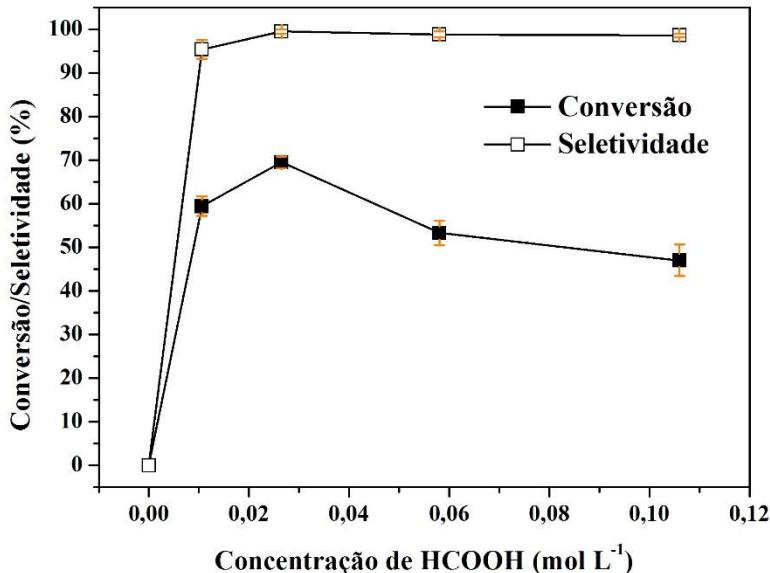
Fonte: elaborado pela autora, 2016

Foram formados íons nitrito como intermediários no decorrer do ensaio, tendo sido produzidos no início, e consumidos após a primeira hora de reação. É importante salientar que a quantidade de  $\text{NO}_2^-$  presente ao final do processo foi de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ , valor abaixo do permitido pela legislação brasileira, que é de  $3,3 \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$  ou  $1,0 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ . Não foram detectados íons amônio após as 6 h de reação, resultando assim em uma elevada seletividade a nitrogênio (aproximadamente 99%).

#### 4.7.7 Efeito da concentração de ácido fórmico no desempenho do dióxido de titânio

O doador de elétrons é bastante importante na fotodegradação do nitrato, pois atua, por exemplo, na diminuição da recombinação do par elétron/vacância presente no photocatalisador. Assim, foi realizado um estudo avaliando-se o efeito da concentração de ácido fórmico na performance do  $\text{TiO}_2$  (Figura 32).

Figura 32: Efeito da concentração de ácido fórmico na performance do catalisador TiO<sub>2</sub>. Condições reacionais: 100 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, concentração de ácido fórmico variando de 0 a 0,106 mol L<sup>-1</sup>, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

A maior conversão, 69,5%, foi alcançada utilizando-se a concentração de 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de HCOOH, com seletividade de 99,5% a nitrogênio gasoso, não sendo observada a produção de íons amônio. No teste em que o ácido orgânico não foi utilizado, nenhuma conversão foi obtida, sendo o doador de elétrons necessário à ocorrência da reação. Essa observação reforça as proposições de Doudrick et al. [18] e Zhang et al. [34], em que o íon formiato, produto da dissociação do ácido fórmico adsorvido no dióxido de titânio, é capaz de produzir radicais CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Equação 12) após ser oxidado pela vacância (h<sup>+</sup><sub>bv</sub>) do semicondutor. Por sua vez, esses radicais atuariam de forma direta ou indireta da reação de redução do nitrato.



No trabalho de Doudrick et al. são apresentadas as propostas de redução dos íons nitrato tanto pela ação direta dos radicais CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> quanto pela ação dos elétrons presentes na banda de condução (e<sup>-</sup><sub>bc</sub>) do semicondutor. A proposição defendida, entretanto, é aquela que ocorre via elétrons, em que o radical CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> formado no meio reage com um h<sup>+</sup><sub>bv</sub> (Equação 13), e dois e<sup>-</sup><sub>bc</sub> reduzem nitrato a nitrito. Já para Zhang et al., o radical reage diretamente com os íons nitrato, reduzindo-o a nitrogênio gasoso (Equação 14). Embora o mecanismo para essa reação

não esteja bem elucidado, observa-se a importância do doador de elétrons não só para evitar a recombinação do par  $e^-_{bc}/h^+_{bv}$ , aumentando assim a atividade do semicondutor, mas também para atuar mais diretamente na fotorredução do  $\text{NO}_3^-$ .



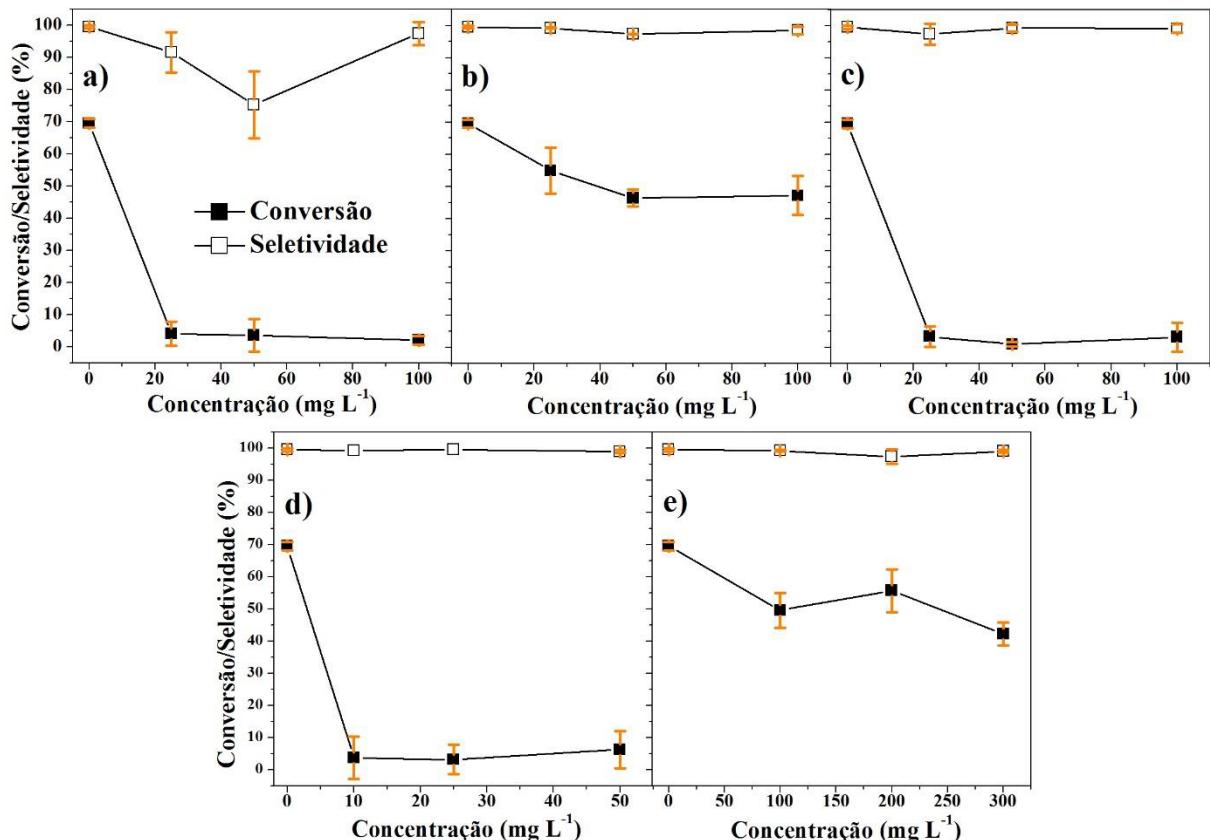
Aumentando-se a concentração do ácido fórmico para  $0,106 \text{ mol L}^{-1}$ , observou-se uma diminuição na conversão de 69,5 para 47%, o que sugere um processo de saturação da superfície do catalisador. Em outras palavras, quanto maior a concentração de HCOOH em solução, maior será a quantidade dessas moléculas adsorvidas no semicondutor, diminuindo a difusão dos radicais  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  recém-formados para o meio reacional. Com uma menor produção dessas espécies, menor será o percentual de íons nitrato convertido ao final do período estudado.

Apenas na concentração de  $0,0106 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fórmico foram produzidos íons  $\text{NH}_4^+$ , sugerindo que a quantidade de doador utilizada é insuficiente para promover a completa redução do nitrato a  $\text{N}_2$ . Além disso, para esse ensaio, houve uma diminuição da conversão catalítica quando comparado ao que utiliza  $0,0265 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando a participação direta do HCOOH na reação de fotorredução do nitrato.

#### *4.7.8 Efeito dos íons sulfato, carbonato, fosfato, fluoreto e cloreto no desempenho do dióxido de titânio*

Em amostras de água de consumo humano há uma grande variedade de íons, como cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, cálcio, sódio, magnésio, ferro. [13] Uma vez que a presença dessas espécies pode influenciar na remoção de um determinado contaminante, é necessário realizar-se ensaios que avaliem o efeito destes no meio reacional. Dessa forma, visando a aplicação do dióxido de titânio na remoção de nitrato em amostras de águas subterrâneas, foi avaliada a influência dos íons carbonato, sulfato, fosfato, cloreto e fluoreto, em diferentes concentrações, na performance catalítica do  $\text{TiO}_2$  (Figura 33).

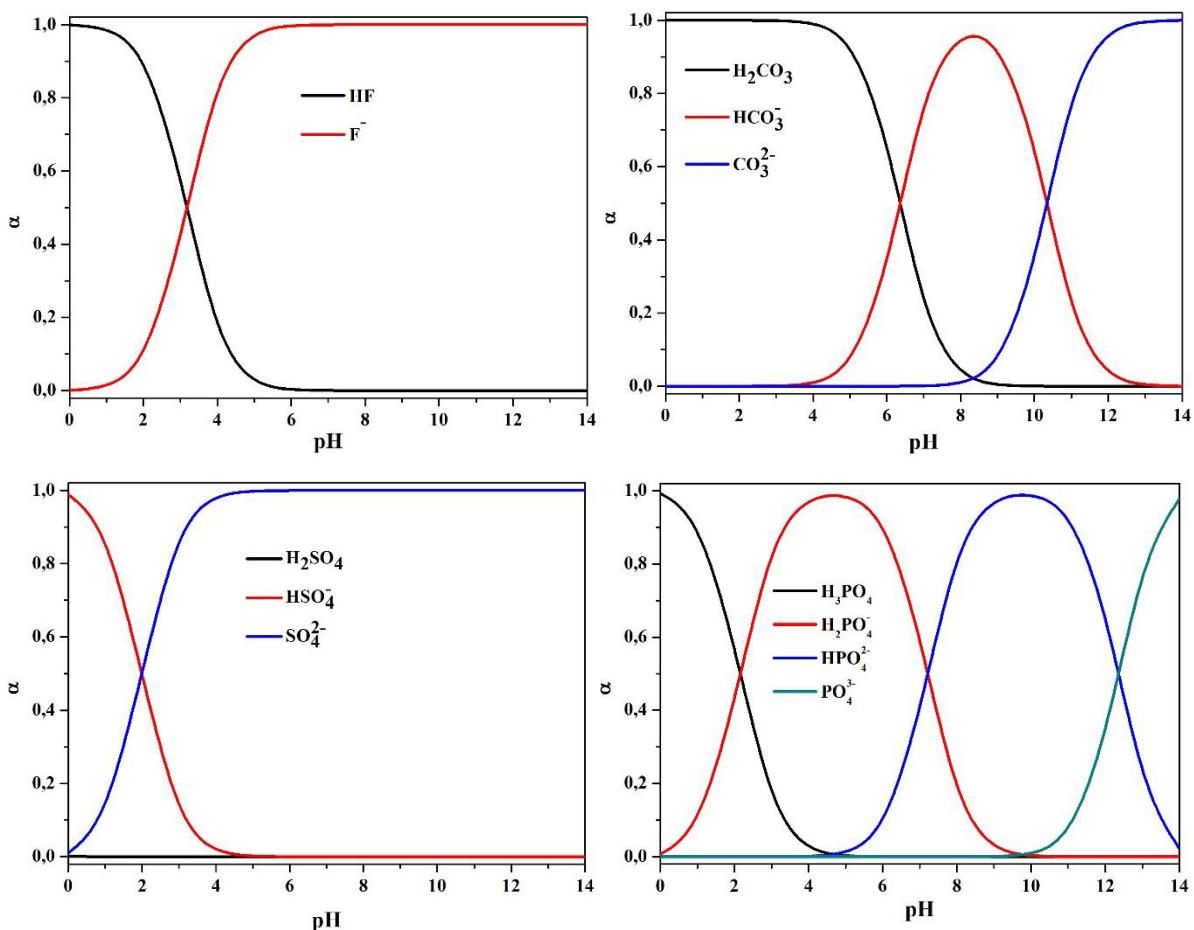
Figura 33: Efeito da concentração dos íons sulfato (a), carbonato (b), fosfato (c), fluoreto (d) e cloreto (e) na performance do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais:  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador,  $0,0265 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

Em todos os testes realizados, as soluções apresentaram pH inicial entre 2,5 e 3,0. Assim, nos ensaios em que se avaliou o efeito dos íons sulfato, carbonato, fosfato e fluoreto, as espécies presentes no meio reacional foram  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HF}/\text{F}^-$ , respectivamente, de acordo com os gráficos de distribuição de espécies na Figura 34. [140] Por ser um eletrólito forte, apenas os íons cloreto encontravam-se na forma tal qual foi adicionada. A fim de facilitar as discussões posteriores, as espécies utilizadas serão denominadas como sulfato, carbonato, fosfato, fluoreto e cloreto.

Figura 34: Gráficos de distribuição de espécies dos ácidos fluorídrico, carbônico, sulfúrico e fosfórico.



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

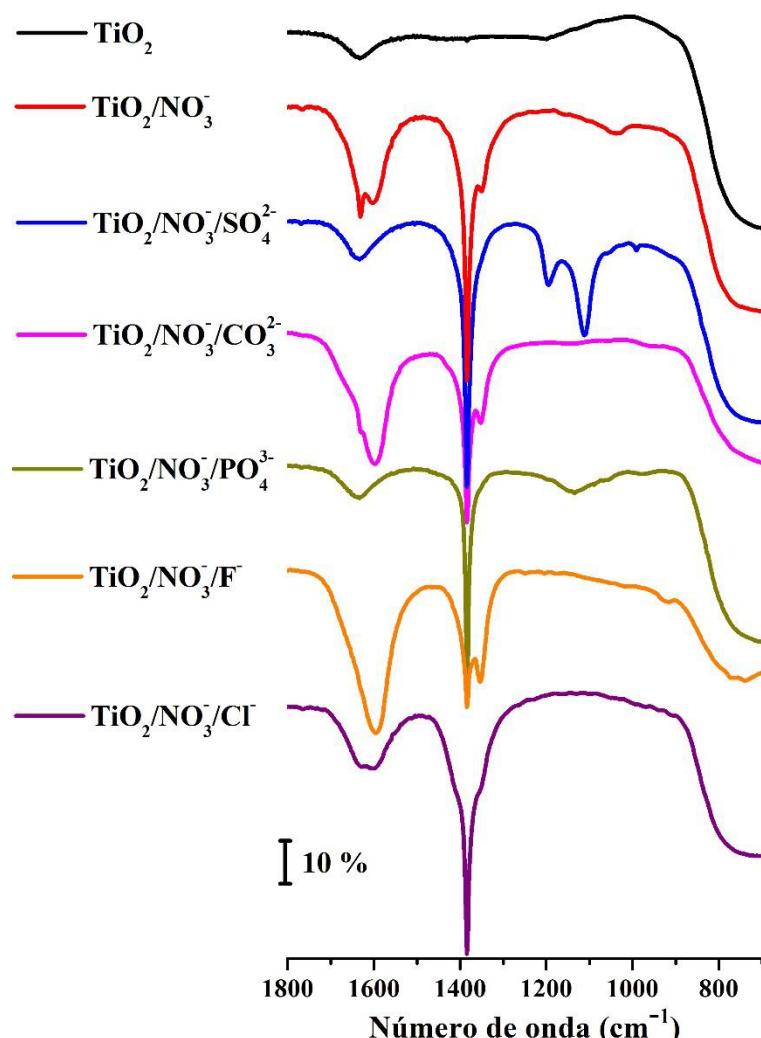
Quando os íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e F<sup>-</sup> estavam presentes nos ensaios, independentemente da concentração, a redução photocatalítica do nitrato foi praticamente nula. Sugere-se, portanto, que esses íons interajam fortemente com a superfície do photocatalisador, a qual apresenta grupos positivamente carregados TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> em pH menor que 6,25. [141] Dessa forma, a adsorção dessas espécies pelo TiO<sub>2</sub> acaba dificultando a ocorrência das reações de oxidação do ácido fórmico, impedindo a formação dos radicais CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> necessários à redução do nitrato.

Nos testes em que se adicionaram íons carbonato e cloreto, independentemente da concentração utilizada, foram obtidos valores de conversão menores que o obtido na ausência destes íons (69,5%). Embora que com esses resultados a concentração de nitrato ao final dos ensaios esteja acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira de 44,3 mg de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, um maior tempo de reação resultaria em uma quantidade final de nitrato abaixo do estabelecido. Assim, pensando na aplicação em águas de consumo humano, a

presença dos íons cloreto e carbonato não afetariam significativamente o desempenho do dióxido de titânio na reação estudada.

Tendo em vista os valores de conversão obtidos na presença de diferentes íons e a fim de inferir possíveis explicações acerca dos resultados observados, análises de FTIR foram realizadas no photocatalisador após os testes catalíticos (Figura 35).

Figura 35: Espectros de infravermelho para as amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas após os testes de conversão de nitrato, realizado em pastilhas de KBr com concentração de amostra de 2% (m/m).



Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Vale ressaltar que as amostras analisadas foram aquelas utilizadas nos ensaios contendo as maiores concentrações das espécies estudadas. De modo geral, em todas as amostras foram observados modos vibracionais relativos ao óxido de titânio, na região abaixo

de  $900\text{ cm}^{-1}$ , e à molécula de água, em  $1630\text{ cm}^{-1}$ . [142] Uma banda intensa em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de nitrato, foi também observada em todos os espectros estudados. [143]

Na presença dos íons sulfato, foram observados os estiramentos assimétrico e simétrico da ligação S=O em  $1190$  e em  $1110\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que a banda de baixa intensidade que aparece em  $990\text{ cm}^{-1}$  corresponde à ligação S–O. [142,143] Para a amostra utilizada no ensaio com o carbonato de sódio, é possível que a banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  também se refira à absorção da molécula de  $\text{HCO}_3^-$ , [144] encoberta pela de  $\text{NO}_3^-$ . É importante salientar que os espectros da amostra testada apenas com nitrato e daquela testada com nitrato e com carbonato são bastante semelhantes, o que sugere que as espécies carbonatadas não afetam significativamente a superfície do catalisador.

Na amostra testada na presença dos íons fosfato, foram obtidos os estiramentos assimétrico e simétrico da ligação P–O em  $1140$  e em  $1060\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. [145] Em relação ao material testado com íons fluoreto, o recobrimento da superfície do  $\text{TiO}_2$  por essa espécie é indicado pela supressão da banda intensa referente ao nitrato em  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Não foram evidenciadas, entretanto, bandas relativas à presença de  $\text{F}^-$ , o que sugere uma adsorção desses íons pelo catalisador, não havendo formação de ligação química.

Quando se utilizaram os íons cloreto nos ensaios, no material pós-teste não foram observadas as bandas referentes à ligação Cl–O em  $991$ ,  $869$  e  $312\text{ cm}^{-1}$ . É provável que tenham sido encobertas pelos modos vibracionais do  $\text{TiO}_2$  na região abaixo de  $900\text{ cm}^{-1}$ . Ligações do tipo Ti–Cl, que poderiam ocorrer, apresentam absorções abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , região esta não compreendida nas análises de FTIR realizadas utilizando-se pastilhas de KBr.

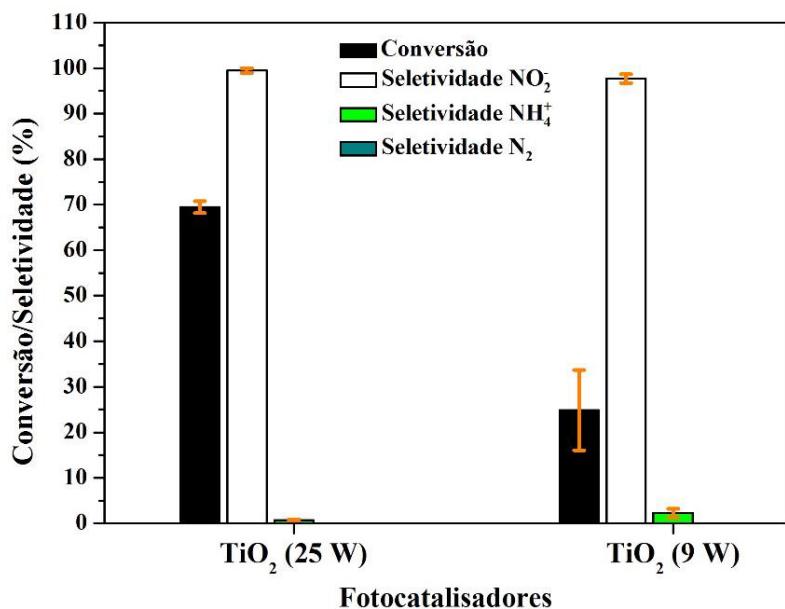
Assim, sugere-se que apenas as espécies  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{F}^-$  interagem efetivamente com a superfície do photocatalisador, uma vez que houve a supressão da redução do nitrato e o aparecimento de bandas características dessas espécies nos espectros de FTIR. Embora tenha sido sugerida a presença de espécies carbonatadas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , estas acabaram por não afetar significativamente nem a conversão dos íons nitrato, nem a seletividade a  $\text{N}_2$ , indicando uma interação menos efetiva com o catalisador. O mesmo acontece para os íons cloreto, que pouco influenciaram na redução do nitrato, mesmo em concentrações acima de  $100\text{ mg L}^{-1}$ .

#### *4.7.9 Efeito da potência de irradiação da lâmpada*

Assim como para os materiais trimetálicos suportados em alumina e em sílica, realizaram-se ensaios avaliando-se o efeito da potência de irradiação da fonte luminosa

(Figura 36). Quando se passou da lâmpada de 25 para a de 9 W, houve uma queda na conversão de 69,5 para 25%. Assim, mais uma vez é evidenciada a influência desse parâmetro no desempenho catalítico. É provável que a lâmpada de maior potência alcance regiões mais internas da amostra, ativando mais sítios e produzindo uma maior quantidade de pares  $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ . Isso acarreta na ocorrência de mais reações de oxirredução, o que explica a diferença na atividade no catalisador.

Figura 36: Efeito da potência de irradiação da lâmpada na performance do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais: 100 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpadas UV de 9 e de 25 W, 3 h de reação.

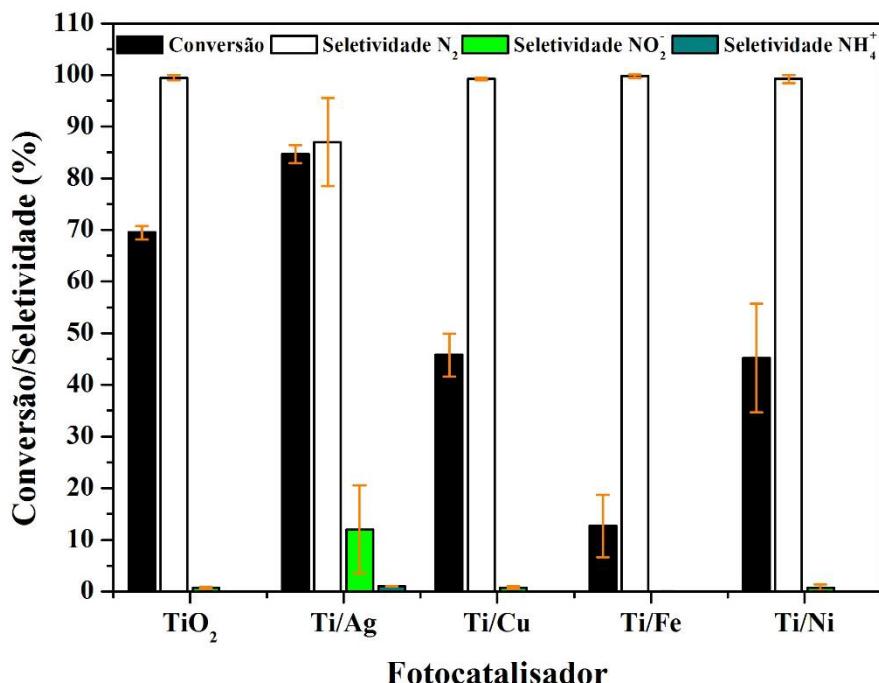


Fonte: elaborado pela autora, 2016.

#### 4.7.10 Efeito da adição dos metais Ag, Cu, Fe e Ni no desempenho do dióxido de titânio

A adição de metais ao dióxido de titânio pode melhorar a performance catalítica deste frente à reação de redução fotocatalítica do nitrato, como mostrado por alguns trabalhos na literatura. [11,28,33] Assim, com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção desse íon, foram adicionados 1% (m/m) dos metais Ag, Cu, Fe e Ni ao  $\text{TiO}_2$ , originando os catalisadores Ti/Ag, Ti/Cu, Ti/Fe e Ti/Ni, respectivamente. O desempenho catalítico desses catalisadores na reação de redução do nitrato encontra-se na Figura 37.

Figura 37: Efeito da adição de 1% (m/m) dos metais Ag, Cu, Fe e Ni na performance do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais: 100 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

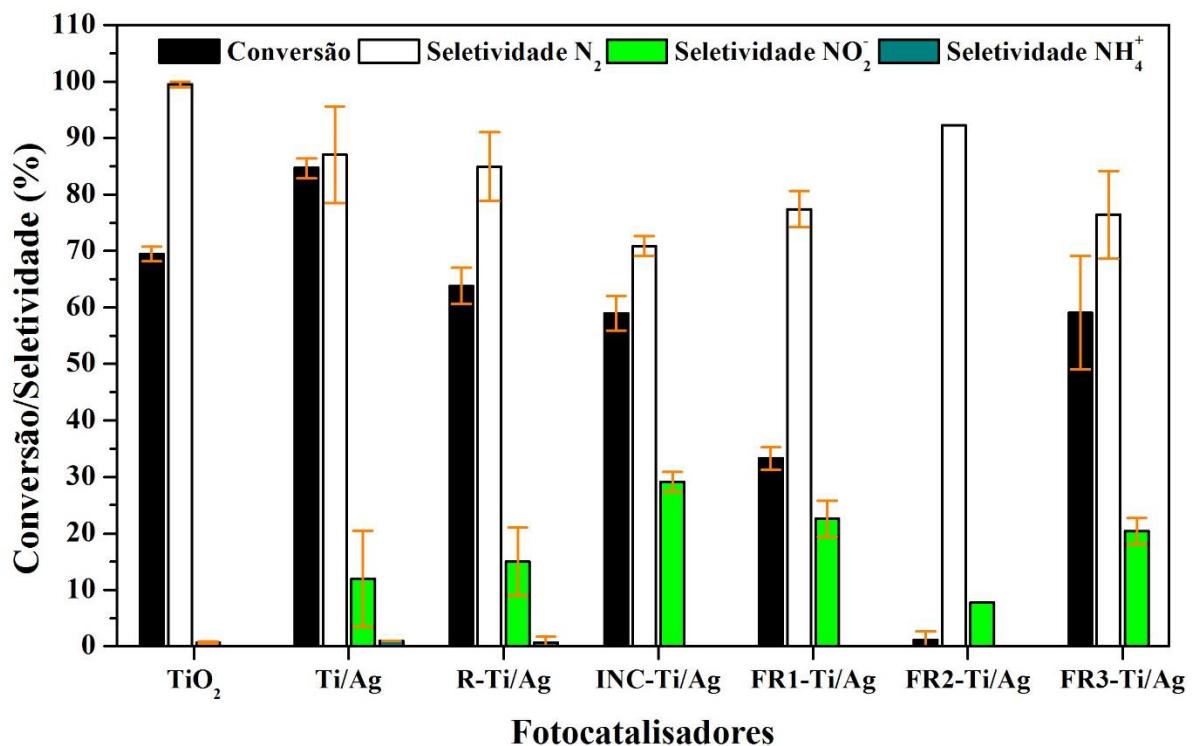
Apenas o material impregnado com prata apresentou conversão maior que o  $\text{TiO}_2$  comercial, sendo também o menos seletivo a  $\text{N}_2$  e com maior produção de nitrito. Isso sugere que os demais metais impregnados foram ineficientes na captura dos elétrons fotoexcitados, resultando em uma diminuição na atividade catalítica. Além disso, é possível que esses dopantes tenham bloqueado parte dos sítios do  $\text{TiO}_2$  responsáveis pela formação dos pares  $e_{bc}^- / h_{bv}^+$ . [11]

Sugere-se aqui que a capacidade do cobre, do ferro e do níquel em armazenar os elétrons do fotocatalisador seja o principal fator contribuinte para a diminuição do desempenho photocatalítico, comparando-se ao  $\text{TiO}_2$  comercial. Pensando-se apenas no recobrimento dos sítios ativos pelos metais, era de se esperar que todos os materiais dopados apresentassem uma conversão menor que a exibida pelo suporte não modificado, o que não ocorre para a amostra Ti/Ag. Portanto, propõe-se que a soma dos fatores baixa capacidade de armazenamento de elétrons e recobrimento dos sítios ativos do suporte resulta nas baixas conversões observadas para as amostras Ti/Cu, Ti/Fe e Ti/Ni.

#### 4.7.11 Efeito do protocolo de impregnação da Ag no desempenho do dióxido de titânio

Tendo em vista o melhor desempenho do catalisador contendo Ag em relação ao demais, avaliou-se o efeito do método de impregnação deste metal na performance catalítica do dióxido de titânio (Figura 38). Observou-se que o material sintetizado via impregnação úmida, sem o uso do rotaevaporador, obteve uma conversão de 84,6%, único resultado superior ao do  $\text{TiO}_2$  comercial. Para as demais amostras, não mais que 60% de nitrato foi convertido.

Figura 38: Efeito do protocolo de impregnação da Ag na performance do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais: 100 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 1 g L<sup>-1</sup> de catalisador, 0,0265 mol L<sup>-1</sup> de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

É importante ressaltar que os valores de seletividade a  $\text{N}_2$ , quando da impregnação com prata, foram inferiores ao obtido para o  $\text{TiO}_2$  comercial, havendo uma maior produção de íons nitrito para os materiais modificados. Em geral, independentemente do processo de síntese, notou-se que a adição da prata resultou num aumento na seletividade a esses íons. Uma possível explicação, é a de que a Ag pode estar diminuindo a cinética de fotorredução desses íons, levando à produção dessa espécie a níveis acima do máximo permitido pelo Ministério da Saúde durante o tempo de estudo. [13]

Em geral, observou-se que os materiais obtidos via impregnação úmida (Ti/Ag, R-Ti/Ag e INC-Ti/Ag) apresentaram uma maior atividade quando comparados àqueles que utilizaram o método da fotodeposição (FR1-Ti/Ag, FR2-Ti/Ag e FR3-Ti/Ag). Possivelmente, os métodos de síntese utilizados proporcionaram diferentes tipos de interação entre o metal e o suporte, o que pode ter contribuído para esses resultados.

Comparando-se os materiais dopados através do método de impregnação úmida, sugere-se que houve um aumento nos tamanhos dos cristalitos de Ag na ordem Ti/Ag < R-Ti/Ag < INC-Ti/Ag, o que resultou na diminuição da atividade. Takai e Kamato [146] observaram que um aumento do teor de prata na superfície do  $\text{TiO}_2$ , resultando em maiores tamanhos de cristalito, levou a uma diminuição da capacidade de armazenamento dos  $e_{bc}^-$ . Uma vez que isso ocorra, um maior número de recombinações do par  $e_{bc}^- / h_{bv}^+$  pode acontecer, levando à uma queda na conversão catalítica. Embora as observações dos autores citados estejam relacionadas ao teor de metal utilizado, o fato de o tamanho da partícula ter afetado a armazenagem desses elétrons suporta os resultados apresentados na Figura 37.

Para os catalisadores Ti/Ag e R-Ti/Ag, a principal diferença entre eles é o tempo total de síntese, em que a amostra Ti/Ag permaneceu um maior período em contato com a solução precursora dos íons  $\text{Ag}^+$ , o que poderia ter levado a uma maior dispersão dos metais (menor tamanho de cristalito). Já para a amostra INC-Ti/Ag, a temperatura de calcinação foi 50 °C superior à das demais, além de ter permanecido mais tempo na etapa de calcinação, o que pode ter contribuído para um processo de sinterização e um consequente crescimento dos cristais.

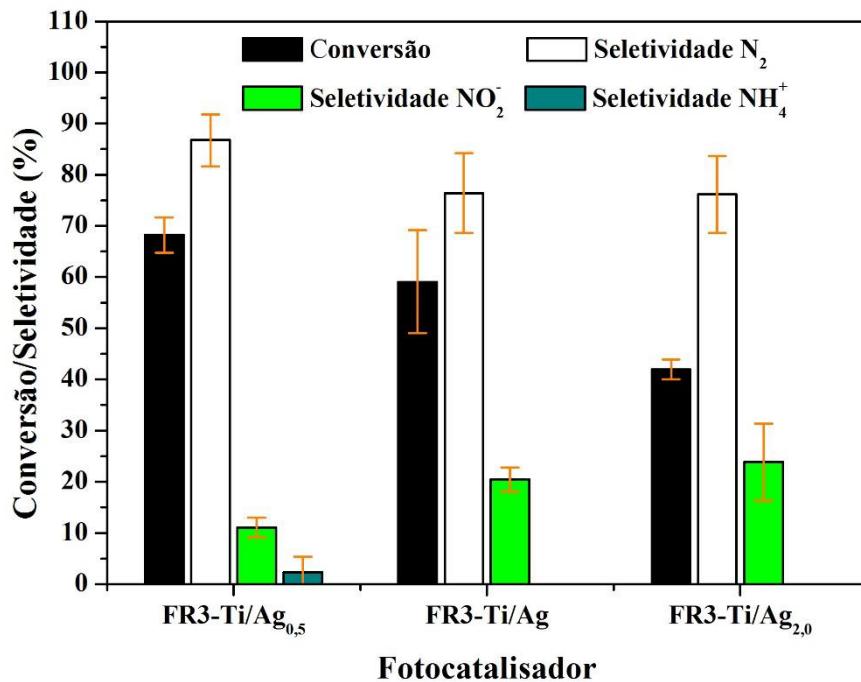
Nas amostras obtidas via fotodepósito, o catalisador FR1-Ti/Ag foi submetido à oxidação em 100 °C e à redução em 200 °C, possivelmente provocando um aumento no tamanho do cristalito, o que pode explicar seu desempenho inferior ao catalisador FR3-Ti/Ag, o qual não foi submetido a qualquer tratamento térmico. Já para a amostra FR2-Ti/Ag, submetida à calcinação em atmosfera de  $\text{N}_2$ , a atividade catalítica foi praticamente nula.

Assim, sugere-se que o tamanho de cristalito da prata seja o principal fator que regula o desempenho catalítico dos materiais. O uso de diferentes métodos de impregnação pode promover diferentes dispersões do metal, o que afeta diretamente o tamanho do cristalito, traduzindo-se nas diferentes performances apresentadas.

#### 4.7.12 Efeito do teor de Ag no desempenho do dióxido de titânio

Amostras contendo diferentes teores de prata, variando de 0,5 a 2,0% (m/m), foram sintetizadas e testadas, a fim de avaliar o efeito da quantidade desse metal na performance catalítica do dióxido de titânio. Os valores de conversão e de seletividade para esses ensaios encontram-se na Figura 39. Observou-se que, com o progressivo aumento do teor do metal na superfície do catalisador, houve uma diminuição na conversão catalítica, que passou de 68,2 para 42,0%, enquanto que a seletividade passou de 86,7 para 76,2%.

Figura 39: Efeito do teor de Ag na performance do catalisador  $\text{TiO}_2$ . Condições reacionais: 100 mg  $\text{L}^{-1}$  de nitrato, 1 g  $\text{L}^{-1}$  de catalisador, 0,0265 mol  $\text{L}^{-1}$  de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

Com essas evidências, é possível sugerir que os sítios ativos no fotocatalisador são pertencentes ao dióxido de titânio, uma vez que a adição de maiores quantidades de prata acabou por diminuir a conversão do nitrato e a seletividade a nitrogênio. Isso possivelmente está relacionado a um maior recobrimento dos centros ativos do  $\text{TiO}_2$ , [18] o que dificulta a adsorção e a consequente decomposição do ácido fórmico aos radicais  $\text{CO}_2^\cdot$  ligados à redução photocatalítica. Além disso, um maior teor do metal pode levar a maiores tamanhos de cristalito, diminuindo a capacidade da prata em armazenar os elétrons do dióxido de titânio. [146]

Quando foi utilizado 0,5% (m/m) de Ag, a conversão foi próxima à obtida para o photocatalisador comercial (69,5%), entretanto foi observada uma menor seletividade a nitrogênio, não havendo produção de íons amônio, mas gerando em média  $5,4 \text{ mg L}^{-1}$  de íons nitrito. Essa quantidade de intermediário, produzida no tempo estudado, é maior que o permitido pela legislação brasileira para águas de consumo humano, [13] devendo, pois, o photocatalisador permanecer um maior período em solução, com o objetivo de diminuir essa concentração para níveis aceitáveis. No trabalho de Doudrick et al., [18] é reportado que, com o aumento do teor de prata (maior recobrimento dos centros ativos), há um aumento na concentração de nitrito produzido, sugerindo que os sítios do P25 são os responsáveis pela redução desses íons.

#### *4.7.13 Desempenho dos catalisadores contendo $\text{TiO}_2$ em amostra real*

A fim de avaliar a aplicabilidade dos materiais à base de  $\text{TiO}_2$  em amostras reais, foram realizados ensaios comparando-se os desempenhos do dióxido de titânio comercial e da amostra sintetizada que apresentou a maior conversão, Ti/Ag. A amostra de água utilizada foi recolhida de um poço, localizado na Universidade Federal do Ceará, campus Pici, cujos valores de concentração dos íons foram determinados via cromatografia de íons e estão organizados na Tabela 8.

Tabela 8: Concentração dos ânions presentes na amostra de água de poço, utilizando-se cromatografia de íons.

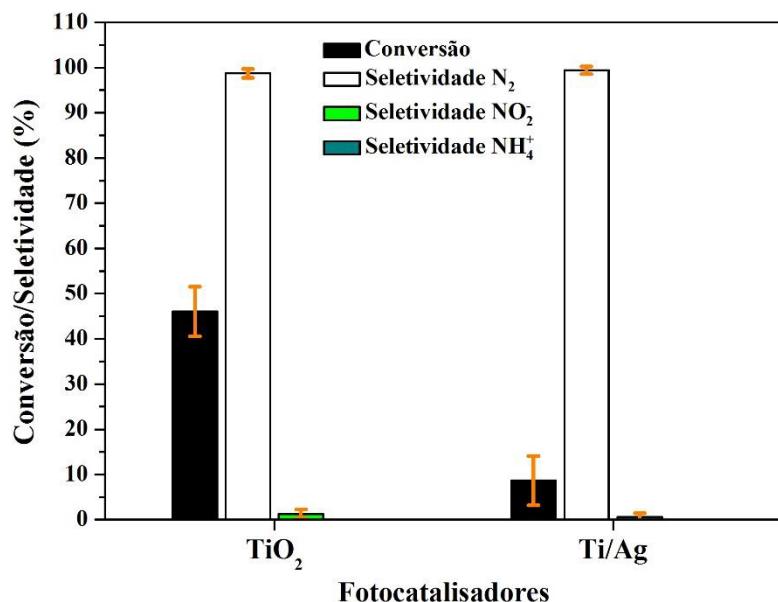
Ânion	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Fluoreto	$0,25 \pm 0,03$
Cloreto	$56,34 \pm 1,16$
Brometo	$0,50 \pm 0,04$
Nitrato	$44,28 \pm 0,71$
Sulfato	$1,72 \pm 0,03$

Fonte: elaborado pela autora, 2016.

Na Figura 40, encontram-se os valores de conversão e de seletividade para os materiais avaliados. Foi observada uma drástica diminuição nas atividades dos materiais, que eram de 0,37 e de  $0,45 \text{ mmol de } \text{NO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ h}^{-1}$  para as amostras  $\text{TiO}_2$  e Ti/Ag, respectivamente, nos ensaios utilizando-se apenas íons nitrato, e que agora, com o uso da água

de poço, foram de 0,091 e de 0,017 mmol de  $\text{NO}_3^- \text{ g}^{-1} \text{TiO}_2 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. Essa diminuição ocorreu graças ao efeito dos demais constituintes da matriz da amostra, que acabaram por envenenar os catalisadores e praticamente inibirem a ação destes.

Figura 40: Ensaios utilizando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti/Ag}$  em amostra real, recolhida de um poço localizado na Universidade Federal do Ceará, campus Pici. Condições reacionais:  $44,28 \pm 0,78 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato,  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalisador,  $0,0265 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido fórmico, lâmpada UV 25 W, 3 h de reação.



Fonte: elaborado pela autora, 2016

Como mostrado em testes anteriores, a presença dos íons fluoreto e sulfato inativavam o catalisador. Embora, estejam em baixas concentrações, eles podem interagir com a superfície do material e bloquear alguns sítios ativos, diminuindo a atividade catalítica. Além disso, em relação à amostra  $\text{Ti/Ag}$ , sugere-se que a prata e os íons presentes na água de poço reagem e formam produtos insolúveis (Tabela 9), que podem se depositar na superfície do material, resultando no baixo desempenho deste.

Tabela 9: Constantes dos produtos de solubilidade de precipitados formados com a prata.

Precipitado	K <sub>ps</sub>	Referências
AgF	solúvel	[147]
AgCl	$1,82 \times 10^{-10}$	[140]
AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$	[140]
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7,7 \times 10^{-5}$	[148]

Fonte: referências [140,147,148]

Embora tenha havido uma diminuição na conversão catalítica, ambas as amostras promoveram uma seletividade a N<sub>2</sub> de aproximadamente 100%, o que é bastante interessante para a aplicação. Dependendo da constituição da amostra a ser tratada, é possível que o uso do TiO<sub>2</sub> não modificado consiga reduzir a quantidade de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para níveis aceitáveis, uma vez que a conversão alcançada por este, neste caso foi de 46%. Assim, estudos adicionais precisam ser realizados, na tentativa de melhorar a performances dos catalisadores frente a matrizes complexas.

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar catalisadores trimetálicos de ferro, cobre e prata suportados em alumina e em sílica para aplicação na reação de fotorredução do nitrato, utilizando quitosana como agente direcionador de poros e de formato esférico. O método de síntese utilizado mostrou-se eficiente, uma vez que os teores dos metais presentes foram relativamente próximos aos valores teóricos, que os materiais apresentaram elevada área superficial e que os metais se encontram bem dispersos nos suportes. Entretanto, na aplicação desses catalisadores na reação de desnitrificação photocatalítica, os resultados mostraram uma baixa eficiência catalítica, mesmo com modificações nas condições reacionais, como pH, potência da fonte de irradiação e concentração do catalisador.

Em relação aos catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ , utilizando-se apenas o dióxido de titânio comercial, obteve-se cerca de 69,5% de conversão de nitrato, com seletividade a  $\text{N}_2$  de aproximadamente 100%. A concentração do doador de elétrons usado durante os ensaios teve grande influência no desempenho do material, bem como a adição de íons externos, em que os íons sulfato, fosfato e fluoreto praticamente inativaram o  $\text{TiO}_2$ . Além disso, apenas a adição de Ag na superfície do semicondutor causou um aumento na conversão de  $\text{NO}_3^-$ , em que o método de síntese via impregnação úmida foi o mais efetivo. Os ensaios utilizando a amostra real e o dióxido de titânio comercial mostraram uma queda na eficiência de remoção dos íons nitrato para aproximadamente 45% em 3 h, sendo que nesse período a conversão foi de 69,5% para amostra contendo apenas os íons  $\text{NO}_3^-$  e o doador de elétrons. Isso ocorre devido à complexidade da matriz utilizada, cujos íons presentes acabam influenciando nos processos de adsorção necessários à ocorrência das reações, prejudicando o desempenho do material. Uma queda pronunciada na atividade da amostra Ti/Ag, quando aplicada na remoção de nitrato em água de poço, foi observada, possivelmente devido à reação da prata com os componentes da amostra, formando produtos insolúveis na superfície do material.

## REFERÊNCIAS

- 1 Lindström, B.; Pettersson, L.J. A brief history of catalysis. **Cattech**, v. 7, n. 4, p. 130–138, 2003.
- 2 Wisniak, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. **Educación química**, v. 21, n. 1, p. 60–69, 2010.
- 3 Vedrine, J.C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 40–50, 2014.
- 4 Pirkanniemi, K.; Sillanpää, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047–1060, 2002.
- 5 Ramos, D.D. 2012. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.
- 6 Fujishima, A.; Zhang, X.; et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
- 7 Franch, C.; Rodríguez-Castellón, E.; et al. Characterization of (Sn and Cu)/Pd catalysts for the nitrate reduction in natural water. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 145–152, 2012.
- 8 Soares, O.S.G.P.; Órfão, J.J.M.; et al. Nitrate reduction in water catalysed by Pd–Cu on different supports. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p. 367–374, 2011.
- 9 Fan, X.; Jose, J.M.O.; et al. Kinetic Modeling of Nitrate Reduction Catalyzed by Pd – Cu Supported on Carbon Nanotubes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2012.
- 10 Bahri, M. Al; Calvo, L.; et al. Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 139, p. 141–148, 2013.
- 11 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.
- 12 Sowmya, A.; Meenakshi, S. Photocatalytic reduction of nitrate over Ag-TiO<sub>2</sub> in the presence of oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. e23–e30, 2015.
- 13 Ministério da Saúde Portaria N° 2914, de 12 de dezembro de 2011.
- 14 Epsztein, R.; Nir, O.; et al. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 372–378, 2015.
- 15 Hekmatzadeh, A.A.; Karimi-Jashni, A.; et al. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. **Desalination**, v. 326, p. 125–134, 2013.
- 16 Kalaruban, M.; Loganathan, P.; et al. Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin : Batch and fluidised-bed adsorption studies. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 62–70, 2016.
- 17 Kikhavani, T.; Ashrafizadeh, S.N.; et al. Nitrate Selectivity and Transport Properties of a Novel Anion Exchange Membrane in Electrodialysis. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 341–351, 2014.

- 18 Doudrick, K.; Yang, T.; et al. Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 40–47, 2013.
- 19 Hirayama, J.; Abe, R.; et al. Combinational effect of Pt/SrTiO<sub>3</sub>:Rh photocatalyst and SnPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 3, p. 721–729, 2014.
- 20 Sun, Y.; Wu, Y.; et al. Effect of pre-reduction on the performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in dehydrogenation of propane. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 397, p. 120–126, 2015.
- 21 Li, R.; Feng, C.; et al. A bench-scale denitrification wall for simulating the in-situ treatment of nitrate-contaminated groundwater. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 536–544, 2014.
- 22 Zhang, Y.; Wang, X.C.; et al. Effect of fermentation liquid from food waste as a carbon source for enhancing denitrification in wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 144, p. 689–696, 2016.
- 23 Epsztein, R.; Beliavski, M.; et al. High-rate hydrogenotrophic denitrification in a pressurized reactor. **Chemical engineering journal**, v. 286, p. In press, 2015.
- 24 Lu, H.; Chandran, K.; et al. Microbial ecology of denitrification in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 64, p. 237–254, 2014.
- 25 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.
- 26 Soares, O.S.G.P.; Órfão, J.J.M.; et al. Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC catalysts for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 78–88, 2010.
- 27 Vorlop, K.; Tacke, T. Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetall-katalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 61, n. 10, p. 836–837, 1989.
- 28 Li, L.; Xu, Z.; et al. Photocatalytic nitrate reduction over Pt-Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts with benzene as hole scavenger. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 2-3, p. 113–121, 2010.
- 29 Yang, T.; Doudrick, K.; et al. Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine. **Water research**, v. 47, n. 3, p. 1299–307, 2013.
- 30 Bems, B.; Jentoft, F.C.; et al. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, n. 2, p. 155–163, 1999.
- 31 Oka, M.; Miseki, Y.; et al. Photocatalytic reduction of nitrate ions to dinitrogen over layered perovskite BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> using water as an electron donor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 407–411, 2015.
- 32 Tawkaew, S.; Fujishiro, Y.; et al. Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 179, n. 2-3, p. 139–144, 2001.
- 33 Luiz, D.D.B.; Andersen, S.L.F.; et al. Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal-modified TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 246, p. 36–44, 2012.

- 34 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.
- 35 Gao, W.; Jin, R.; et al. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. **Catalysis Today**, v. 90, n. 3-4, p. 331–336, 2004.
- 36 Prüss, U.; Hähnlein, M.; et al. Improving the catalytic nitrate reduction. **Catalysis Today**, v. 55, n. 1-2, p. 79–90, 2000.
- 37 Barrabes, N.; Just, J.; 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, n. 1-2, p. 77–85, 2006.
- 38 Gross, S.; Vinek, H.; et al. Effect of the reducing step on the properties of Pd-Cu bimetallic catalysts used for denitrification. **Applied Catalysis A : General**, v. 294, p. 226–234, 2005.
- 39 Wada, K.; Hirata, T.; et al. Effect of supports on Pd-Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 81–87, 2012.
- 40 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.
- 41 Garron, A. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for application in water denitrification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 59, p. 57–69, 2005.
- 42 Prüss, 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.
- 43 Gao, Z.; Zhang, Y.; et al. Highly active Pd–In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 425–431, 2015.
- 44 Hörold, S.; Tacke, T.; et al. Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking water: 1. Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity. **Environmental Technology**, v. 14, n. 10, p. 931–939, 1993.
- 45 Hörold, S.; Vorlop, K.-D.; et al. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. **Catalysis Today**, v. 17, p. 21–30, 1993.
- 46 Hwang, Y.-H.; Kim, D.-G.; et al. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1513–1521, 2011.
- 47 D'Arino, M.; Pinna, F.; et al. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: The effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 3, p. 161–168, 2004.
- 48 Xu, J.; Hao, Z.; et al. Promotion effect of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on nitrate reduction using zero-valent iron. **Desalination**, v. 284, p. 9–13, 2012.
- 49 Bae, S.; Jung, J.; et al. The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO<sub>2</sub>-supported bimetallic catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 327–337, 2013.
- 50 Soares, G.P.; Pereira, M.F.R. Pd-Cu and Pt-Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 7183–7192, 2010.
- 51 Sousa, A.F. de; Braga, T.P.; et al. Synthesis of copper on iron/aluminum oxide mesoporous spheres and application on denitrification reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n.

- 518, p. 290–296, 2014.
- 52 Huang, C.P.; Wang, H.W.; et al. Nitrate reduction by metallic iron. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2257–2264, 1998.
- 53 Suo, H.; Zhang, C.; et al. A comparative study of Fe/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch synthesis catalysts using tetraethoxysilane and acidic silica sol as silica sources. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 88–95, 2012.
- 54 Das, S.K.; Majhi, S.; et al. CO-hydrogenation of syngas to fuel using silica supported Fe-Cu-K catalysts: Effects of active components. **Fuel Processing Technology**, v. 118, p. 82–89, 2014.
- 55 Chen, C.-S.; Cheng, W.-H.; et al. Study of Reverse Water Gas Shift Reaction by TPD, TPR and CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Potassium-Promoted Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 238, n. 1, p. 55–67, 2003.
- 56 Sun, Y.N.; Tao, L.; et al. Effect of sulfation on the performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in catalytic dehydrogenation of propane to propylene. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 145–151, 2014.
- 57 Cao, J.L.; Wang, Y.; et al. Mesoporous CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 1, p. 26–34, 2008.
- 58 Ranjit, K.T.; Krishnamoorthy, R.; et al. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate on ZnS. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 55–58, 1994.
- 59 Mohamed, R.M.; Baeissa, E.S. Environmental remediation of aqueous nitrate solutions by photocatalytic reduction using Pd/NaTaO<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1367–1372, 2013.
- 60 Pan, J.R.; Huang, C.; et al. Reductive catalysis of novel TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> composite under UV irradiation for nitrate removal from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 52–55, 2012.
- 61 Kominami, H.; Furusho, A.; et al. Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium (IV) oxide particles in the presence of oxalic acid. **Catalysis letters**, v. 76, n. 1, p. 31–34, 2001.
- 62 Kominami, H.; Nakaseko, T.; et al. Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in an aqueous suspension of metal-loaded titanium (IV) oxide particles. **Chemical Communications**, v. 3, n. 2, p. 2933–2935, 2005.
- 63 Hirayama, J.; Kondo, H.; et al. Highly effective photocatalytic system comprising semiconductor photocatalyst and supported bimetallic non-photocatalyst for selective reduction of nitrate to nitrogen in water. **Catalysis Communications**, v. 20, n. 3, p. 99–102, 2012.
- 64 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.
- 65 Schwarz, J. a.; Contescu, C.; et al. Methods for Preparation of Catalytic Materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477–510, 1995.
- 66 Fila, V.; Bernauer, M.; et al. Effect of addition of a second metal in Mo/ZSM-5 catalyst for methane aromatization reaction under elevated pressures. **Catalysis Today**, v. 256, n. P2, p. 269–275, 2015.
- 67 Ilinitch, O.M.; Nosova, L. V; et al. Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by

- hydrogen : investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd–Cu catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 237–249, 2000.
- 68 Cai, X.; Gao, Y.; et al. Removal of co-contaminants Cu(II) and nitrate from aqueous solution using kaolin-Fe/Ni nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 19–26, 2014.
- 69 Dal, V.; Gallo, A.; et al. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 197, p. 190–205, 2012.
- 70 Barrabés, N.; Sá, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1-2, p. 1–5, 2011.
- 71 Pintar, A.; Batista, J.; et al. Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, n. 1, p. 81–98, 1996.
- 72 Wehbe, N.; Jaafar, M.; et al. Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, n. 1-2, p. 1–8, 2009.
- 73 Bae, S.; Jung, J.; et al. The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO<sub>2</sub> -supported bimetallic catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 327–337, 2013.
- 74 Devadas, A.; Vasudevan, S.; et al. Nitrate reduction in water: influence of the addition of a second metal on the performances of the Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1412–7, 2011.
- 75 Soares, O.S.G.P.; Órfão, J.J.M.; et al. Pd–Cu and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7183–7192, 2010.
- 76 Wang, Y.; Qu, J.; et al. Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3-4 SPEC. ISS., p. 476–482, 2007.
- 77 Tsoncheva, T.; Areva, S.; et al. MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1-2, p. 118–127, 2006.
- 78 Kiatphuengporn, S.; Chareonpanich, M.; et al. Effect of unimodal and bimodal MCM-41 mesoporous silica supports on activity of Fe–Cu catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 527–533, 2014.
- 79 Bragança, L.F.F.P.G.; Ojeda, M.; et al. Bimetallic Co-Fe nanocrystals deposited on SBA-15 and HMS mesoporous silicas as catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, p. 146–153, 2012.
- 80 Braga, T.P.; Gomes, E.C.C.; et al. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 14-15, p. 860–866, 2009.
- 81 Sifontes, a. B.; Gonzalez, G.; et al. Chitosan as template for the synthesis of ceria nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 1794–1799, 2011.
- 82 Stringhini, F.M.; Foletto, E.L.; et al. Synthesis of porous zinc aluminate spinel (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by metal-chitosan complexation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 588, p. 305–309, 2014.
- 83 Dalmaschio, J.C. 2008. **Modificação Superficial De Óxidos : Proposta De Um Modelo Simples E Sua Aplicação Em Sistema Alumina-Zircônia**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos,

São Carlos, 2008.

- 84 Sobrinho, R.R. 2006. **Síntese de aluminas sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com reatividade na epoxidação catalítica de olefinas.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- 85 Oliveira, M.A. 2013. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados pelo metal alcalino potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.
- 86 Kobayashi, S.; Kaneko, S.; et al. Effect of iron oxide on isobutane dehydrogenation over Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 306–312, 2012.
- 87 Hossain, M.M.; Atanda, L.; et al. Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 308–321, 2012.
- 88 Venkov, T.; Dimitrov, M.; et al. FTIR spectroscopic study of the nature and reactivity of NO<sub>x</sub> compounds formed on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after coadsorption of NO and O<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243, n. 1, p. 8–16, 2006.
- 89 Costa, J.R. da. 2007. **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas.** Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- 90 Belian, M.F. 2004. **Nanopartículas de sílica com complexos de lantanídeos : sondas luminescentes para aplicações em imunoensaios ultra-sensíveis.** Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- 91 Moreno, E.L.; Rajagopal, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.
- 92 Fellenz, N.A.; Bengoa, J.F.; et al. Influence of the Brönsted and Lewis acid sites on the catalytic activity and selectivity of Fe/MCM-41 system. **Applied Catalysis A : General**, v. 435-436, p. 187–196, 2012.
- 93 Suo, H.; Wang, S.; et al. Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 111–123, 2012.
- 94 Andrade-Martínez, J.; Ortega-Zarzosa, G.; et al. N<sub>2</sub>O catalytic reduction over different porous SiO<sub>2</sub> materials functionalized with copper. **Powder Technology**, v. 274, p. 305–312, 2015.
- 95 Skoog, D.A.; West, D.M.; et al. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: 2010.
- 96 Gomes, E.C.C.; Sousa, A.F. de; et al. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, n. January 2012, p. 27–33, 2013.
- 97 Wang, Y.; Han, N.; et al. Redox-responsive mesoporous silica as carriers for controlled drug delivery: A comparative study based on silica and PEG gatekeepers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 72, p. 12–20, 2015.
- 98 Zhu, T.; Gao, S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 21, p. 11385–11396, 2014.

- 99 Luttrell, T.; Halpegamage, S.; et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific reports**, v. 4, p. 4043, 2014.
- 100 Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; et al. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.
- 101 Atzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 3275–3286, 2011.
- 102 Xu, M.; Gao, Y.; et al. Photocatalytic activity of bulk TiO<sub>2</sub> anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, p. 1–4, 2011.
- 103 Libanori, R.; Giraldi, T.R.; et al. Effect of TiO<sub>2</sub> surface modification in Rhodamine B photodegradation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 95–100, 2009.
- 104 Affam, A.C.; Chaudhuri, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 160–165, 2013.
- 105 Zhang, R.; Gao, L.; et al. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO<sub>2</sub> prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 405–411, 2004.
- 106 Glajar, I.C.; Moldovan, Z. Photodegradation of the indoor organic pollutants by UV irradiation using TiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 182, n. 1, p. 012039, 2009.
- 107 Gomes, A.I.; Santos, J.C.; et al. Inactivation of Bacteria E. coli and photodegradation of humic acids using natural sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 283–291, 2009.
- 108 Fan, J.; Li, Z.; et al. Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 75–82, 2014.
- 109 Aravindan, V.; Lee, Y.S.; et al. TiO<sub>2</sub> polymorphs in “rocking-chair” Li-ion batteries. **Materials Today**, v. 18, n. 6, p. 345–351, 2015.
- 110 Lewicka, Z.A.; Yu, W.W.; et al. Photochemical behavior of nanoscale TiO<sub>2</sub> and ZnO sunscreen ingredients. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 263, p. 24–33, 2013.
- 111 Tian, C.; Huang, S.; et al. Anatase TiO<sub>2</sub> white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 2, p. 609–613, 2013.
- 112 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; et al. Gases i n Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
- 113 Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. v. 1896, n. 1948, 1951.
- 114 Silva, M. do S.P. da. 2013. **Estudo sobre a aplicação da espectrofotometria derivativa na análise de nitrogênio em diversas matrizes de água.** Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- 115 Granger, J.; Sigman, D.M. Removal of nitrite with sulfamic acid for nitrate N and O isotope analysis with the denitrifier method. **Rapid communications in mass spectrometry : RCM**, v. 23, p. 3753–3762, 2009.
- 116 American Public Health Association, Water Environment Federation, et al. Standard

- Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 1999, p. 733.
- 117 Thommes, M.; Kaneko, K.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- 118 Wan, H.-J.; Wu, B.-S.; et al. Study of an iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 260, n. 1-2, p. 255–263, 2006.
- 119 Silva, A.O.S. da. 2004. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- 120 Keyvanloo, K.; Hecker, W.C.; et al. Highly active and stable supported iron Fischer – Tropsch catalysts : Effects of support properties and SiO<sub>2</sub> stabilizer on catalyst performance. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 220–231, 2014.
- 121 Juodkazyte, J.; Sebeka, B.; et al. Evaluation of electrochemically active surface area of photosensitive copper oxide nanostructures with extremely high surface roughness. **Electrochimica Acta**, v. 98, p. 109–115, 2013.
- 122 Ahmad, T.; Wani, I. a.; et al. Low temperature chemical synthesis and comparative studies of silver oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1084, p. 9–15, 2015.
- 123 Azzároff, L. V.; Buerguer, M.B. **Powder Method in X-Ray Crystalography (1958)**.pdf. McGraw-Hill Book Company, Inc, 1958.
- 124 Pinheiro, A.N. 2010. **Catalisadores Heterogêneos Aplicados a Reação de Condensação Aldólica entre Etanol e Acetona**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- 125 Sudakar, C.; Kutty, T.R.N. Structural and magnetic characteristics of cobalt ferrite-coated nano-fibrous γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, n. 2-3, p. 363–374, 2004.
- 126 Adam, F.; Andas, J.; et al. A study on the oxidation of phenol by heterogeneous iron silica catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 658–667, 2010.
- 127 Ren, H.T.; Jia, S.Y.; et al. A facile preparation of Ag<sub>2</sub>O/P25 photocatalyst for selective reduction of nitrate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 53–61, 2015.
- 128 Michorczyk, P.; Kuśtrowski, P.; et al. Influence of redox properties on the activity of iron oxide catalysts in dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 82, n. 1, p. 121–130, 2004.
- 129 Chonco, Z.H.; Ferreira, A.; et al. Comparing silver and copper as promoters in Fe-based Fischer-Tropsch catalysts using delafossite as a model compound. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 283–294, 2013.
- 130 Smit, E. de; Beale, A.M.; et al. Local and long range order in promoted iron-based Fischer–Tropsch catalysts: A combined in situ X-ray absorption spectroscopy/wide angle X-ray scattering study. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 2, p. 244–256, 2009.
- 131 Lu, R.; Mao, D.; et al. Enhanced activity of Cu–Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO hydrogenation to higher alcohols by pretreating the support with ammonia. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1–6, 2014.

- 132 Lenzi, G.G.; Fávero, C.V.B.; et al. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 241–247, 2011.
- 133 Guerrero, S.; Guzmán, I.; et al. Study of Na/Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts for the storage and reduction of NO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, n. 2, p. 282–295, 2012.
- 134 Deshmane, V.G.; Owen, S.L.; et al. Mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 408, p. 202–213, 2015.
- 135 Inturi, S.N.R.; Boningari, T.; et al. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 333–342, 2014.
- 135 Sousa, A.F. de. 2011. **Síntese e caracterização de catalisadores esféricos de cobre e ferro suportados em óxido de alumínio e avaliação das propriedades catalíticas na reação de desnitrificação**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2011.
- 137 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.
- 138 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.
- 139 Nogueira, A.R. de A. (2003). Preparo de amostras. **VIII Encontro Nacional sobre métodos de laboratório Embrapa**, 20.
- 140 Skoog, A.D.; West, D.M.; et al. **Fundamentos de Química Analítica – tradução da 8<sup>a</sup> ed. norte-americana**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- 141 Folli, A.; Pochard, I.; et al. Engineering photocatalytic Cements: Understanding TiO<sub>2</sub> surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3360–3369, 2010.
- 142 Sun, B.; Zhou, G.; et al. Spherical mesoporous TiO<sub>2</sub> fabricated by sodium dodecyl sulfate-assisted hydrothermal treatment and its photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. **Powder Technology**, v. 256, p. 118–125, 2014.
- 143 Almeida, R.M. de. 2001. **Preparação e caracterização do TiO<sub>2</sub> sulfatado por algumas técnicas físico-químicas e sua utilização como catalisador em algumas reações**. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.
- 144 Dutcher, B.; Fan, M.; et al. Use of multifunctional nanoporous TiO(OH)<sub>2</sub> for catalytic NaHCO<sub>3</sub> decomposition-eventually for Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> based CO<sub>2</sub> separation technology. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 364–374, 2011.
- 145 Lu, M.; Wang, F.; et al. FTIR spectra and thermal properties of TiO<sub>2</sub>-doped iron phosphate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1081, p. 187–192, 2015.
- 146 Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO<sub>2</sub>-silver interface. **ACS Nano**, v. 5, n. 9, p. 7369–7376, 2011.
- 147 Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química - questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- 148 Vogel, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.