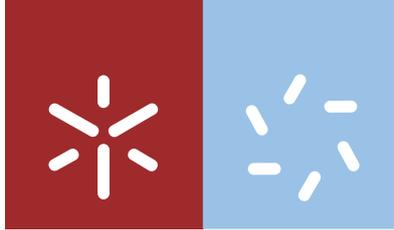


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Cátia Manuela Antunes da Silva Freitas

**Catálise mono e bimetálica: uma via  
alternativa sustentável no tratamento  
de efluentes**



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Cátia Manuela Antunes da Silva Freitas

**Catálise mono e bimetálica: uma via  
alternativa sustentável no tratamento  
de efluentes**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob a orientação do  
**Professor Doutor Manuel Fernando Pereira**  
da  
**Professora Doutora Isabel Correia Neves**  
e do  
**Professor Doutor António Maurício Fonseca**

julho de 2014

**Nome:** Cátia Manuela Antunes da Silva Freitas

**Endereço eletrónico:** [pg21297@alunos.uminho.pt](mailto:pg21297@alunos.uminho.pt)

**Título da dissertação de mestrado:** Catálise mono e bimetálica: uma via alternativa sustentável no tratamento de efluentes.

**Orientador (es):** Manuel F. Pereira (FEUP/UP), António M. Fonseca e Isabel C. Neves (DQ/UM)

**Ano de conclusão:** 2014

**Designação do Mestrado:** Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## **Agradecimentos**

Após terminado este projeto fica a necessidade de prestar um enorme agradecimento a todas as pessoas sem as quais não teria sido possível a sua concretização.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Isabel Correia Neves, Professor Doutor António Maurício Fonseca e Professor Doutor Fernando Pereira, agradeço por terem acreditado em mim e pela oportunidade que me deram para a realização deste trabalho. Quero ainda agradecer por todo o empenho, disponibilidade, apoio, conhecimentos, simpatia, otimismo e espírito de incentivo que sempre me prestaram e transmitiram ao longo de todo o trabalho.

À Doutora Salomé Soares pela disponibilidade e ajuda prestada durante a realização dos ensaios de redução catalítica, bem como pela simpatia, atenção, paciência, incentivo e partilha de informações e conhecimentos.

Ao Centro de Química/Departamento de Química da Universidade do Minho e ao Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto agradeço pelo espaço e por me terem facultado os materiais necessários à realização do trabalho.

A todos aqueles que tive o prazer de conhecer durante a realização deste projeto. Um especial obrigado a todos os trabalhadores do Laboratório de Catálise e Matérias, pela maneira que me receberam e ajudaram durante a minha estadia na Faculdade de Engenharia e pelo bom ambiente no trabalho.

Aos meus companheiros durante esta jornada – Carla, Joana, Nelson e Carlos- e às meninas –Alexandra e Ana- pelo apoio, companhia, incentivo, espírito de entreajuda, boa disposição e pelos bons momentos que passamos durante todos estes meses.

À minha família e amigos por estarem sempre presentes quer nos bons quer nos maus momentos, que se mostraram sempre disponíveis, pelo apoio, incentivo e carinho que sempre me transmitiram e prestaram ao longo de todo o meu percurso académico!



## Resumo

A crescente concentração de produtos químicos nas águas e os padrões cada vez mais rigorosos no controlo da qualidade para água potável gera, a necessidade urgente de desenvolver novas tecnologias e melhorar os processos de tratamento de água. Uma grande variedade de tecnologias aplicadas ao tratamento de água, tais como processos físico-químicos, métodos biológicos e catalíticos são usados na remoção de poluentes nos quais se incluem os nitratos e os bromatos.

A redução catalítica tem sido indicada como um dos métodos mais promissores na remoção de nitratos e bromatos em águas. O mecanismo é descrito como reações consecutivas e paralelas onde os iões contaminantes são reduzidos com o auxílio de catalisadores metálicos na presença de hidrogénio.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores heterogéneos mono e bimetálicos com propriedades que promovam a redução catalítica de iões nitrato e iões bromato em água. Os catalisadores metálicos foram preparados através da imobilização dos metais: Pd, Cu, Th e Rh em zeólitos NaY e ZSM5 por dois métodos distintos, a permuta iónica e a impregnação incipiente. Os catalisadores heterogéneos foram caracterizados por diversas técnicas analíticas tais como: microscopia eletrónica de varrimento acoplado com EDX, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, isotérmicas de adsorção N<sub>2</sub> e redução de temperatura programada. Foram também efetuados estudos de atividade catalítica na redução de nitratos e bromatos em águas.

A caracterização morfológica e estrutural dos catalisadores monometálicos e bimetálicos mostraram que a inserção de iões metálicos não alterou significativamente a integridade da estrutura cristalina dos zeólitos. Os estudos catalíticos evidenciam que os catalisadores Cu/PdZSM5 e Cu/PdNaY preparados por impregnação incipiente são os mais promissores na redução de nitratos, uma vez que apresentam maior atividade e seletividade. Em relação à redução dos bromatos foi possível concluir que os catalisadores preparados por permuta iónica exibem melhores resultados do que os preparados por impregnação incipiente. Os resultados permitem ainda concluir que os catalisadores bimetálicos com Pd são os que apresentam melhor atividade e seletividade neste tipo de reação.



## **Abstract**

The increasing concentration of chemicals in the water and the increasingly rigorous standards on quality control for drinking water raises the urgent need to develop new technologies and improve the processes of water treatment. A wide variety of technologies in water treatment, such as physical and chemical processes, catalysts and biological methods are used for the removal of pollutants which include nitrates and bromates.

The catalytic reduction has been indicated as the most promising methods for the removal of bromate and nitrate in water. The mechanism is described as consecutive and parallel reactions in which the contaminant ions are reduced with the aid of metal catalysts in the presence of hydrogen.

In this context, this work aims to develop mono- and bimetallic heterogeneous catalysts with properties that promote catalytic reduction of nitrate ions and bromate ions in water. The metal catalysts were prepared by introduction of metals: Pd, Cu, Th and Rh in NaY and ZSM5 zeolites by two different methods, ion-exchange and impregnation by incipient wetness. The heterogeneous catalysts were characterized by different analytical techniques such as: scanning electron microscopy coupled with EDX (SEM-EDX), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption isotherms and reduced programmed temperature (TPR). The studies of the catalytic activity of the catalysts were carried out in the reduction of nitrate and bromate in water.

The morphological and structural characterization of monometallic and bimetallic catalysts showed that the insertion of metal ions did not modify the integrity of the zeolite structures. Catalytic studies show that the catalysts Cu/PdZSM5 and Cu/PdNaY prepared by impregnation are the most promising in reducing nitrates, since they show higher activity and selectivity. Regarding the reduction of bromate was possible to conclude that the catalysts prepared by ion exchange exhibited better results than those prepared by impregnation. The results allow concluding that even with Pd bimetallic catalysts are those with better activity and selectivity in this type of reaction.



# Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de abreviaturas.....	xiii
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xix
Capítulo 1: Introdução.....	1
1.1 Água - Aspectos gerais.....	3
1.2 Nitratos em água.....	4
1.3 Bromatos em água.....	5
1.4 Catalisadores.....	6
1.5 Zeólitos.....	6
1.5.1 Zeólito Y – Estrutura FAU.....	8
1.5.2 Zeólito ZSM5- Estrutura MFI.....	10
1.5.3 Zeólitos como catalisadores.....	10
1.6 Preparação de catalisadores heterogêneos.....	11
1.6.1 Permuta Iônica.....	12
1.6.2 Impregnação.....	12
1.7 Redução catalítica de nitratos.....	13
1.8 Redução catalítica de bromatos.....	17
1.9 Objetivo.....	19
1.10 Estrutura da Tese.....	19
Capítulo 2: Parte Experimental.....	21
2.1 Materiais e Reagentes.....	23
2.2 Preparação de catalisadores por troca iônica.....	24
2.2.1 Preparação de catalisadores monometálicos.....	24

2.2.1	Preparação de catalisadores bimetálicos.....	25
2.3	Preparação de catalisadores por impregnação incipiente.....	26
2.4	Redução catalítica .....	27
2.4.1	Redução catalítica de nitratos .....	28
2.4.2	Redução catalítica de bromatos .....	28
2.5	Determinação do $pH_{PZC}$ dos zeólitos .....	29
2.6	Lixiviação... ..	29
2.7	Técnicas de Caracterização.....	29
2.7.1	Espectroscopia de Infravermelho .....	30
2.7.1.1	Condições experimentais .....	31
2.7.2	Difração de raio- X.....	31
2.7.2.1	Condições experimentais .....	33
2.7.3	Microscopia eletrônica de varrimento .....	33
2.7.3.1	Condições experimentais .....	35
2.7.4	Isotérmicas de adsorção $N_2$ - Análise BET .....	35
2.7.4.1	Condições experimentais .....	36
2.7.5	Redução a Temperatura Programada .....	36
2.7.5.1	Condições experimentais .....	37
2.7.6	Espectroscopia de Emissão Atômica (AES).....	37
2.7.7	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	39
2.7.8	Cromatografia Iônica .....	40
	Capítulo 3: Caracterização dos Materiais.....	43
3.1	Análise por adsorção de $N_2$ (áreas BET) .....	45
3.2	Análise por redução a temperatura programada (TPR).....	46
3.3	Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) .....	47
3.4	Análise por difração de raios-X (XRD).....	50
3.5	Análise por microscopia de varrimento (SEM).....	52
3.6	Determinação do $pH_{pzc}$ dos zeólitos de partida .....	55
	Capítulo 4: Redução Catalítica de Nitratos.....	57
4.1	Redução catalítica de Nitratos .....	59

4.1.1 Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores monometálicos.....	61
4.1.2. Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica.....	62
4.1.3 Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação.....	65
4.1.4 Comparação dos catalisadores na redução catalítica de nitratos .....	66
4.2 Lixiviação.....	70
Capítulo 5: Redução Catalítica de Bromatos .....	71
5.1 Redução catalítica de bromatos .....	73
5.1.1.1 Efeito da concentração do segundo metal nos catalisadores bimetálicos com NaY na redução catalítica de bromatos. ....	76
5.1.1.2 Efeito do tamanho das partículas do zeólito nos catalisadores bimetálicos com NaY na redução catalítica de bromatos. ....	77
5.1.2 Redução catalítica de bromatos na presença dos catalisadores mono e bimetálicos com os metais Th e Rh. ....	78
5.1.3 Redução catalítica de bromatos na presença dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação.....	80
5.2 Lixiviação.....	81
Capítulo 6: Conclusões e Perspetivas Futuras.....	83
Capítulo 7: Referências Bibliográficas.....	87



## **Lista de abreviaturas**

**AAS-** Espectroscopia de absorção atômica

**AES-** Espectroscopia de emissão atômica

**BET-** Brunauer, Emmett e Teller

**EPA-** Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

**FAU-** Código de 3 letras da *International Zeolite Association* para a estrutura cristalina do tipo faujasite

**FTIR-** Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

**HPLC-** Cromatografia líquida de alta eficiência

**IARC-** Agência Internacional para Pesquisa sobre o Cancro

**IUPAC-** União Internacional de Química Pura e Aplicada

**IZA-** Associação Internacional dos Zeólitos (*International Zeolite Association*)

**MFI-** Código de 3 letras da *International Zeolite Association* para a estrutura cristalina do tipo Mobil Five

**OMS-** Organização Mundial da Saúde

**pH<sub>pzc</sub>**- pH no ponto de carga zero

**SBS's-** Secondary Building Units

**SEM/EDX-** Microscopia eletrônica de varrimento acoplada com detetores de energia dispersiva

**TPR-** Redução de temperatura programada

**UV-Vis-** Espectroscopia de ultravioleta-visível

**VOCs-** Compostos orgânicos voláteis

**XRD-** Difração de raios- X



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Arranjo tridimensional dos tetraedros $TO_4$ (T = Al ou Si) na estrutura cristalina dos zeólitos .....	7
<b>Figura 1.2</b> Estrutura porosa FAU com representação da supercavidade, cavidade sodalite, dos duplos prismas hexagonais assim como os locais preferenciais de permuta em cada cavidade.....	9
<b>Figura 1.3:</b> Estrutura e sistemas microporosos do zeólito ZSM5 .....	10
<b>Figura 1.4:</b> Esquema da redução do nitrato.....	13
<b>Figura 1.5:</b> Mecanismo de reação para redução de nitrato.....	14
<b>Figura 2.1:</b> Representação gráfica do gradiente de temperatura em função do tempo durante as calcinações. A rampa inicial corresponde a um aquecimento com velocidade de 5 °C/min até se atingir a temperatura de 500 °C; mantém-se esse patamar durante 4 h e segue-se um arrefecimento lento até à temperatura ambiente .....	25
<b>Figura 2.2:</b> Esquema das interações resultantes da interação do feixe de elétrões com a superfície da amostra. ....	34
<b>Figura 2.3:</b> Arranjo básico das medições utilizadas em espectroscopia de emissão atômica. ....	38
<b>Figura 2.4:</b> Esquema de um equipamento de HPLC. 1-reservatório do solvente; 2-linha de transferência; 3-bomba de alta pressão; 4-dispositivo de injeção da amostra; 5-coluna; 6- detetor; 7- sistema de aquisição de dados.....	39
<b>Figura 3.1:</b> Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos-ZSM5, preparados por troca iónica. ....	46
<b>Figura 3.2:</b> Perfis de TPR catalisadores mono e bimetalicos baseados em NaY, preparados por troca iónica.....	47
<b>Figura 3.3:</b> Espetros de FTIR dos catalisadores monometálicos e bimetalicos preparados por troca iónica no ZSM5. ....	48
<b>Figura 3.4:</b> Espetros de FTIR dos catalisadores mono e bimetalicos preparados por troca iónica no NaY.....	48

<b>Figura 3.5:</b> Espectros de FTIR de todos os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente suportados no ZSM5 e NaY.....	49
<b>Figura 3.6:</b> Difractogramas de raios-X de ZSM5, PdZSM5, Pd/CuZSM5 e Cu/PdZSM5 <sub>IMP</sub> .....	50
<b>Figura 3.7:</b> Difractogramas de raios-X de NaY, Th/Cu NaY e Cu/Pd NaY <sub>IMP</sub> .....	50
<b>Figura 3.8:</b> Micrografias de SEM de a) NaY; b) ZSM5, com a mesma resolução. ....	52
<b>Figura 3.9:</b> Micrografias de SEM de a) Pd/Cu ZSM5; b) Cu/Pd ZSM5; c) Cu/Pd ZSM5 <sub>IMP</sub> ; d) Th/Cu NaY; e) Cu/Pd NaY <sub>IMP</sub> com diferentes resoluções. ....	53
<b>Figura 3.10:</b> Espectro de EDX de Cu/PdZSM5 preparado por troca iónica.....	54
<b>Figura 4.1:</b> Esquema da redução catalítica de nitratos.....	59
<b>Figura 4.2:</b> Concentrações adimensionais de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em função do tempo de reação a) catalisadores monometálicos preparados por troca iónica em ZSM5; b) catalisadores monometálicos preparados por troca iónica em NaY. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,1 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min.....	61
<b>Figura 4.3:</b> Concentrações adimensionais de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em função do tempo de reação a) catalisadores bimetálicos preparados por troca iónica em ZSM5; b) catalisadores bimetálicos preparados por troca iónica em NaY. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,5 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min.....	63
<b>Figura 4.4:</b> Concentrações adimensionais de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em função do tempo de reação para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação no ZSM5 e no NaY. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,5 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min.....	65
<b>Figura 4.5:</b> Concentrações adimensionais de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> em função do tempo de reação para os catalisadores bimetálicos Cu/Pd preparados por impregnação em ZSM5 e NaY e o catalisador Pd/Cu preparado por troca iónica. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,5 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min.....	66
<b>Figura 4.6:</b> Concentrações de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> em função do tempo de reação a) catalisadores suportados em ZSM5; b) catalisadores suportados em NaY. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,5 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min. ....	67
<b>Figura 4.7:</b> Concentrações adimensionais de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em função do tempo de reação a) catalisadores suportados em ZSM5; b) catalisadores suportados em NaY. (C <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> <sub>i</sub> = 100 mg/L, catalisador = 0,1 g/L, pH = 5,5, Q <sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min, Q <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 50 Ncm <sup>3</sup> /min.....	68

<b>Figura 5.1:</b> Concentrações adimensionais de $\text{BrO}_3^-$ em função do tempo de reação para $\text{H}_2$ para os zeólitos de partida e para os catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iônica no: a) ZSM5 e no b) NaY ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ). .....	75
<b>Figura 5.2:</b> Concentrações adimensionais de $\text{BrO}_3^-$ em função do tempo de reação para catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica no NaY com diferentes concentrações do segundo metal ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ). .....	77
<b>Figura 5.3:</b> Concentrações adimensionais de $\text{BrO}_3^-$ em função do tempo de reação para catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica em nanoY com diferentes concentrações do segundo metal ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ). .....	78
<b>Figura 5.4:</b> Concentrações adimensionais de $\text{BrO}_3^-$ em função do tempo de reação para os catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iônica no a) ZSM5 e b) NaY; preparados por troca iônica ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ). .....	79
<b>Figura 5.5:</b> Concentrações adimensionais de $\text{BrO}_3^-$ em função do tempo de reação para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente no NaY e ZSM5. ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L, $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ). .....	80



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Características dos metais usados na preparação dos catalisadores .....	24
<b>Tabela 2.2:</b> Catalisadores monometálicos preparados por troca iónica a partir dos zeólitos ZSM5 e NaY .....	25
<b>Tabela 2.3:</b> Catalisadores bimetálicos preparados por permuta iónica a partir dos zeólitos ZSM5 e NaY .....	26
<b>Tabela 2.4:</b> Catalisadores bimetálicos preparados por impregnação a partir dos zeólitos NaY e ZSM5.....	27
<b>Tabela 3.1:</b> Área BET das amostras estudadas.....	45
<b>Tabela 3.2</b> Cristalinidade relativa determinada por XRD para os zeólitos de partida e os catalisadores.....	51
<b>Tabela 3.3:</b> Composição mássica (wt%) de catalisadores bimetálicos obtidos por EDX. .....	55
<b>Tabela 4.1:</b> Catalisadores mono e bimetálicos estudados na redução de bromatos a brometos. ....	60
<b>Tabela 4.2:</b> Conversão de $\text{NO}_3^-$ e seletividades de $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$ e $\text{N}_2$ após 4 h de reação. .....	69
<b>Tabela 4.3:</b> Percentagens de metal lixiviados após cada reação .....	70



# Capítulo 1

Introdução



## Capítulo 1: Introdução

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica dos conceitos mais relevantes para a compreensão do presente trabalho.

Como já mencionado, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores mono e bimetálicos na redução de nitratos e bromatos em águas. Será neste capítulo discutida a contaminação de águas com bromatos e nitratos, assim como os conceitos da catálise heterogénea e o seu uso como medida de diminuição destes contaminantes visando o melhoramento da qualidade da água. Por fim serão abordados os materiais utilizados para a preparação de catalisadores a usar nas reações catalíticas, nomeadamente zeólitos modificados com iões metálicos.

### 1.1 Água - Aspetos gerais

A água é a substância mais amplamente distribuída no nosso planeta, ainda que em quantidades diferentes, está disponível em todos os lugares e desempenha um papel vital tanto no ambiente como na vida humana [1]. Apesar da hidrosfera terrestre conter aproximadamente 1386 milhões de quilómetros cúbicos de água, a quantidade de água doce é apenas de 2,5 % sendo que 68,7 % está na forma de gelo e neve permanente, 30,1 % são águas doces subterrâneas e unicamente 0,26 % está concentrada em lagos, represas e sistemas fluviais [1, 2]. Para além destes valores a crescente explosão demográfica e industrial sentida nas últimas décadas tem provocado uma maior contaminação de águas superficiais e subterrâneas, contribuindo, assim, para a redução da qualidade dos escassos recursos de água doce. A relevância dos recursos hídricos determina a necessidade de uma gestão rigorosa e a adoção de medidas específicas de prevenção, proteção, recuperação e valorização do seu estado. Uma eficiente gestão dos recursos hídricos implica necessariamente a definição de uma adequada política de planeamento e aprovação dos procedimentos que garantam a gestão sustentável e integrada de todas as suas valências.

A água, utilizada para finalidades muito diferentes ao longo dos tempos, principalmente após a expansão urbana e industrial, nem sempre foi usada de forma adequada, havendo muitos desperdícios e subaproveitamentos deste recurso que deterioraram a sua qualidade, levando ao aparecimento de problemas de saúde pública [3, 4].

## Capítulo 1: Introdução

Processos de purificação concebidos para produzir água potável a partir de várias fontes de água geralmente combinam uma série de passos físicos e químicos para eliminação da fração sólida, bactérias e reduzir o nível de poluentes químicos [3]. Os tipos de tratamento que são regularmente utilizados para melhorar a qualidade da água, remover os microrganismos e reduzir o nível de substâncias tóxicas, enquadram-se nas seguintes categorias: processos de coagulação, precipitação química, processos membranares (osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração), adsorção com carvão ativado, desinfestação (ozonização, cloração, radiação UV), troca iónica, filtração, arejamento e tratamentos biológicos [4-6].

### 1.2 Nitratos em água

Nitratos e nitritos são iões que fazem parte do ciclo natural do nitrogénio. O ião nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é a forma estável de nitrogénio combinado com o oxigénio. É um anião estável, altamente solúvel e com baixo potencial de co-precipitação ou adsorção [7].

Os nitratos ocorrem naturalmente nas plantas, para as quais é um nutriente essencial. As principais fontes desses compostos são por meios naturais (*nitrogenase*) e por meios antropogénicos - os fertilizantes, excreções de animais, efluentes industriais [8], efluentes domésticos e emissões induzidas pelos motores de combustão [6]. Este composto também pode ser potencialmente prejudicial uma vez que pode ser transformado no ião nitrito no corpo humano provocando síndrome do bebé azul, cancro, hipertensão e também causa a eutrofização dos rios e lagos [9-12].

Dentro das técnicas mais promissoras para a remoção dos nitratos em águas encontram-se os métodos físico-químicos (troca iónica, osmose e eletrodialise reversa), biológicos e catalíticos. A principal desvantagem de tratamentos físico-químicos é o facto de o nitrato não ser convertido em compostos inofensivos, fazendo com que tenha de ser tratado ou eliminado mais tarde [13, 14]. Os processos de desnitrificação biológica são bastante úteis, no entanto são processos complexos e geram subprodutos indesejáveis, compostos orgânicos residuais, possível contaminação bacteriana e possível aumento da análise do cloro na água purificada [9].

O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde

## Capítulo 1: Introdução

humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água, define como valores paramétricos 50 mg/L para o nitrato e 0,5 mg/L para nitrito e para o amônio.

### 1.3 Bromatos em água

O bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ) é um anião inorgânico, estável e solúvel em água com volatilidade muito reduzida.

O bromato não é naturalmente encontrado na água, mas pode ocorrer como resultado da poluição de origem industrial ou como consequência de sua presença em solo contaminado [6,15]. Contudo a principal fonte deste poluente deve-se a procedimentos de tratamento de purificação de água. Processos de ozonização ou coloração de águas são os principais processos de tratamento de águas onde se verifica a formação de bromatos após o tratamento [16-18]. Pelo facto do processo de ozonização ser cada vez mais usado para o tratamento de poluentes emergentes, especialmente resíduos farmacêuticos e pesticidas, prevê-se que o problema de contaminação por bromatos se torne cada vez mais relevante sendo por conseguinte, uma tarefa importante desenvolver processos eficazes de remoção de bromatos da água [19].

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) regularam estritamente os níveis de bromato na água potável desde que a Agência Internacional para Pesquisa sobre o Cancro (IARC) classificou o bromato como uma substância possivelmente cancerígena para seres humanos [6, 20]. O Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, define como valor paramétrico para o bromato de 10  $\mu\text{g/L}$ .

Diversos procedimentos de tratamento para a remoção de bromatos ou para evitar a sua produção têm sido desenvolvidos, por exemplo, métodos biológicos [21-23], fotocatalíticos [24, 25], eletroquímicos [26], troca iónica, adsorção e redução com o par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  [27, 28]. No entanto o desenvolvimento de tecnologias alternativas é justificado uma vez que os métodos referidos apresentam limitações devido aos altos custos de implementação e à necessidade de um tratamento adicional visto que estes concentram contaminantes dentro de fluxos de resíduos secundários [29, 30].

## Capítulo 1: Introdução

### 1.4 Catalisadores

Catálise é um fenómeno pelo qual uma pequena quantidade de um catalisador aumenta a velocidade de uma reação química sem este ser consumido por ela. A introdução de um catalisador no sistema reacional proporciona um percurso energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente numa diminuição da energia de ativação e aumento da velocidade da reação, sendo por isso de bastante importância a escolha do catalisador adequado para cada tipo de reação. Um catalisador deverá apresentar alta atividade, resistência a envenenamento, estabilidade mecânica, química e física, seletividade e regenerabilidade [31, 32].

A catálise pode ser dividida em três processos distintos [33] :

- catálise homogénea corresponde ao processo que acontece quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase;
- catálise heterogénea corresponde ao processo quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases diferentes;
- catálise enzimática que corresponde a um processo onde o catalisador é uma enzima.

Para além das diferenças de fases entre catalisador e reagentes, catálise homogénea e catálise heterogénea diferem em outros aspetos químicos. Na catálise homogénea o catalisador requer compostos relativamente volumosos e a sua reutilização muitas vezes acarreta problemas [34]. Na catálise heterogénea, os catalisadores estão suportados em materiais que não são solúveis no meio reacional, sendo possível a sua reutilização sem grandes custos e também a utilização dos mesmos por vários ciclos, ou seja, podem ser reutilizados [33]. Vários metais nobres (Ru, Pt, Rh, Ir e Pd) e alguns óxidos metálicos (Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi, e Zn) têm sido tradicionalmente utilizados como catalisadores heterogéneos [32].

### 1.5 Zeólitos

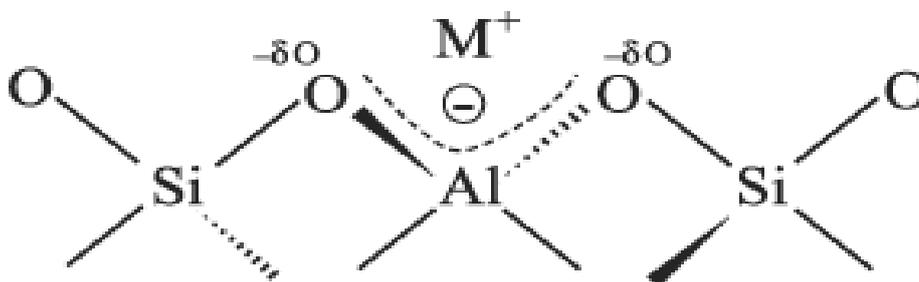
A história dos zeólitos começa em 1756 quando o mineralogista sueco *Crönstedt* descobriu o primeiro zeólito mineral, a estilbite. Ele reconheceu os zeólitos como uma nova classe de minerais que consiste em aluminossilicatos hidratados alcalinos e alcalino-terrosos [35]. Esta nova família de minerais foi chamada de zeólitos que deriva das palavras gregas *zeo* e *lithos*, pois são minerais que expõem água quando aquecidos.

## Capítulo 1: Introdução

Entre 1949 e 1954, a *Union Carbide* produziu os primeiros zeólitos totalmente sintéticos com interesse comercial – os zeólitos A, X e Y. Estes zeólitos encontraram rapidamente utilização comercial na purificação do ar, separação e secagem de gases refrigerantes e gás natural, catalisadores em diversas reações e permutadores de iões [36, 37].

Podem ser obtidos zeólitos estruturalmente diferentes ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, tais como, temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contra-íões catiónicos. Por exemplo, o tipo de catião presente pode influenciar a estrutura a ser formada. Assim, catiões sódio facilitam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto a presença de grandes catiões orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais [38]. Desde 1756 foram identificados cerca de 50 zeólitos naturais e 200 sintéticos.

Estes materiais são aluminossilicatos cristalinos com estrutura baseados num arranjo tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) ligados por átomos de oxigénio. Os átomos de  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  estão inseridos em tetraedros com quatro átomos de oxigénio dando origem a  $SiO_4$  e  $AlO_4^-$  [37-39] (Figura 1). A maioria dos zeólitos pode ser classificada através do tamanho do anel que define o poro. Zeólitos de poros pequenos com aberturas de 8 átomos T, zeólitos de poros intermédios com aberturas de 10 átomos T e zeólitos de poros largos com aberturas com 12 átomos T [36, 40]. Recentemente foram sintetizados zeólitos com aberturas de poros com mais de 12 átomos T.



**Figura 1. 1:** Arranjo tridimensional dos tetraedros  $TO_4$  ( $T = Al$  ou  $Si$ ) na estrutura cristalina dos zeólitos [38].

A introdução de alumínio na rede cristalina dos zeólitos sintetizados origina um défice de carga que pode ser compensada pela introdução de catiões metálicos, como

## Capítulo 1: Introdução

por exemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ou até por iões  $\text{H}^+$ . Estes catiões atribuem aos zeólitos a capacidade de permuta iónica em solução aquosa, uma vez que não se ligam covalentemente à estrutura permitindo a troca de posições com facilidade com catiões de outras espécies [39-42].

A formula geral da estrutura porosa é do tipo  $\text{Mx/n} [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  é a valência do catião  $\text{M}$ ,  $w$  é o número de moléculas de água por célula unitária  $x$  e  $y$  são o número total de átomos tetraédricos por célula unitária e a razão  $x/y$  a razão atómica  $\text{Si} / \text{Al}$  que geralmente, varia de 1 a 5 ou de 10 a 100 para os zeólitos com elevado teor de sílica [36, 43, 44]. Zeólitos com baixa razão  $\text{Si}/\text{Al}$  são bastante utilizados para fins de adsorção e de separação, devido à sua composição estar no limite de saturação em alumínio com razão molar aproximadamente 1, originado maior capacidade de troca iónica. Os zeólitos com razões  $\text{Si}/\text{Al}$  entre 10 a 100 ou superior possuem uma superfície mais homogénea e maior seletividade organofílica-hidrofóbica [43].

Para designar as estruturas zeolíticas usam-se códigos de três letras maiúsculas definidas pela *International Zeolite Association (IZA)*, reconhecida pela *IUPAC*, de acordo com a multiplicidade de arranjos cristalinos formados a partir dos tetraedros. Os zeólitos estudados no âmbito desta tese foram o  $\text{NaY}$  (estrutura FAU) e o ZSM5 (estrutura MFI).

### 1.5.1. Zeólito Y – Estrutura FAU

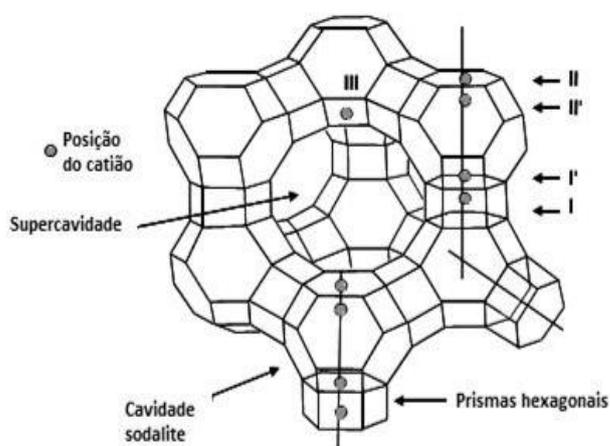
O zeólito Y pertence à família da estrutura *faujasite* (FAU). Esta família possui dois análogos sintéticos, zeólito X e o zeólito Y, que diferem na razão  $\text{Si}/\text{Al}$ . Enquanto o zeólito X apresenta uma relação  $\text{Si}/\text{Al}$  entre 1 e 1,5, o zeólito Y caracteriza-se por apresentar uma maior proporção de sílica apresentando razão  $\text{Si}/\text{Al}$  acima dos 2,0 [38].

Este zeólito caracteriza-se por apresentar 192 unidades tetraédricas e quatro aberturas na supercavidade central com uma dimensão do anel de 12 átomos T, sendo por isso considerado um zeólito de poros largos. A sua fórmula química geral é traduzida por  $\left| (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_{29} (\text{H}_2\text{O})_{240} \right| [\text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384}]$  [36, 45].

## Capítulo 1: Introdução

Na estrutura distinguem-se duas SBS's (*Secondary Building Units*), a cavidade sodalita (ou cavidade  $\beta$ ) e os duplos prismas hexagonais. A Figura 2 apresenta a estrutura da faujasite e os seus sistemas microporosos. O arranjo das unidades sodalitas leva à formação da supercavidade, cujo diâmetro interno é de 12,5 Å. Entre as células unitárias cria-se um sistema tridimensional de canais. A comunicação é feita por meio de anéis de 12 átomos de oxigénio, com diâmetro de 7,5 Å.

A combinação da supercavidade com as unidades sodalitas, cujo diâmetro interno é de 6,5 Å e os anéis de 6 membros cria uma estrutura de canais secundários com um poro de cerca de 3 Å. A grande largura de poro de 12 átomos T e o sistema tridimensional gerado pelos canais torna esta estrutura ideal para limitar o acesso de moléculas orgânicas e inorgânicas ao canal principal. [81, 82] Os catiões introduzidos na faujasite a fim de compensar a carga negativa da rede estão localizados em posições discretas nos prismas hexagonais (sítio I), nas cavidades sodalitas (sítios I' e II') e nas supercavidades (sítios II e III). Esta localização depende do tipo e quantidade do catião e do seu estado de hidratação [41, 46].

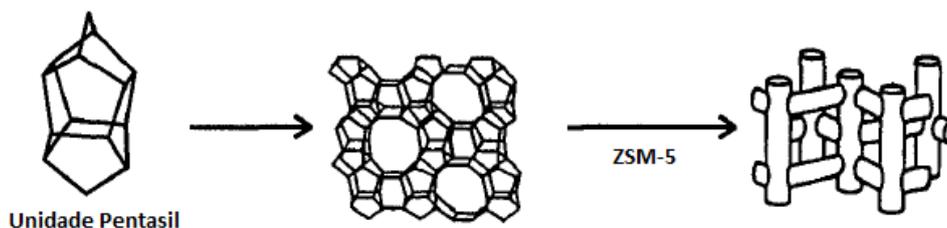


**Figura 1. 2** Estrutura porosa FAU com representação da supercavidade, cavidade sodalite, dos duplos prismas hexagonais assim como os locais preferenciais de permuta em cada cavidade [46]

A combinação de um grande volume de vazio (50%) com o sistema tridimensional I dos canais e largura de poro de 12 átomos T permite que este material seja termicamente estável para diversas aplicações catalíticas [45].

### 1.5.2. Zeólito ZSM5- Estrutura MFI

Esta classe de zeólito caracteriza-se por ter uma alta razão de sílica [36]. O ZSM5 é um silicato de alumínio pertencente a família dos zeólitos pentasil e que comporta várias unidades ligadas entre si por pontes de hidrogénio. A Figura 1.3 apresenta a estrutura do zeólito e os seus sistemas microporosos.



**Figura 1.3:** Estrutura e sistemas microporosos do zeólito ZSM5 [Adaptado de 48].

A unidade pentasil é constituída por 8 anéis de 5 membros [47]. A estrutura deste zeólito é conhecida como MFI (*Mobil Five*) e apresenta um sistema ortorrômbico pertencente ao grupo Pnma com  $a = 20,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,7 \text{ \AA}$  e  $c = 13,1 \text{ \AA}$ . É considerado um zeólito de poros intermédios uma vez que tem uma dimensão do anel de 10 átomos T e o tamanho de poro estimado é de  $4,5\text{-}6,0 \text{ \AA}$  [36, 44].

A sua fórmula química geral é traduzida por  $[Na_n^+ (H_2O)_{16}] [Al_n Si_{96-n} O_{192}]$  [45]. Devido às aberturas dos poros ser de 10 átomos T em vez de 12, a seletividade para catálise é ligeiramente diferente da estrutura FAU. As principais propriedades catalíticas deste zeólito estão relacionadas à sua estrutura característica. Com um tamanho de canal intermediário com anéis de 10 átomos T, ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas [35], sendo um zeólito mais interessante para aplicações catalíticas [48].

### 1.5.3. Zeólitos como catalisadores

Os zeólitos começaram a ser aplicados em processos industriais de separação e purificação de gases como adsorventes e peneiros moleculares, atualmente é mais alargado estendendo-se ao seu uso como catalisadores heterogéneos, nos detergentes e na troca iónica [44]. Na literatura, há processos com aplicação dos vários tipos de

## Capítulo 1: Introdução

zeólito em diversas áreas tecnológicas e ambientais que incluem a catálise heterogénea [49], a degradação catalítica de polímeros [50], imagiologia de ressonância magnética [51], materiais antibacterianos [52], sensores [53] e sistemas de distribuição de fármacos (DDS) [43, 54, 55]. No âmbito ambiental, os zeólitos são bastante aplicados no controlo de poluentes, tratamento de efluentes, controlo da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), aperfeiçoamento de processos industriais (CPI), na substituição de ácidos inorgânicos como HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em processos catalíticos [38] e em sistemas de tratamento de água por biossorção [56]. Apresentam também uma relevante aplicação como catalisadores em processos catalíticos de refinação do petróleo e petroquímica. Contudo, como catalisadores representam apenas 9% do consumo anual em todo o mundo, sendo que 81 % é utilizado nos detergentes e o restante na adsorção [35].

O papel relevante que os zeólitos apresentam como catalisadores deve-se às suas notáveis propriedades de atividade, estabilidade, e seletividade de forma a serem aplicados em diversas reações de catálise. As principais razões desta aplicação são [33, 36]:

- A grande diversidade de zeólitos sintetizados;
- A sua adaptabilidade a diferentes reações permitindo a utilização em catálise ácida, básica, redox, acido-básicos ou ainda bifuncionais;
- Seletividade resultante do tamanho e da forma das cavidades, canais e aberturas de poros (seletividade de forma);
- Os processos em que estão envolvidos são limpos e ecológicos, proporcionando reações mais seletivas, o que aumenta a rentabilidade económica e diminui a quantidade de efluentes poluentes devidos às etapas de separação;
- As elevadas áreas específicas e estabilidade térmica, podendo as suas propriedades químicas serem modificadas por tratamentos térmicos e permuta iónica.

### 1.6 Preparação de catalisadores heterogéneos

A preparação dos catalisadores heterogéneos pode ser reduzida a uma série de etapas elementares ou operações unitárias. De um modo geral, para preparar o

## Capítulo 1: Introdução

catalisador deve ser feita uma seleção entre os diferentes materiais de base e depois escolher o método de preparação.

Dentro dos principais métodos de preparação de catalisadores heterogéneos encontram-se os métodos por impregnação [8, 11, 57-63], permuta iónica [48], precipitação [48] e adsorção [48].

### 1.6.1 Permuta Iónica

A permuta iónica consiste em colocar o material suporte em contacto com uma solução de um sal do metal, de preferência, em condições que favoreçam a transferência de massa, ou seja, sob agitação e a uma temperatura selecionada [33, 47]. O suporte contendo iões A (catiões presentes na estrutura a fim de compensar a carga negativa) é mergulhado num volume em excesso de solução contendo iões B (catião resultante do sal do metal). Os iões B penetram os espaços dos poros do suporte enquanto os iões A passam para a solução até que o equilíbrio seja estabelecido, o que corresponde a uma distribuição dos dois iões entre o sólido e a solução [64]. Se os catiões forem monovalentes a equação química de equilíbrio escrever-se de acordo com a equação 2.1 [33].



em que A é o catião a introduzir,  $A_s$  se está em solução e  $A_z$  se está no sólido e B é o catião presente no sólido,  $B_s$  se está em solução e  $B_z$  se está no sólido.

### 1.6.2 Impregnação

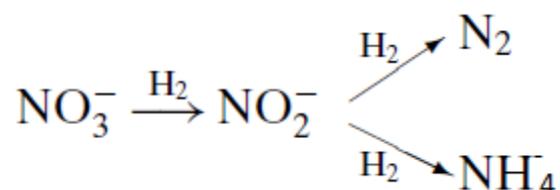
É um método em que um precursor em fase líquida é posto em contacto com um suporte sólido e posteriormente seco de forma a remover o solvente [64]. Dois métodos de impregnação podem ser distinguidos dependendo da quantidade total do volume da solução utilizada. A impregnação húmida onde o suporte é colocado numa solução contendo o catião em excesso durante o tempo necessário para ocorrer a impregnação total. A impregnação incipiente, onde o suporte é colocado em contacto com uma solução de concentração adequada correspondente à quantidade total conhecida de volume dos poros, neste caso o catalisador é mantido em agitação durante todo o

## Capítulo 1: Introdução

processo [33, 48]. Nestes métodos, o material suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, a sua textura e a sua resistência mecânica, sendo que a dispersão da fase ativa no material suporte depende da concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos.

### 1.7 Redução catalítica de nitratos

A redução catalítica tem sido sugerida na literatura como um método promissor para remover o nitrato da água [57]. Este processo (Figura 2.4) de redução do nitrato a nitrogénio molecular, sobre um catalisador sólido, usando hidrogénio como agente redutor, oferece uma alternativa economicamente vantajosa para a purificação de água potável [65, 66]. No entanto este processo acarreta inconvenientes, nomeadamente a formação de nitrito como intermediário e de amónio como subproduto [14, 68].



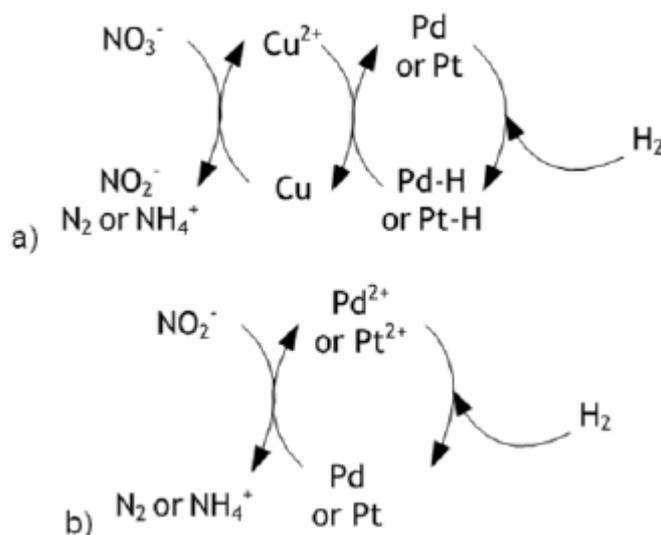
**Figura 1.4:** Esquema da redução do nitrato [Adaptado de 13].

O processo foi relatado pela primeira vez por Vorlop & Tacke [69] e desde então vários estudos têm sido realizados de forma a encontrar os melhores catalisadores, tendo sido demonstrado que catalisadores bimetálicos são mais eficientes em comparação com catalisadores monometálicos [8, 57, 69]. De acordo com o mecanismo, catalisadores ideais são aqueles que convertem o nitrato em nitrogénio molecular produzindo o mínimo de amónio possível.

A maioria dos catalisadores utilizados para a redução do nitrato é constituída de um metal nobre e um promotor, que pode ser um metal de transição ou um óxido do metal. A função do promotor é reduzir o nitrato a nitrito por um processo de oxidação-redução iniciando o processo catalítico, enquanto o metal nobre desempenha um papel importante na manutenção do metal de transição em estado metálico (redução do metal promotor) e na ativação do hidrogénio [70-72] de forma a completar o ciclo catalítico. A Figura 2.5 representa o mecanismo de reação proposto por Epron *et al.* [72] com o

## Capítulo 1: Introdução

passo adicional de Barrabés *et al.* [13], mecanismo que reúne mais consenso para a reação catalítica de nitratos.



**Figura 1. 5:** Mecanismo de reação para redução de nitrato [72, 13].

O metal nobre, neste caso o Pd, não apresenta atividade na redução de nitratos, mas é eficaz na redução de nitritos. O papel do promotor, neste caso o Cu, é interagir com os centros de oxigénio do nitrato, em contraste com Pd, que prefere centro de nitrogénio dos óxidos de nitrogénio de baixa valência [73].

Metais nobres como paládio, platina ou ródio são os mais comumente utilizados em combinação com metais de transição como cobre, ferro, níquel, estanho e prata suportados em diversos materiais, sílica [11, 75], carvão ativado [8, 9, 11, 57, 58, 60, 61], nanotubos de carbono [11, 57, 59, 62, 63], polímeros [76, 77], resinas catiónicas [78, 79], membranas de alumina [80], alumina [14, 67, 74, 81, 82] e alguns óxidos metálicos [71, 75, 83-87].

A redução de nitratos induz um aumento dos valores de pH para valores acima de 10 resultando no aumento da formação de amónio, uma vez que a forma amónio é favorecida em condições básicas. Por isso, o controlo do pH torna-se um fator da maior importância neste ciclo catalítico. O uso de  $\text{CO}_2$  é um recurso ideal pois permite reduzir a formação de amónio devido ao efeito tampão mantendo o valor de pH perto de 5, o que é compatível com a qualidade da água potável [2, 67, 79, 88].

## Capítulo 1: Introdução

Estudos mostram que a seleção dos materiais de suporte é bastante importante uma vez que a atividade e seletividade do catalisador são afetadas pela interação entre a fase ativa e o material suporte [10, 11, 57, 60]. De acordo com vários trabalhos, o carvão ativado mostrou ser um bom suporte para catalisadores bimetálicos. Este suporte torna-se atrativo devido às suas propriedades físicas e químicas e por possuírem área de superfície elevada o que permite uma elevada dispersão dos metais. Além disso, é um material versátil, uma vez que a sua superfície química pode ser modificada em função das necessidades específicas [89]. Contudo catalisadores monometálicos suportados por este tipo de materiais mostram-se praticamente inativos. Sakamoto *et al.* [90] mostraram que tanto a atividade como a seletividade do catalisador de Pd-Cu suportado em carvão ativado são maiores do que as mesmas fases metálicas suportados em TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>. No caso de catalisadores monometálicos estes tornam-se mais eficientes quando suportados por óxidos de metais apropriados [71, 83, 84, 86]. Soares *et al.* [61] efetuaram um estudo de comparação entre carvão ativado e TiO<sub>2</sub> confirmando que o catalisador monometálico de Pd é mais ativo quando suportado com TiO<sub>2</sub>, uma vez que neste caso há um envolvimento do suporte no mecanismo da reação o que não se verifica quando o Pd monometálico está suportado em carvão ativado. Outros resultados obtidos pelos mesmos autores [11] mostram que o TiO<sub>2</sub> proporciona uma elevada atividade na redução do nitrato mas que os mesmos metais em nanotubos de carbono aumentam a seletividade em nitrogénio.

Ao longo dos anos dos catalisadores estudados para a redução dos nitratos o par Pd-Cu é o que apresenta melhores resultados tanto em atividade como na seletividade. Em vários trabalhos o catalisador bimetálico Pd-Cu suportado em carvão ativado apresentou conversões elevadas apesar da seletividade em nitrogénio ser baixa. Em comparação com o par Pt-Cu, no mesmo suporte, este mostrou-se mais ativo apesar de as seletividades a nitrogénio serem semelhantes [8]. O uso de nanotubos de carbono como material suporte mostrou que o par Pd-Cu é menos ativo no entanto a sua seletividade a nitrogénio é superior do que para o sistema Pt-Cu [59]. Sistemas de Rh-Cu suportados em carvão ativado são muito eficientes apesar da formação de elevadas quantidades de amónio [8].

Diferentes proporções de metais suportados/baseados sobre o mesmo material também apresentam efeito no desempenho catalítico. Epron *et al.* [72] mostraram que a atividade mais elevada para a redução de nitrato, quando usada a alumina como material

## Capítulo 1: Introdução

suporte, é obtida com catalisadores de Pt (3%) - Cu (1%) e Pd (1.7%) - Cu (0,5%) (% em peso). Sá *et al.* [67] mostraram que com o mesmo suporte, o catalisador preparado com melhor desempenho é o Pd (2%) – Cu (0.6%), o que corresponde a uma proporção atômica próximo de 1. Estudos com carvão ativado efetuados por Barrabés *et al.* [13] mostram que as proporções ótimas de metal presente no catalisador são Pt (1%) - Cu (0,3%) e Pd (1%) - Cu a (1%). Matatov-Meytal e Sheintuch [91] verificaram que Pd (2%) - Cu (0,6 %) é o catalisador com proporção atômica ótima usando carvão ativado como um suporte.

Um outro fator que influencia o desempenho dos catalisadores é o pré-tratamento. Sá *et al* e Gavagning *et al.* [68, 83] estudaram o efeito das temperaturas de calcinação e redução no desempenho de catalisadores Pd-Cu em alumina e em dióxidos de zinco e de enxofre. Os autores observaram que a atividade e seletividade da reação são melhores com a diminuição das temperaturas de redução e calcinação. Também Soares *et al.* [58] verificaram que as temperaturas ideais de calcinação e redução são respectivamente 200 °C e 100 °C e que a atividade dos catalisadores diminui a temperaturas mais altas, tanto de calcinação como de redução, não se podendo retirar conclusões sobre a seletividade uma vez que os resultados não se mostram uniformes. A calcinação e redução a temperaturas elevadas tornam-se inadequados uma vez que levam à formação de partículas e / ou de ligas de metal de maiores dimensões.

Estudos da atividade catalítica na redução de nitratos mostram que a presença de iões inorgânicos e espécies orgânicas na água provocam uma diminuição na atividade dos catalisadores. Catalisadores testados em água destilada que apresentam atividades altas e boas seletividades a nitrogénio tornam-se inativos, irreversivelmente, quando a reação ocorre com o uso de águas subterrâneas [92]. Iões de cloro nas águas subterrâneas causam um decréscimo na atividade e seletividade dos catalisadores, no entanto não desativam permanentemente o catalisadores. No entanto iões sulfato e diversos catiões mostraram pouco ou nenhum efeito sobre o desempenho catalítico dos catalisadores estudados. Recentemente, Soares *et al.* [63] avaliaram a influência de matéria orgânica e inorgânica na redução catalítica de nitratos, tendo-se chegado à conclusão que o desempenho do catalisador depende da composição das águas subterrâneas. A presença de iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_3^-$  induziram um impacto negativo sobre o desempenho na redução de nitrato a nitrogénio. Contudo os catalisadores recuperam a sua atividade regular quando testados para o  $\text{NO}_3^-$  na ausência de outros iões.

## Capítulo 1: Introdução

Resumindo, a atividade e seletividade catalítica da redução de nitratos é influenciada por diversos fatores, tais como, condições experimentais da reação, condições de preparação dos catalisadores, a natureza das fases metálicas, a forma como os metais são promovidos e as suas proporções, o tipo de suporte utilizado entre outras.

### 1.8 Redução catalítica de bromatos

Em contraste com a redução catalítica de nitratos que já foi amplamente estudada, estudos em relação à redução catalítica de bromatos em soluções aquosas são ainda muito limitados.

A redução dos bromatos é termodinamicamente viável através de reações de oxidação-redução que envolvem a oxidação da água e conseqüentemente a redução do bromato, de acordo com as reações químicas 2.3, 2.4 e 2.5 [20]:



No entanto, os iões bromato são muito estáveis em soluções aquosas, especialmente na ausência de impurezas oxidáveis ou, quando protegido da luz UV.

Chen *et al.* [93] estudaram a redução de bromatos com os metais nobre Pt e Pd, suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ou carvão ativado. Os resultados mostraram que o material suporte mais promissor é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo o que apresenta maior ponto isoelétrico. Em relação à atividade dos catalisadores o que apresenta maior desempenho catalítico é o  $\text{PdAl}_2\text{O}_3$ . As propriedades estruturais de Pd metálico suportado no  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são sugeridas como responsáveis pela alta atividade deste catalisador. Estes autores também mostraram que o valor do pH influencia a eficiência da redução. Quando o valor do pH é baixo a redução catalítica dos bromatos é aumentada atribuído a uma forte adsorção de bromato na superfície do catalisador e à alta redutibilidade de bromato. No mesmo trabalho, também foi observado, tal como na redução de nitratos, que a presença de outros aniões em solução provoca uma diminuição no desempenho dos catalisadores.

## Capítulo 1: Introdução

Nos trabalhos realizados por Thakur *et al.* [94] a redução catalítica dos bromatos foi realizada usando o etanol como redutor, onde observaram um bom desempenho do catalisador de Ru suportado em nanofibras de carbono. A comparação destes resultados com os obtidos para o mesmo catalisador suportado em carvão ativado, mostra que as nanofibras de carbono apresentam melhores propriedades de transferência de massa devido à sua estrutura macroporosa aberta, o que oferece um reforço adicional na acessibilidade aos centros ativos do rutênio. Apesar deste bom desempenho, os autores verificaram uma desativação gradual do catalisador devido provavelmente, não só à sinterização do catalisador, mas também à formação de fases inativas de  $\text{Ru(OH)}_x$  sobre a superfície do catalisador.

Num trabalho de Yuranova *et al.* [30], catalisadores monometálicos com nanopartículas de Pd suportados em tecidos de fibra de carbono e materiais nanoestruturados de fibras de metal (SMF) e filtros revestidos por nanofibras de carbono (CNF) mostraram-se os mais apropriados na remoção de bromatos em águas nos dois reatores testados. Os mesmos autores, em estudos mais recentes [95] testaram o Pd suportado em diferentes nanoestruturas de carbono (fibras de carvão ativado e fibras de metal sintetizado revestido por nanofibras de carbono) em diferentes tipos de águas (água destilada, água natural e água de efluentes industriais), de forma a mostrar a influência das diferentes matrizes de água na redução catalítica dos bromatos. Os estudos mostram que a escolha do suporte é um fator importante na atividade dos catalisadores na redução de bromatos. Neste procedimento, o Pd é suportado em fibras de fibras de metal sintetizado revestido por nanofibras de carbono levando a que haja uma diminuição das limitações de transferência de massa do catalisador, tornando-o mais ativo. De acordo com este estudo a redução catalítica também é dependente da pressão parcial do  $\text{H}_2$  e da matriz das águas testadas. Os melhores resultados foram obtidos para a água destilada e os piores para a água retirada dos efluentes industriais com alta condutividade.

Marco *et al.* [20] avaliaram o comportamento dos metais Pd e Ru no mesmo tipo de suporte usados por Yuranova *et al.*, dopados com nitrogênio em diferentes reatores - reator descontínuo, reator contínuo, reator de monólito e reator de fluxo de pistão. Os ensaios de catálise mostram que o reator de monólito é mais robusto e ativo do que os restantes, no entanto são necessárias melhorias nas condições experimentais. Também se verifica que os catalisadores de Pd têm um desempenho mais razoável do que o Ru,

## Capítulo 1: Introdução

não só pelo tamanho da partícula de Pd mas também devido à maior tendência do Ru para a reoxidação. Outro estudo realizado por Yaseneva *et al.*[19] utilizando um novo catalisador de Pd suportado em nanofibras de carbono mostrou ao fim de 24 h de reação uma conversão de 75 %. Os autores compararam este catalisador com o Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional e verificaram que o Pd suportado em nanofibras é bem mais eficiente em termos de atividade, custo e impacto ambiental.

Em suma, a literatura disponível pouco sugere sobre a redução catalítica de bromatos usando hidrogénio como agente redutor, no entanto é mostrado ser uma opção potencialmente atrativa para um processo de purificação de água.

### 1.9 Objetivo

Com este trabalho de investigação pretendia-se avaliar catalisadores heterogéneos monometálicos e bimetálicos em zeólitos para a redução de nitratos e bromatos em efluentes. As estruturas zeolíticas para a preparação dos catalisadores utilizados foram a faujasite (Y) e a MFI (ZSM5) sendo que estas foram modificadas com diferentes metais de transição e metais nobres, tais como: o cobre, o paládio, o ródio e o tório. As propriedades catalíticas dos catalisadores preparados foram testadas nas reações de redução do nitrato em azoto e bromato em brometo, estas reações foram seguidas por HPLC e cromatografia iónica.

Estes catalisadores foram ainda caracterizados por uma série de técnicas analíticas, tais como: microscopia eletrónica de varrimento acoplado com energia dispersiva de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X, redução de temperatura programada, isotérmicas de absorção N<sub>2</sub> e determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) dos zeólitos de partida.

### 1.10 Estrutura da Tese

Esta tese está organizada em 7 capítulos principais onde se descreve o trabalho de investigação realizado.

No primeiro capítulo - Introdução - são abordados os fundamentos teóricos associados à contaminação de nitratos e aos bromatos em águas, às suas reações de

## Capítulo 1: Introdução

redução por via catalítica, ao uso de zeólitos na preparação dos catalisadores heterogéneos e por fim é descrito o objetivo deste estudo e a estrutura da tese.

No segundo capítulo – Parte experimental - são apresentados os procedimentos utilizados para a modificação dos zeólitos com iões metálicos bem como o procedimento das reações catalíticas de redução, tanto de nitratos como dos bromatos. Além disso, são ainda expostos os fundamentos teóricos e condições experimentais das técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos materiais preparados.

No terceiro capítulo- Caraterização dos materiais- são discutidos os resultados obtidos pelas diversas caraterizações aos catalisadores preparados.

No quarto capítulo – Redução catalítica de nitratos - são incluídos os resultados obtidos nas reações de redução catalítica de nitratos, assim como a discussão dos mesmos.

No quinto capítulo- Redução catalítica de bromatos- são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas reações de redução catalítica de bromatos.

No sexto capítulo - Considerações finais e Perspectivas futuras – são exibidas as conclusões finais deste trabalho de investigação e ainda o possível trabalho futuro que pode vir a ser desenvolvido com o objetivo de melhorar.

Por último, no sétimo capítulo - Referências bibliográficas - será apresentada toda a bibliografia utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho.

Esta tese de mestrado é o resultado de uma colaboração entre o Centro de Química do Departamento de Química da Universidade do Minho e o Laboratório de Materiais e Catálise da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

# Capítulo 2

Parte Experimental



## Capítulo 2: Parte experimental

No presente capítulo são apresentados os materiais, reagentes e procedimentos utilizados na preparação dos catalisadores mono e bimetálicos suportados em zeólitos (NaY e ZSM5) com diferentes metais de transição. Seguidamente apresentam-se os ensaios das reações de catálise realizados a fim de avaliar a atividade catalítica dos materiais na redução de bromatos e nitratos. Por último, são descritas as diferentes técnicas analíticas utilizadas na caracterização dos catalisadores preparados e as suas condições instrumentais.

### 2.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados ao longo do trabalho foram adquiridos comercialmente e não sofreram nenhum tratamento prévio. Os zeólitos NaY (CBV 100 e (NH<sub>4</sub>) ZSM5 (CBV 3024E) utilizados foram obtidos pela *Zeolyst International*.

Nas diferentes permutas de troca iónica realizadas com ZSM5, previamente seco a 90 °C numa estufa, utilizou-se os seguintes sais de metais: nitrato de cobre (II), nitrato de paládio (II), nitrato de tório e cloreto de ródio (III). Nas permutas de troca iónica com o NaY utilizou-se os sais de nitrato de tório e cloreto de ródio (III).

Na preparação dos catalisadores por impregnação foram utilizados os sais de nitrato de paládio (II) e nitrato de cobre (II) e os zeólitos NaY e ZSM5. Os zeólitos ZSM5 e NaY, usados como suporte na impregnação, foram secos numa estufa a 90 °C antes da sua utilização. Os catalisadores foram preparados com diferentes sais de metais de transição e em seguida testados cataliticamente. Para além destes catalisadores foram ainda testados catalisadores preparados anteriormente no âmbito de um trabalho de projeto individual “*Redução de Nitratos via catalisadores mono e bimetálicos em zeólitos*” [96].

As características dos sais de nitrato e cloreto de metais encontram-se descritas na Tabela 2.1.

## Capítulo 2: Parte experimental

**Tabela 2.1:** Características dos metais usados na preparação dos catalisadores

Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Frases de Risco (R)	Frases de Segurança (S)	Marca
Nitrato de Cobre (II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	232,59	8-22-34	17-26-45	Riedel de Haen
Nitrato de Paládio (II)	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	266,44	8	17-26-45	Alfa Aesar
Nitrato de Tório (IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	588,15	5	17-26-45	Analar
Cloreto de Ródio (III)	$\text{RhCl}_3$	209,26	5	17-26-45	Fluka

## 2.2 Preparação de catalisadores por troca iónica

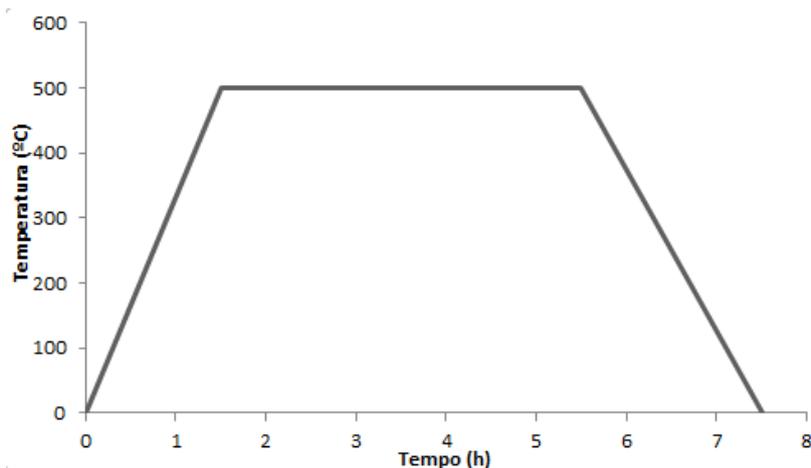
### 2.2.1 Preparação de catalisadores monometálicos

O procedimento abaixo descrito é o mesmo para todos os catalisadores (Tabela 2.2) com os diferentes sais de metais. Considera-se, como exemplo a permuta iónica do zeólito ZSM5 com a solução de nitrato de paládio: num balão de fundo redondo, a 50 mL de uma solução de nitrato de paládio (0,01 M) adicionou-se 2,5 g de ZSM5  $\text{NH}_4$ .

A mistura resultante foi colocada sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente e a uma velocidade de rotação de 300 rpm. Após as 24 h a suspensão foi filtrada sob vácuo usando um funil de placa porosa G4, o sólido lavado com água destilada e colocado na estufa a 90 °C aproximadamente 12 h.

As amostras depois de secas foram calcinadas num forno tubular *TERMOLAB* com controlo de temperatura a 500 °C durante 4 h sob um fluxo de ar seco a 50 mL/min, de acordo com a Figura 2.1. As calcinações são realizadas para garantir que os iões metálicos se encontrem no interior das estruturas zeolíticas e para remover quaisquer resíduos presentes, tais como, produtos de síntese, água ou matéria orgânica.

## Capítulo 2: Parte experimental



**Figura 2.1:** Representação gráfica do gradiente de temperatura em função do tempo durante as calcinações. A rampa inicial corresponde a um aquecimento com velocidade de 5 °C/min até se atingir a temperatura de 500 °C; mantém-se esse patamar durante 4 h e segue-se um arrefecimento lento até à temperatura ambiente

**Tabela 2.2:** Catalisadores monometálicos preparados por troca iónica a partir dos zeólitos ZSM5 e NaY

<b>Suporte (2,5 g)</b>	<b>Solução utilizada [0,01 M]</b>	<b>Designação final</b>
ZSM5	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CuZSM5
ZSM5	Pd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PdZSM5
ZSM5	Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	ThZSM5
ZSM5	RhCl <sub>3</sub>	RhZSM5
NaY	Th (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	ThNaY
NaY	RhCl <sub>3</sub>	RhNaY

### 2.2.1 Preparação de catalisadores bimetálicos

Para a preparação dos catalisadores bimetálicos foi utilizado sempre o mesmo procedimento. Considere-se como exemplo a preparação do catalisador Pd/CuZSM5. Num balão de fundo redondo, a 50 ml de uma solução de nitrato de cobre 0,01 M adicionou-se cerca de 1 g de PdZSM5. A mistura resultante foi colocada sob agitação

## Capítulo 2: Parte experimental

durante 24 h à temperatura ambiente e a uma velocidade de rotação de 300 rpm. Depois das 24 h de agitação a mistura foi filtrada sob vácuo usando um funil de placa porosa G4, e o sólido lavado com água destilada para remover os iões  $\text{NO}_3^-$  e colocado na estufa a 90 °C aproximadamente 12 h.

As amostras foram novamente calcinadas num forno tubular *TERMOLAB* com controlo de temperatura a 500 °C durante 4 h sob um fluxo de ar seco a 50 mL/min. No final desta fase obtiveram-se os catalisadores apresentados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3:** Catalisadores bimetálicos preparados por permuta iónica a partir dos zeólitos ZSM5 e NaY

<b>Amostra de partida (1 g)</b>	<b>Solução utilizada [0,01 M]</b>	<b>Designação final</b>
CuZSM5	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Cu/PdZSM5
PdZSM5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Pd/CuZSM5
ThZSM5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Th/CuZSM5
RhZSM5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Rh/CuZSM5
ThNaY	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Th/CuNaY
RhNaY	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Rh/CuNaY

### 2.3 Preparação de catalisadores por impregnação incipiente

O procedimento descrito é o mesmo para todos os catalisadores preparados pelo processo de impregnação incipiente. Considere-se o exemplo de preparação do catalisador Pd/CuZSM5, pesou-se aproximadamente 2,5 g de zeólito ZSM5 e colocou-se a secar numa estufa a 90 °C durante 24 h.. Em seguida adicionou-se, num balão, gota a gota uma solução de 5 ml de nitrato de paládio (II) (de concentração de modo a obter o valor de metal desejável no catalisador, 3% de metal) ao zeólito e colocou-se sob agitação num banho de ultrassons durante aproximadamente 90 mim. A amostra resultante foi seca numa estufa a 100 °C durante 24 h.

## Capítulo 2: Parte experimental

Para preparar o catalisador bimetálico, a esta amostra adicionou-se gota a gota uma solução de 5 ml de nitrato de cobre (II) (de concentração de modo a obter o valor de metal desejável no catalisador, 3% de metal) e colocou-se sob agitação num banho de ultrassons aproximadamente 90 min e posteriormente secou-se numa estufa a 100 °C durante 24 h.

Por fim, a amostra foi calcinada num forno tubular *TERMOLAB* com controlo de temperatura a 500 °C durante 4 h sob um fluxo de ar seco a 50 mL/min. A Tabela 2.4 apresenta os catalisadores obtidos no final desta etapa.

**Tabela 2.4:** Catalisadores bimetálicos preparados por impregnação a partir dos zeólitos NaY e ZSM5.

Amostra de Partida (2,5 g)	Solução 1 utilizada	Solução 2 utilizada	Designação Final
ZSM5	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu/PdZSM5
ZSM5	Pd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd/CuZSM5
NaY	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu/PdNaY
NaY	Pd (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd/CuNaY

Os catalisadores preparados, antes da utilização nas reduções catalíticas foram reduzidos num forno tubular vertical *TERMOLAB* com controlo de temperatura a 200 °C durante 3 h sob um fluxo hidrogénio a 50 mL/min.

### 2.4 Redução catalítica

Os catalisadores mono e bimetálicos preparados nos zeólitos ZSM5 e NaY foram estudados na redução catalítica dos nitratos e dos bromatos à atmosfera normal e à temperatura ambiente. Foram realizados ensaios preliminares e verificou-se que nas condições experimentais utilizadas não existem limitações difusionais. Nas duas reações usaram-se volumes reacionais diferentes por causa do volume necessário para análise da concentração dos iões ao longo da reação, mas manteve-se a mesma relação massa de

## Capítulo 2: Parte experimental

catalisador/volume de solução, 0,5 g/L. Para a reação dos nitratos utilizou-se 100 mg de catalisador e 150 mg para a reação de bromatos.

### 2.4.1. Redução catalítica de nitratos

Todas as experiências foram realizadas num reator semifechado equipado com agitação magnética e à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Inicialmente colocou-se 190 mL água desionizada e 100 mg de catalisador no reator. A mistura foi colocada sob agitação a 700 rpm e fez-se passar durante 15 min, no reator, uma mistura de gases de hidrogénio e dióxido de carbono (1:1 caudal = 100 Ncm<sup>3</sup>/min) para remover o oxigénio. O dióxido de carbono funciona como um tampão para manter o pH = 5,5. Depois deste período, foi adicionado 10 mL de uma solução de nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>), com o objetivo de obter uma concentração inicial de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> igual a 100 ppm, mantendo-se a alimentação da mistura de gases.

Ao longo da reação retiraram-se pequenas porções a tempos pré-definidos para a determinação das concentrações de nitrato, nitrito e amónio. As concentrações de nitrato e de nitrito foram seguidas por HPLC utilizando um equipamento *Hitachi Elite Lachrom* com um detetor de arranjo de díodos (*diode array detetor*) em que a fase estacionária foi uma coluna *Hamilton PRP-X100* (150 mm x 4,1 mm) trabalhando à temperatura ambiente sob condições isocráticas e a fase móvel uma solução 0,1 M de NaCl:CH<sub>3</sub>OH (45:55). As concentrações de amónio foram obtidas por cromatografia iónica utilizando um equipamento *881 Crompaed IC Pro da Metrohm* com uma coluna de troca catiónica (*Metrosep C4 250/4.01 da Metrohm*).

### 2.4.2 Redução catalítica de bromatos

Todas as experiências foram realizadas num reator semifechado equipado com agitação magnética e à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Inicialmente colocou-se 290 mL de água desionizada e 150 mg de catalisador no reator, sob agitação a 700 rpm e passou-se um fluxo de hidrogénio durante 15 min (caudal = 50 Ncm<sup>3</sup>/min) para remover o oxigénio. Depois deste período, foi adicionado 10 mL de uma solução de bromato de sódio (BrNaO<sub>3</sub>), com o objetivo de obter uma concentração inicial de BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> igual a 10 ppm, mantendo-se o fluxo de hidrogénio.

## Capítulo 2: Parte experimental

Ao longo da reação retiraram-se pequenas porções a tempos pré-definidos para a determinação das concentrações de bromato e de brometo. Estas concentrações foram seguidas por HPLC, utilizando um equipamento *Hitachi Elite Lachrom* com um detetor de arranjo de díodos (*diode array detetor*) em que a fase estacionária foi uma coluna *Hamilton PRP-X100* (150 mm x 4,1 mm) trabalhando à temperatura ambiente sob condições isocráticas e a fase móvel uma solução 0,1 M de NaCl:CH<sub>3</sub>OH (45:55) e por cromatografia iónica utilizando um equipamento *881 Crompaed IC Pro da Metrohm* com uma coluna de troca aniónica (*Metrosep A Supp 7 250/4.01 da Metrohm*).

### 2.5. Determinação do pH<sub>PZC</sub> dos zeólitos

Colocou-se em 15 frascos Erlenmeyer 20 mL de NaCl 0,01 M, de seguida ajustou-se o pH das soluções para valores entre 2 e 10 por adição de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. A cada uma destas soluções adicionou-se 0,050 g de zeólito e manteve-se sob agitação a mistura durante 24 h. Após este período, a mistura foi filtrada por gravidade e medido o pH do filtrado. Foi também efetuado um ensaio em branco (sem zeólito de partida) a fim de subtrair a variação de pH causada pelo efeito do CO<sub>2</sub>. O pH<sub>PZC</sub> obtido é o ponto onde a curva pH<sub>final</sub> vs pH<sub>inicial</sub> cruza a linha pH<sub>inicial</sub> = pH<sub>final</sub>.

### 2.6. Lixiviação

De maneira a verificar se ocorreu lixiviação durante as reações catalíticas, foram quantificadas as quantidades de metais eventualmente lixiviadas num espectrómetro de absorção atómica (AAS) *UNICAM 939/959* utilizando uma solução remanescente do final de cada reação catalítica testada.

### 2.7 Técnicas de Caracterização

Neste subcapítulo pretende-se fazer um resumo dos fundamentos teóricos das técnicas de caracterização utilizadas no âmbito da atividade experimental, tais como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de difração de raios X (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplado detetores de energia dispersiva (EDX), isotérmicas de adsorção N<sub>2</sub>, redução a

## Capítulo 2: Parte experimental

temperatura controlada (TPR), espectroscopia de emissão atômica (AES) e determinação de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

### 2.7.1 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser usada para identificar um composto, sua estrutura molecular ou para investigar a composição de uma amostra [97]. Esta técnica tem uma aplicabilidade qualitativa bastante útil para além de ser simples, de resposta rápida e de baixo custo.

O funcionamento da técnica baseia-se na medição das frequências de vibração das ligações na molécula, originando um espectro. A quantidade de luz absorvida pela amostra é medida enquanto a frequência vai sendo variada. O tipo de estados vibracionais e os respetivos comprimentos de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula. Por este motivo, o espectro de absorção de infravermelho de uma dada molécula é característico da mesma [37]. Para que os modos vibracionais da molécula apareçam no espectro de IV é essencial que a radiação IV induza uma variação no momento dipolar das suas ligações químicas ou grupos funcionais [98, 99]. Normalmente os grupos funcionais exibem mais do que um valor máximo de absorção, devido aos diferentes modos vibracionais possíveis para o mesmo grupo. Os modos vibracionais de uma molécula envolvem variação do comprimento de ligação química (estiramento) ou variação do ângulo de ligação (deformação) [98].

Atualmente, os equipamentos disponíveis para caracterizar amostras por espectroscopia de IV são os espectrómetros dispersivos com rede de difração e os espectrómetros de IV por transformadas de Fourier (FTIR), tendo estes últimos praticamente substituído os dispersivos [100]. O FTIR é baseado no conceito da interferência da radiação infravermelha entre dois feixes com a produção de um sinal como uma função da mudança do comprimento da trajetória dos dois feixes, originando um interferograma [99, 100], neste caso o espectro é obtido através de uma operação matemática (transformação de Fourier).

A técnica de FTIR é bastante útil na caracterização de zeólitos. Estes materiais absorvem na zona do IV apresentando um espectro de absorção característico em três

## Capítulo 2: Parte experimental

zonas distintas, a primeira, entre 500 e 650  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às vibrações do anel duplo, entre 650 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  observam-se as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T–O–T e a frequências superiores a 3000  $\text{cm}^{-1}$  são observadas as vibrações referentes aos grupos T-OH. A técnica permite ainda a detecção da presença de outras substâncias presentes na estrutura zeolítica, caso estas absorvam nas regiões do IV onde o zeólito não apresente bandas de absorção. [37].

### 2.7.1.1 Condições experimentais

Os espectros de FTIR foram obtidos num espectrofotómetro de IV com transformadas de Fourier, *ABB-FLTA 2000* com resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$ , 32 varrimentos a uma velocidade de 41 varrimentos/min à temperatura ambiente na região 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  usando pastilhas de KBr. Num almofariz de ágata, adicionou-se 2 mg de material para análise e 100 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada e o pó resultante foi prensado utilizando um prensa *Manfredi* com um peso de 10 toneladas durante 5 min. As amostras foram de seguida analisadas.

### 2.7.2 Difração de raio- X

A difração de raios-X (XRD) é responsável pela determinação de estruturas de um quarto de milhão de substâncias diferentes. O método permite a determinação da posição inequívoca dos átomos e iões que constituem um composto iónico ou molecular e, assim permite a descrição das estruturas em termos de detalhes, tais como comprimentos de ligação, ângulos e posições relativas dos iões e moléculas numa célula unitária [101]. Esta técnica possibilita a obtenção de informação significativa relativamente a sólidos cristalinos, pois permite adquirir dados acerca da cristalinidade e identificação de uma ou suas fases.

O fenómeno de difração da radiação ocorre quando uma dada radiação eletromagnética incide sobre partículas com dimensões semelhantes ao comprimento de onda dessa radiação. No caso particular da radiação na região dos raios-X, o seu comprimento de onda é da ordem de grandeza das distâncias entre átomos numa ligação química [37].

## Capítulo 2: Parte experimental

Quando num material pulverizado se incide radiação raios- X, os diferentes planos cristalinos de orientação bem definida refletem parte da radiação, sendo que o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Ao ocorrer a interferência construtiva, ou seja quando as diferentes ondas refletidas pelos planos cristalinos estão em fase, há uma relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância interatômica entre os planos cristalinos e o ângulo de incidência, sendo esta relação dada pela lei de Bragg, equação 2.1.

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (2.1)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X usados,  $d$  a distância entre camadas de átomos no cristal,  $\theta$  o ângulo entre o feixe de raios-X e a camada de átomos e  $n$  o número inteiro de comprimento de onda.

No caso particular dos zeólitos esta técnica é bastante útil pois permite determinar o tamanho e a forma das suas células unitárias e os parâmetros da malha, sendo que a distância entre os planos nestes casos é dada por  $d_{hkl}$ , em que  $hkl$  são índices de Miller [3].

No caso simples da uma malha cúbica (por exemplo zeólito FAU) encontra-se uma relação linear entre o parâmetro de malha ( $a_0$ ) e o número de átomos de Al por malha elementar ( $N_{Al}$ ) [36], As equações 2.2 e 2.3 (equação de *Flanigen e Breck*) permitem obter o tamanho da célula unitária e o número de átomos de Al por malha elementar:

$$a_0 = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \text{ sen } \theta} \quad (2.2)$$

$$N_{Al} = 115,2 (a_0 - 24,191) \quad (2.3)$$

em que,  $a_0$  é expresso em  $\text{Å}$  e o valor 24,191 corresponde ao parâmetro da malha de um zeólito, neste caso pertencente à família dos zeólitos FAU. Sabendo  $N_{Al}$ , e sabendo que na célula unitária de um zeólito FAU existem 192 átomos T, o valor de Si/Al de rede é obtido pela equação 2.4. Esta razão da rede permite uma comparação com a razão Si/Al total obtida por análise química.

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}} \quad (2.4)$$

## Capítulo 2: Parte experimental

A cristalinidade de uma amostra pode ser determinada através da equação 2.5, em que a amostra padrão é considerada 100%.

$$\text{cristalinidade (\%)} = \frac{\sum \text{Int.picos}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Int.picos}_{\text{padrão}}} \times 100 \quad (2.5)$$

Em estruturas zeolíticas esta técnica torna-se muito útil uma vez que permite o estudo de zeólitos permutados com iões metálicos de forma a certificar se o ião metálico alterou a estrutura cristalina dos zeólitos.

### 2.7.2.1 Condições experimentais

Os difratogramas de raios-X foram obtidos, à temperatura ambiente, num difractómetro *Phillips Analytical X-Ray* modelo *PW 1710 BASED*, no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. A velocidade de varrimento foi de 2 °C min<sup>-1</sup>, usando uma corrente de cátodo de 30 mA e uma voltagem de 40 kV. A quantificação dos difratogramas de XRD foi realizada de acordo com os métodos padrão ASTM D 3906 e ASTM D 5758, para o NaY e o ZSM5, respetivamente.

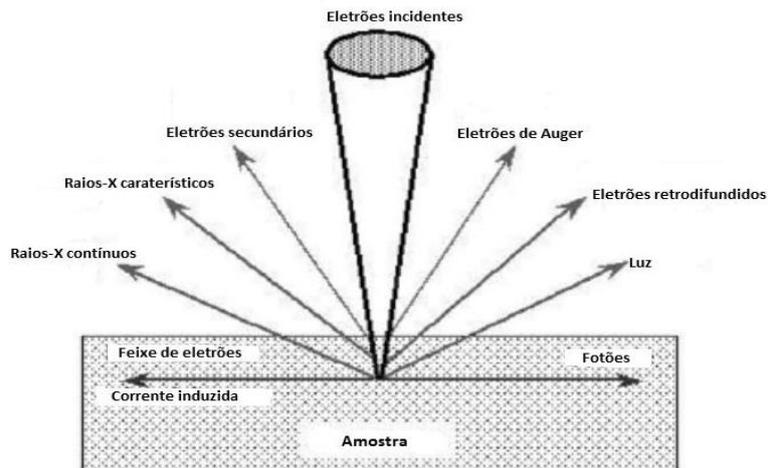
### 2.7.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Microscopia eletrónica é uma técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma mostra. Devido à forma como são criadas, as imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) apresentam uma aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura e topologia superficial de uma amostra [102]. A aplicação desta técnica à área dos zeólitos permite determinar o tamanho e forma da partícula, identificar defeitos e impurezas e realizar estudos de adsorção.

A microscopia eletrónica de varrimento permite obter imagens numa gama de ampliação desde 10x até 18000x, com uma profundidade de campo de 30 µm. A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais

## Capítulo 2: Parte experimental

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra-alvo, e à medida que os elétrons penetram a superfície, uma serie de interações podem ocorrer que podem resultar na emissão de elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, raios-X característicos, elétrons Auger ou fótons (Figura 2.2) [103]. São estas radiações que ao serem corretamente captadas fornecem as informações características da amostra.



**Figura 2.2:** Esquema das interações resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. [Adaptado de 104]

Na microscopia eletrónica os sinais com maior proveito para a formação da imagem através desta técnica são os elétrons secundários, gerados por colisão inelástica, e os retrodifundidos, gerados por colisões elásticas. O feixe de elétrons primários à medida que vai varrendo a amostra os sinais vão sofrendo alterações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários emitidos fornecem imagens com um forte contraste topográfico enquanto as imagens obtidas através dos elétrons retrodifundidos, elétrons de elevada energia, permite adquirir informações acerca da composição química da amostra. Ao SEM estar acoplado detetores de energia dispersiva de raios-X (EDX) na câmara de amostra. Através da deteção dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível determinar quantitativamente e qualitativamente a composição química de regiões até 1  $\mu\text{m}$  de comprimento do local de incidência do feixe de elétrons. A conjugação das técnicas SEM/EDX permite obter imagens tridimensionais da amostra, e mapas de composição dos elementos à superfície [98, 99].

## Capítulo 2: Parte experimental

Esta é uma técnica bastante utilizada devido a diversos fatores, tais como a versatilidade dos seus modos de imagem, a sua excelente resolução, a simplicidade de preparação das amostras e a interpretação simples das imagens obtidas [104].

### 2.7.3.1 Condições experimentais

A análise superficial por SEM dos zeólitos funcionalizados com os diferentes íons metálicos foi obtida recorrendo ao uso do microscópio eletrónico de varrimento *LEICA CAMBRIDGE S360*, equipado com um sistema de EDX. As amostras zeolíticas foram previamente colocadas numa fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro durante 15 min. A ampliação utilizada foi de 5000x e o feixe de energia foi de 14 kV. A análise de EDX foi realizada antes das amostras serem revestidas com o filme de ouro.

### 2.7.4 Isotérmicas de adsorção N<sub>2</sub> - Análise BET

As iniciais BET derivam dos nomes Brunauer, Emmett e Teller respetivamente, os autores do método de medição de áreas efetivas de materiais sólidos com formas complexas, como é o caso de materiais porosos, utilizando para isso as isotérmicas de adsorção/desadsorção de outras moléculas. Este método baseia-se nas isotérmicas de Langmuir, para uma monocamada, estendendo-a a adsorções multicamada, descrevendo o comportamento de um gás à medida que vai preenchendo um material poroso [105]. A observação das chamadas isotérmicas de adsorção é utilizada para determinar a quantidade de moléculas de gás adsorvido a uma superfície numa vasta gama de pressões relativas e a uma temperatura constante. Inversamente as dessorções são alcançadas através da medição do gás removido quando a pressão é reduzida.

O estudo da adsorção sólido-gás requer inicialmente uma superfície sólida limpa, para isso usualmente o sólido é aquecido fortemente em alto vácuo, procedimento denominado degaseificação. Um processo melhor consiste na vaporização do sólido em vácuo e em condensá-lo como um filme fino sobre uma superfície sólida ou então bombardear a superfície do sólido com fluxo de um gás inerte seco, normalmente usa-se o Ar [106].

## Capítulo 2: Parte experimental

O modelo de adsorção mais amplamente utilizado na determinação da área de superfície de sólidos porosos é o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de acordo com a equação 2.6.

$$\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_o}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (2.6)$$

onde,  $W$  é o peso do gás adsorvido a uma pressão  $P/P_o$ ,  $W_m$  é o peso do adsorvato necessário para a cobertura da superfície de monocamada e  $C$  a constante BET. Através desta equação é possível calcular o volume adsorvido na monocamada ( $V_m$ ) e daí o número de moles de adsorvato por grama de adsorvente na monocamada através da determinação da ordenada na origem e do declive. A área superficial é dada pela equação 2.7.

$$A = \frac{n_m \times a_m}{m} \times N_a \quad (2.7)$$

onde,  $m$  é a massa da amostra em grama,  $N_a$  a constante de Avogadro,  $n_m$  é capacidade da monocamada em moles de adsorvato por gramas de sólido e  $a_m$  é a área média que uma molécula de sorvato ocupa na monocamada toda completa [106, 107].

### 2.7.4.1 Condições experimentais

As medições das áreas BET foram efetuadas através de um equipamento *Nova 4200e (Quantachrome Instruments)*. Pesou-se cerca de 150 mg de amostra em estudo para uma célula de amostras, e antes das medições, estas foram sujeitas a um forte aquecimento a alto vácuo sob um fluxo de He (desgaseificação) a 523 K durante 4 h a uma pressão de  $10^3$  Pa, de forma a limpar as superfícies de água e compostos orgânicos.

### 2.7.5 Redução a Temperatura Programada

A redução a temperatura programada (TPR) é uma técnica de caracterização que começou a ser utilizada por Robertson e os seus colaboradores em 1975. A técnica consiste em monitorar as reações que ocorrem, principalmente, na superfície dos sólidos catalíticos, através da análise contínua da fase gasosa gerada durante o aquecimento [108].

## Capítulo 2: Parte experimental

Redução a temperatura programada é um método através do qual uma mistura de gás de redução, tal como hidrogénio diluído num gás inerte flui através de uma amostra de um óxido. A temperatura inicial é geralmente abaixo da temperatura de redução. Em seguida, amostra é sujeita a um gradiente de temperatura sendo o hidrogénio consumido a partir da mistura de suporte, que é detetada por um detetor de condutividade térmica (TCD). Quando cessa a redução, o hidrogénio deixa de ser consumido e a condutividade térmica do gás a partir dos tubos da amostra retorna à linha de base [109]. Ao longo da rampa de temperatura podem ser detetados diversos picos de redução referentes aos vários níveis de energia térmica, cada pico corresponde a um óxido diferente e a amplitude do pico é proporcional à velocidade da reação [110].

Em particular a redução a temperatura programada revelou ser uma poderosa ferramenta para analisar a cinética de redução de catalisadores.

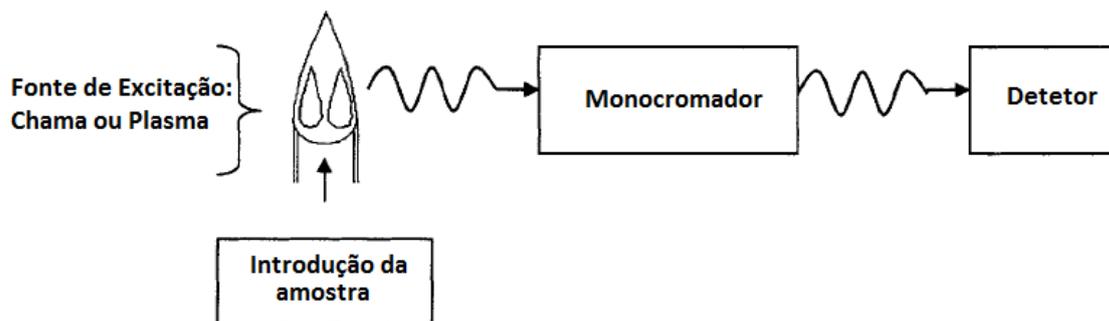
### 2.7.5.1 Condições experimentais

Para a realização da experiências de TPR foi utilizado um aparelho de *AMI- 200* da *Altamira Instruments*. Para cada ensaio cerca de 100 mg de amostra foram colocados num tubo em U que foi aquecido a 5 °C/min até 600 °C sob um fluxo de 5 % (v/v) de H<sub>2</sub> diluído em He (taxa de fluxo total de 30 Ncm<sup>3</sup>/min). O consumo de H<sub>2</sub> foi acompanhado por um detetor de condutividade térmica (TCD).

### 2.7.6 Espectroscopia de Emissão Atômica (AES)

A espectroscopia de emissão atômica é de ampla aplicação na análise qualitativa e quantitativa de espécies atômicas, átomos individuais, ou iões elementares presentes numa amostra, sendo um método de elemento simples. As vantagens associadas a este tipo de técnicas são as determinações simultâneas, facilidade de operação dos instrumentos, custo de operação baixa, rapidez de análise, elevada sensibilidade e precisão entre 1% a 2%.

A espectroscopia de emissão atômica utiliza a medição quantitativa da emissão ótica de átomos excitados para determinar a concentração da substância a ser analisada. Os átomos do analito na solução são aspirados na região de excitação onde são dissolvidos, vaporizados e atomizados por uma chama, descarga ou plasma. Estas fontes



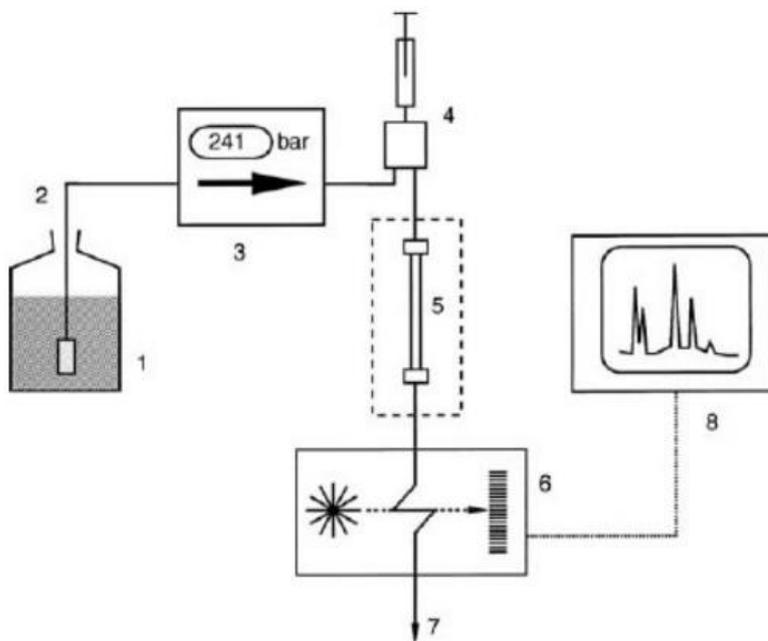
**Figura 2.3:** Arranjo básico das medições utilizadas em espectroscopia de emissão atômica.  
[Adaptado de 111].

de atomização a altas temperaturas fornecem energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia. Os átomos voltam a níveis mais baixos emitindo luz, Figura 2.3 [111]

A espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) utiliza como fonte de atomização/ excitação um plasma de argônio a elevadas temperaturas (7.000 - 10.000 K), parcialmente ionizado e com uma concentração relativamente elevada de elétrons e cátions que o tornam condutor [37]. Esta etapa consiste na volatilização e decomposição da amostra de forma a produzir uma fase gasosa de átomos e iões. Após a atomização, a interação da fase gasosa da amostra com radiação eletromagnética na gama do ultravioleta- visível (UV-Vis) leva a que as espécies que se encontravam no estado excitado relaxem para níveis de menor energia - com consequente emissão de radiação. As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas óticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detetores de radiação específicos, foto multiplicadoras (PMT) ou detetores de estado sólido (CCD) e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de Padrões Certificados de Referência. O número de linhas do espectro de um elemento é dependente do número de elétrons excitáveis do mesmo, bem como dos estados excitados para o mesmo elétron [41, 112].

### 2.7.7 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi introduzida pela primeira vez por volta de 1969 e desde então passou a ser uma das técnicas analíticas mais amplamente utilizadas na indústria. Esta técnica é usada para separar e analisar os componentes do analito por meio de transferência de massa entre as fases estacionária e móvel [113]. As principais razões para o crescimento no uso da HPLC são a sensibilidade do método, adaptação efetiva a determinações quantitativas precisas, capacidade para separar espécies não voláteis ou termicamente estáveis, e ainda uma larga aplicação a substâncias de primordial interesse industrial [114].



**Figura 2. 4:** Esquema de um equipamento de HPLC. 1-reservatório do solvente; 2-linha de transferência; 3-bomba de alta pressão; 4-dispositivo de injeção da amostra; 5- coluna; 6-detector; 7- sistema de aquisição de dados [114].

Um sistema de HPLC tem por base, Figura 2.4, uma bomba, um sistema de injeção, uma coluna de separação, um detector e um sistema de aquisição de dados, todos conectados numa instalação resistente e a altas pressões, que podem ir até 300 atm.

Os componentes de uma mistura são separados na coluna repleta de partículas à base de sílica (fase estacionária) por bombagem de um solvente (fase móvel) através da mesma. Dependendo da afinidade de cada componente (analito) entre a fase móvel e a

## Capítulo 2: Parte experimental

fase estacionária, cada analito migra ao longo da coluna em diferentes velocidades e emerge a partir da coluna a tempos distintos, estabelecendo-se assim uma separação da mistura. Apesar de ser de pequenas dimensões a coluna é a peça de maior relevância desta técnica. À semelhança da cromatografia gasosa a introdução de colunas capilares, oferece um maior número de pratos teóricos e uma melhor resolução do que as colunas padrão.

Dentro das vantagens do HPLC encontra-se o facto de esta técnica permitir a injeção de volumes de amostra cada vez mais pequenos e reprodutíveis, a deteção de quantidades de analito cada vez menores, tempos de retenção curtos, um maior número de análise por unidade de tempo e a menor quantidade de fase móvel necessária, o que permite a utilização de solventes tóxicos, raros, ou caros bem como o uso de fases estacionárias dispendiosas [115].

Neste trabalho experimental a fase estacionária utilizada foi uma coluna *Hamilton PRP-X100* (150 mm x 4,1 mm) e a fase móvel uma solução 0,1 M de NaCl:CH<sub>3</sub>OH (45:55). Os estudos foram realizados à temperatura ambiente e sob condições isocráticas

### 2.7.8 Cromatografia Iónica

A cromatografia iónica é um método que permite determinar e separar iões. Para detetar e determinar quantitativamente os iões em solução é utilizada a condutância elétrica. Como esta condutância é comum a todas as espécies o detetor de condutividade tem por isso de ser universal a todas as espécies iónicas. Uma das características da cromatografia iónica é usar soluções iónicas como eluente, de modo que as espécies eluídas estejam presentes no eletrólito suporte [116].

As amostras nesta técnica passam por 4 etapas: o transporte, a separação, a deteção e a análise de dados. No transporte a amostra é arrastada, sob pressão, por um eluente líquido com composição e concentração conhecida. Posteriormente os diferentes iões da amostra migram completamente na coluna de separação em diferentes períodos de tempo, de acordo com as interações com os sítios ativos da coluna de separação. A deteção é feita pela célula de condutividade, que monitora e mede a condutância elétrica dos iões da amostra, produzindo um sinal baseado em uma propriedade física ou

## Capítulo 2: Parte experimental

química do analito. O *software* recebe então o sinal da célula de condutividade e analisa os dados comparando os picos da amostra com os produzidos pelos padrões, identificando os iões com base nos tempos de retenção de cada analito.

As vantagens desta técnica prende-se com a simplificação da determinação de espécies iónicas em simultâneo; na sensibilidade a baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menos); os pequenos volumes de amostra necessários e o tempo de análise.

Um factor de elevada importância na cromatografia iónica são as resinas poliméricas utilizadas na coluna de separação. Estas resinas devem ser reticuladas, hidrofílicas, inertes, permitir a difusão dos iões através da estrutura, a uma velocidade finita e praticamente utilizável e ter capacidade de troca iónica. Quando usada uma coluna catiónica as resinas comumente usadas são S-resinas (derivadas de sulfatos) e resinas CM (derivadas de iões carboxilatos), nesta coluna as moléculas positivamente carregadas são atraídas para um suporte sólido carregado negativamente, Já quando é usada uma coluna aniónica as moléculas carregadas negativamente são atraídas por um suporte sólido de carga positiva e as resinas utilizadas são as Q- resinas (derivadas de aminas quaternárias).

Neste trabalho experimental foi utilizando um equipamento *881 Crompaed IC Pro* da *Metrohm* com uma coluna de troca aniónica *Metrosep A Supp 7 250/4.01* para a determinação de bromatos e brometos e uma coluna de troca catiónica *Metrosep C4 250/4.01* na determinação de amónio, ambas da *Metrohm*.



# Capítulo 3

Caracterização dos Materiais



### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

Neste capítulo apresenta-se para os catalisadores heterogêneos preparados com as estruturas NaY e ZSM5 a sua caracterização através de análises morfológicas e estruturais utilizando diferentes técnicas: adsorção de N<sub>2</sub> a – 196°C, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), redução a temperatura programada (TPR), difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varrimento com EDS acoplado (SEM/EDS).

#### 3.1 Análise por adsorção de N<sub>2</sub> (áreas BET)

A fim de avaliar as alterações texturais devido à introdução dos metais nos zeólitos foram determinadas as áreas BET de todos os catalisadores preparados. Estas áreas foram determinadas por análise numérica dos dados obtidos por isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a -196°C (Tabela 4.1).

**Tabela 3.1:** Área BET das amostras estudadas.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
ZSM5	395
PdZSM5	344
CuZSM5	346
ThZSM5	382
RhZSM5	377
Pd/CuZSM5	343
Cu/PdZSM5	374
Rh/CuZSM5	295
Th/CuZSM5	377
Pd/CuZSM5 <sub>IMP</sub>	124
Cu/PdZSM5 <sub>IMP</sub>	86
NaY	728
ThNaY	577
RhNaY	324
Rh/CuNaY	282
Th/CuNaY	498
Pd/CuNaY <sub>IMP</sub>	47
Cu/PdNaY <sub>IMP</sub>	227

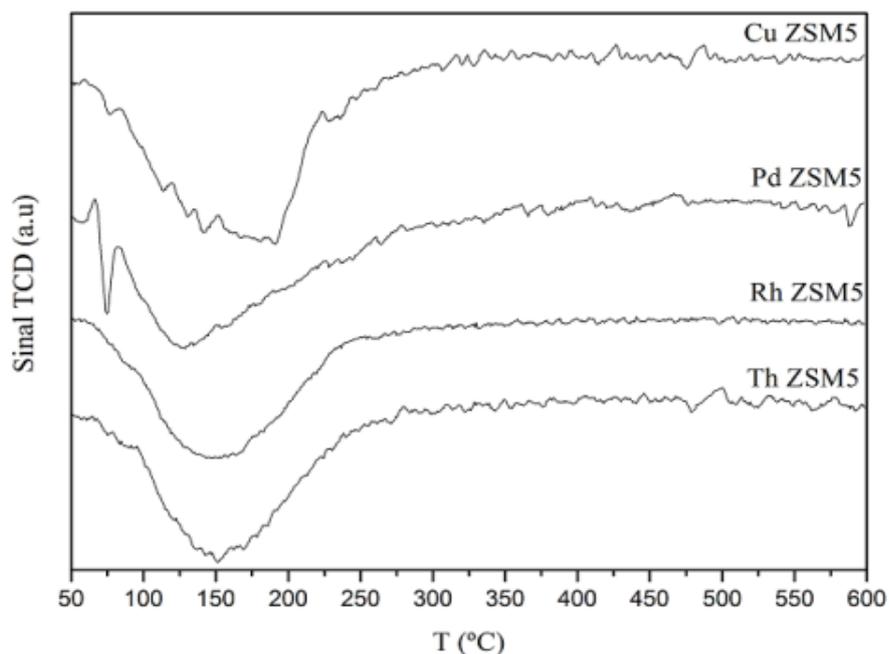
De acordo com a Tabela 3.1, a área superficial dos zeólitos de partida sofrem um decréscimo com a incorporação dos metais, em especial nos catalisadores com a estrutura NaY, onde a diferença entre as áreas do zeólito e dos catalisadores mono e

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

bimetálicos é superior à dos catalisadores preparados com o ZSM5. Os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente apresentam áreas superficiais bastante reduzidas, quando comparadas com os zeólitos de partida ou com os seus homólogos preparados por troca iónica. Este método de preparação, nas condições experimentais utilizadas, promove uma obstrução da porosidade da estrutura resultante da impregnação dos metais.

#### 3.2 Análise por redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos preparados com o ZSM5 são apresentados na Figura 3.1. Para o zeólito ZSM5 apenas foi realizada a comparação entre os diferentes metais em catalisadores monometálicos.



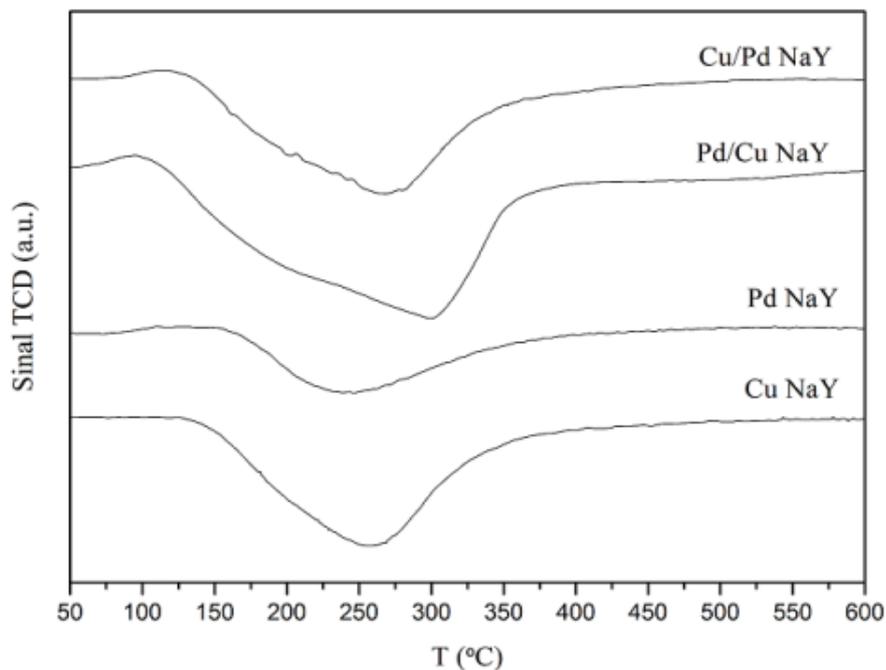
**Figura 3.1:** Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos-ZSM5, preparados por troca iónica.

Observa-se que os picos de redução dos catalisadores monometálicos apresentam o mesmo perfil. O intervalo dos picos de redução nestes catalisadores foi de 100-200 °C, tendo sido a temperatura de 200 °C utilizada para efetuar os ensaios de redução.

A Figura 3.2 mostra que os catalisadores monometálicos de Pd e Cu e os bimetálicos de Pd/Cu e Cu/Pd apresentam picos de redução largos entre 150 °C e 350

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

°C. A temperatura de redução dos catalisadores bimetálicos está entre a dos catalisadores monometálicos de paládio e de cobre concluindo-se que existe um contacto próximo entre os metais.

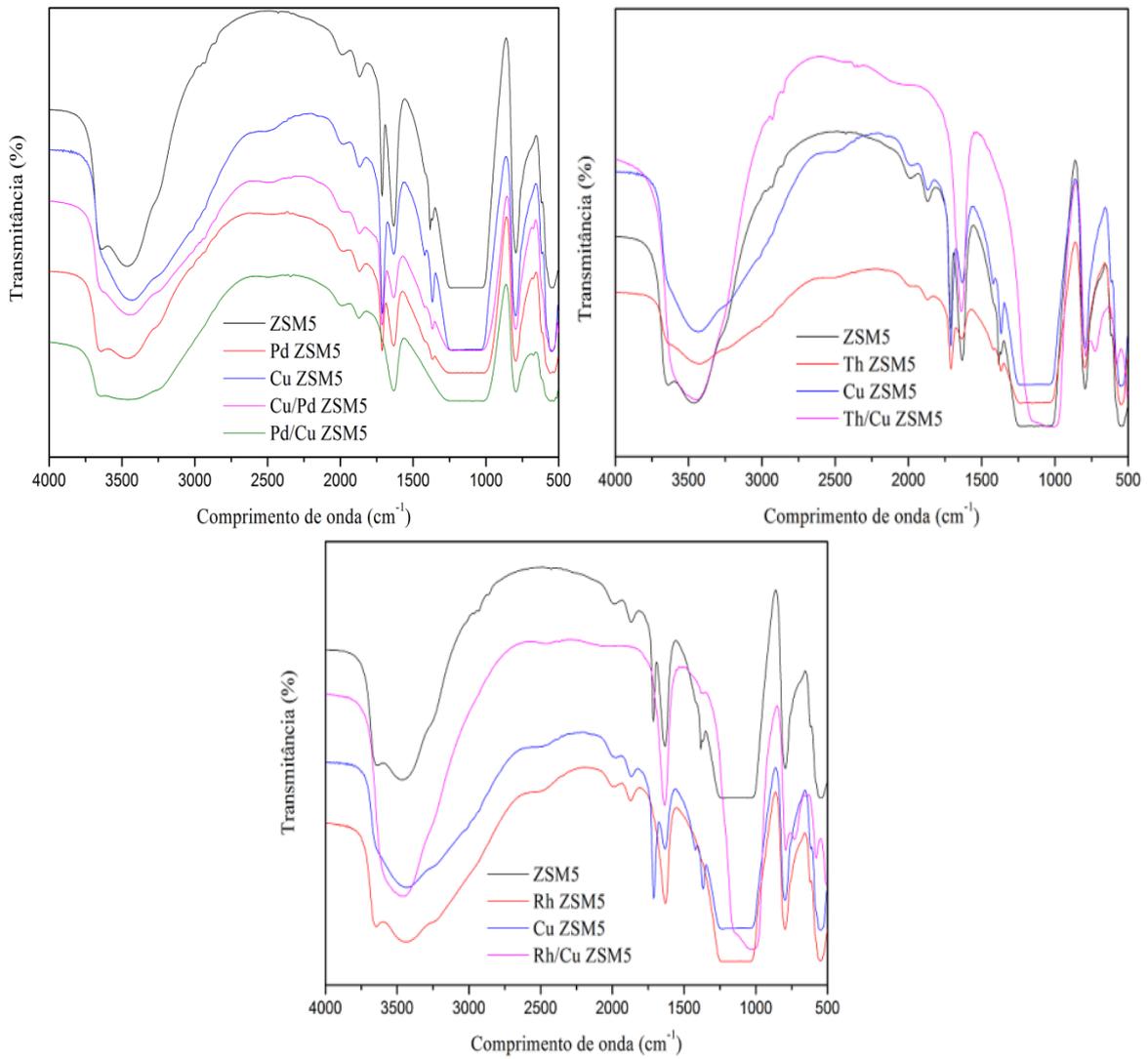


**Figura 3. 2:** Perfis de TPR catalisadores mono e bimetálicos baseados em NaY, preparados por troca iónica.

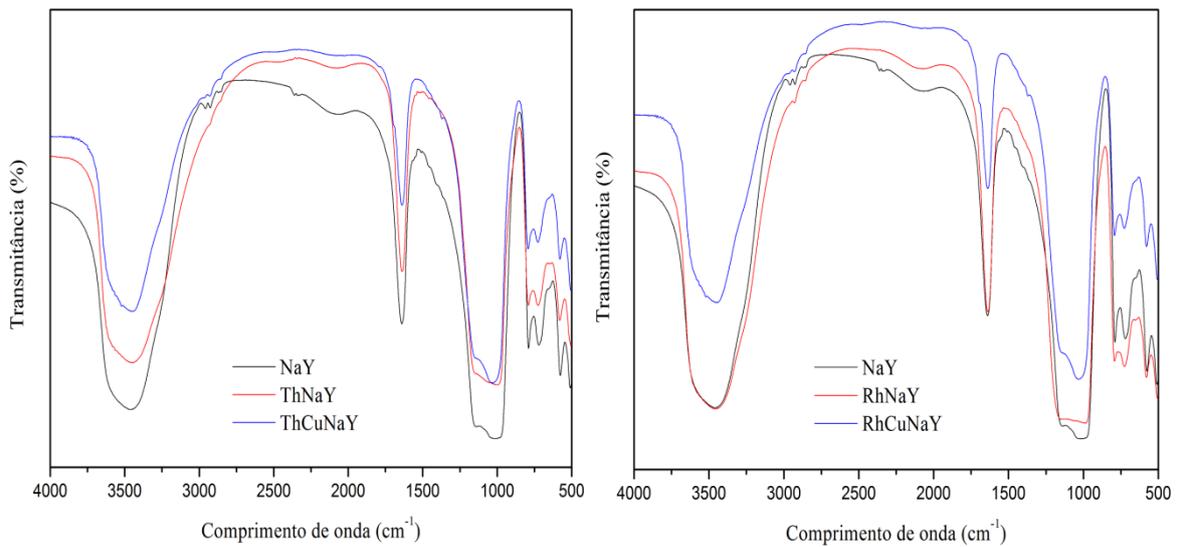
### 3.3 Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A técnica de caracterização por FTIR foi utilizada com o objetivo de avaliar se a incorporação dos diferentes iões promovia alterações na rede cristalina dos zeólitos de partida. Nas Figuras 3.3 e 3.4 estão apresentados os espectros de FTIR dos catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iónica no zeólito ZSM5 e NaY, na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais



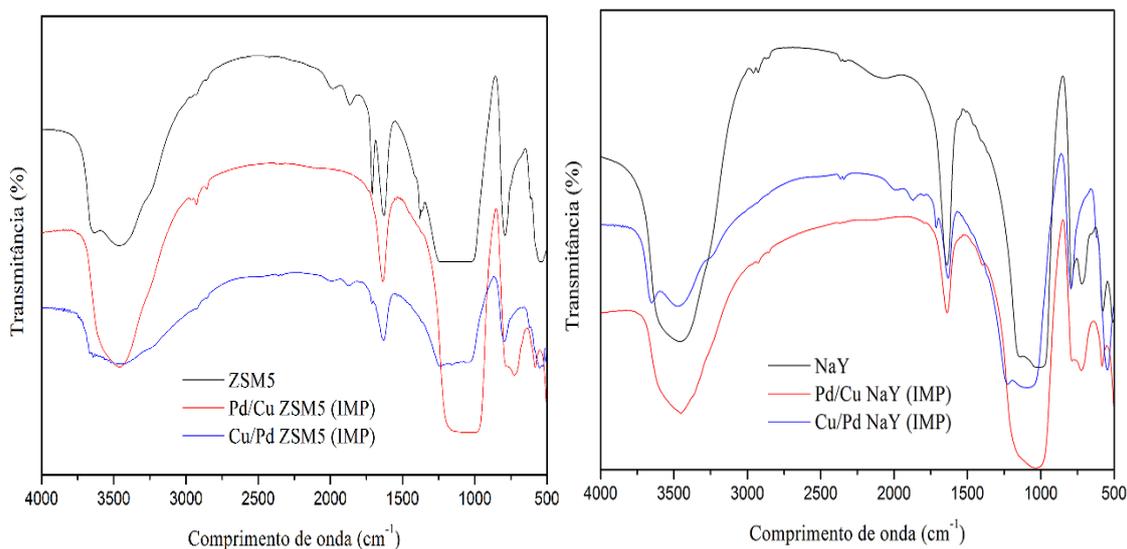
**Figura 3.3:** Espectros de FTIR dos catalisadores monometálicos e bimetálicos preparados por troca iônica no ZSM5.



**Figura 3.4:** Espectros de FTIR dos catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iônica no NaY.

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

Na Figura 3.5 estão apresentados os espectros de FTIR dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação nos zeólitos ZSM5 e NaY, na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.5:** Espectros de FTIR de todos os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente suportados no ZSM5 e NaY.

A presença das bandas características dos zeólitos sobressai-se em todas as amostras. Os espectros são dominados por uma banda larga entre 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  resultante das vibrações de alongamento dos grupos T-O-H da rede e por bandas no intervalo 1300 a 500  $\text{cm}^{-1}$  resultantes das vibrações T-O-T (T=Si, Al) da rede. Neste intervalo, as bandas 500 e 685  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas a 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$  são devidas ao  $\text{SiO}_2$ , enquanto as bandas a 570 e 760  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração Al-O [49, 117]. Os espectros são ainda caracterizados por uma banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  originada pelas vibrações de deformação do grupo O-H da água adsorvida [37, 118]. A comparação entre os espectros dos zeólitos de partida e os espectros dos catalisadores preparados por troca iônica mostra que a introdução dos diferentes metais nas estruturas zeolíticas provocou ligeiros desvios ou alargamento das bandas características dos zeólitos, o que sugere que a estrutura da rede se manteve. Entretanto, os espectros dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação apresentam uma diminuição de intensidade das bandas características dos zeólitos, sugerindo que a estrutura da rede possa estar afetada.

### 3.4 Análise por difração de raios-X (XRD)

A fim de verificar se os procedimentos experimentais por troca iônica ou impregnação provocaram alterações na estrutura cristalina dos zeólito NaY e ZSM5, foram realizadas análises por difração de raios-X. A título de exemplo, são apresentados os difractogramas de raios-X de alguns dos catalisadores mono e bimetálico preparados por troca iônica ou impregnação no ZSM5 (Figura 3.6) e no NaY (Figura 3.7).

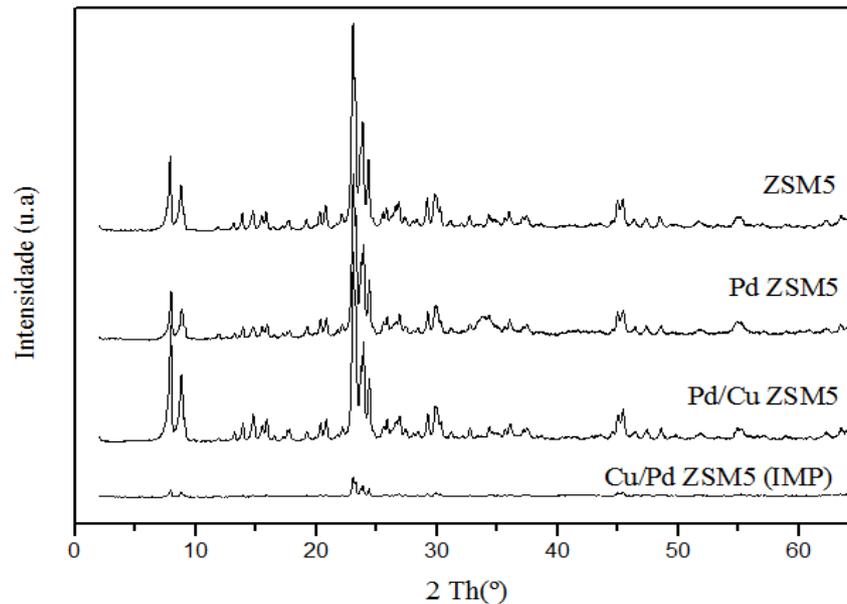


Figura 3.6: Difractogramas de raios-X de ZSM5, PdZSM5, Pd/CuZSM5 e Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub>

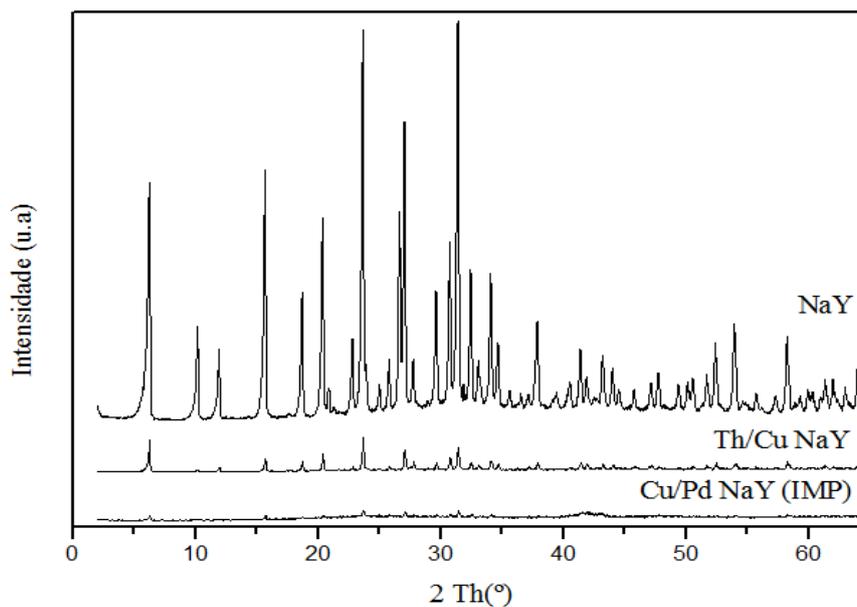


Figura 3.7: Difractogramas de raios-X de NaY, Th/CuNaY e Cu/PdNaY<sub>IMP</sub>

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

Os difractogramas dos zeólitos permutados com os diferentes íons apresentam um padrão semelhante aos dos difractogramas dos zeólitos de partida (NaY e ZSM5), indicando que a estrutura zeolítica não foi alterada com a introdução dos diferentes íons. Entretanto, nos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação em ambos os zeólitos há uma acentuada diminuição da intensidade relativa dos picos característicos dos zeólitos, afetando a cristalinidade dos catalisadores. Não foram observadas novas fases cristalinas nas amostras analisadas, o que indica uma boa dispersão dos metais.

Através da análise por XRD foi possível determinar a cristalinidade relativa. A cristalinidade relativa foi calculada comparando as intensidades médias dos picos mais intensos com as dos zeólitos de origem, considerando os zeólitos de partida como padrão, isto é como sendo 100 % cristalino, de acordo com o métodos padrão ASTM D 3906 e ASTM D 5758, para NaY e ZSM5, respectivamente. Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores determinados para os diferentes catalisadores.

**Tabela 3.2** Cristalinidade relativa determinada por XRD para os zeólitos de partida e os catalisadores.

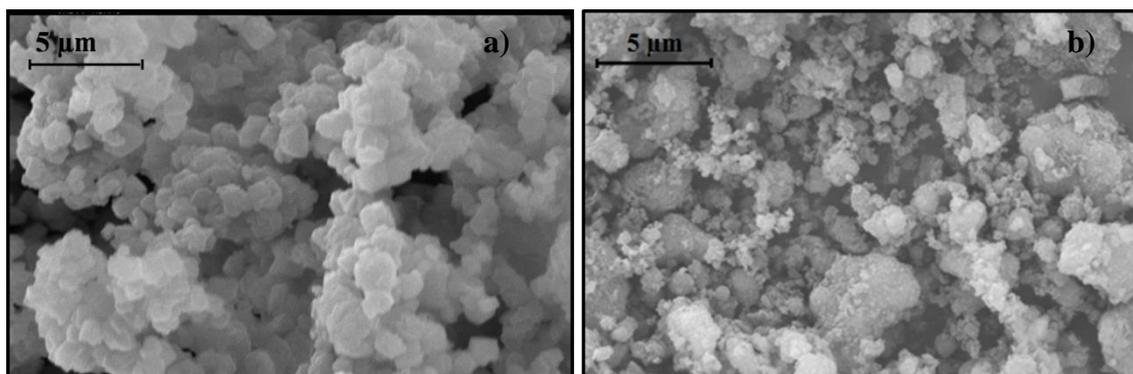
<b>Catalisador</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>
<b>ZSM5</b>	100
<b>PdZSM5</b>	79
<b>Pd/CuZSM5</b>	82
<b>Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub></b>	40
<b>NaY</b>	100
<b>Th/CuNaY</b>	55
<b>Cu/PdNaY<sub>IMP</sub></b>	15

O zeólito mais afetado foi o NaY. A troca iônica provoca uma perda de cerca de 50% da cristalinidade, enquanto o processo por impregnação leva a uma redução acentuada da cristalinidade, de acordo com a redução da área BET determinada pela análise por adsorção de N<sub>2</sub> (Tabela 3.1). O processo de troca iônica afeta pouco a

crystalinidade do ZSM5, observando-se a maior perda de cristalinidade no catalisador bimetálico preparado por impregnação.

#### 3.5 Análise por microscopia de varrimento (SEM)

Através da técnica de SEM com EDX acoplado foi possível obter informações sobre a morfologia das amostras zeolíticas iniciais e modificadas pelos processos de permuta iônica ou impregnação. Na Figura 3.8 encontra-se as micrografias dos zeólitos de partida ZSM5 e NaY com uma amplitude de 5000x e escala de 5 $\mu$ m.



**Figura 3.8:** Micrografias de SEM de a) NaY; b) ZSM5, com a mesma resolução.

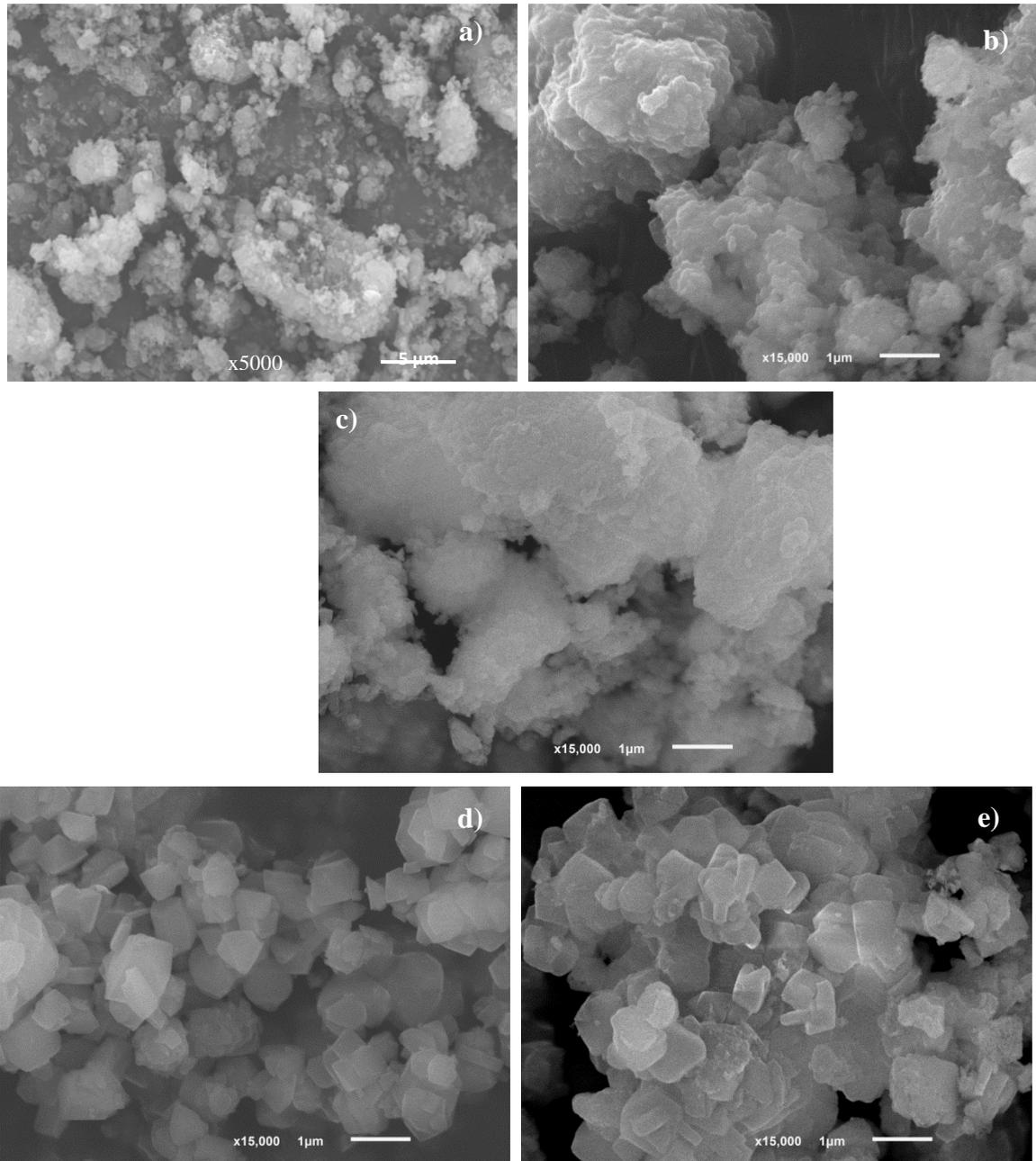
Pode-se observar que os zeólitos de partida têm diferentes morfologias e tamanhos de partículas. O zeólito NaY apresenta partículas cúbicas bem formadas com tamanho médio de cerca de 0,7  $\mu$ m. A morfologia das partículas individuais do zeólito ZSM5 apresenta agregados maiores e irregulares, sendo, por isso difícil determinar o tamanho médio das partículas primárias da imagem SEM.

A Figura 3.8 apresenta as micrografias dos catalisadores Pd/CuZSM5, Cu/PdZSM5 e Th/CuNaY preparados por troca iônica e Cu/PdZSM5 e Cu/PdNaY preparados por impregnação incipiente, com diferentes resoluções.

As micrografias dos catalisadores bimetálicos mostram uma morfologia típica de um zeólito aluminossilicato microcristalino, exibindo partículas pequenas de forma geométrica bem definida. A dimensão média das partículas dos catalisadores bimetálicos Th/CuNaY mantém-se entre 0,6-1,8  $\mu$ m e de Cu/PdNaY<sub>IMP</sub> entre 1,0-1,8  $\mu$ m. Neste último catalisador é observado a presença de pequenas partículas com morfologias diferentes que provavelmente são devido à presença dos metais impregnados no NaY. Em relação aos catalisadores bimetálicos preparados no ZSM5, a morfologia é muito semelhante ao zeólito de partida e não se observa a presença de

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

outras partículas, sobretudo no catalisador bimetálico preparado por impregnação (Figura 3.9c).



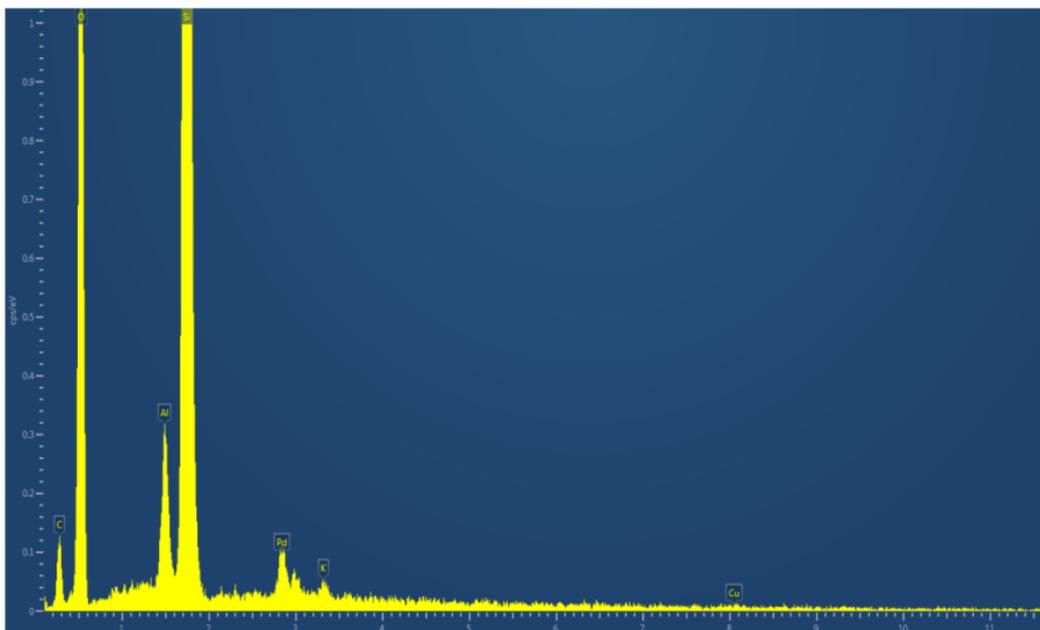
**Figura 3.9:** Micrografias de SEM de a) Pd/CuZSM5; b) Cu/PdZSM5; c) Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub>; d) Th/CuNaY; e) Cu/PdNaY<sub>IMP</sub> com diferentes resoluções.

Mais uma vez, torna-se difícil o cálculo do tamanho das partículas, tal como do zeólito de partida, uma vez que os aglomerados são bastante irregulares tanto nos catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica ou por impregnação incipiente, sugerindo que a presença dos metais no ZSM5, independentemente do método de

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

preparação, não altera a morfologia dos zeólitos de partida. Também se verifica que os processos de preparação e de calcinação levam à agregação das partículas zeolíticas, o que seria de esperar pois esta estrutura tem tendência a formar aglomerados.

Como o SEM tem acoplado detetores de energia dispersiva de raios-X (EDX), foi possível obter os espectros de EDX das amostras. Como exemplo apresenta-se na Figura 3.10 o espectro de EDX do catalisador Cu/PdZSM5 preparado por troca iónica.



**Figura 3.10:** Espectro de EDX de Cu/PdZSM5 preparado por troca iónica

Através de EDX é possível detetar a presença dos metais presentes nas estruturas zeolíticas em estudo. Este tipo de análise também permite quantificar os iões, assim como a análise da composição atómica total dos zeólitos NaY e ZSM5 (Tabela 3.3).

A análise da composição mássica dos catalisadores bimetálicos preparados indica que a sua composição varia significativamente, de forma não direta, com os metais de troca e com as estruturas zeolíticas.

### Capítulo 3: Caracterização dos Materiais

**Tabela 3.3:** Composição mássica (wt%) de catalisadores bimetálicos obtidos por EDX.

Catalisador	Mássica (wt %)
Cu/PdZSM5	0,1 (Cu)
	1,9 (Pd)
Pd/CuZSM5	1,0 (Cu)
	1,4 (Pd)
Rh/CuZSM5	0,3 (Cu)
	0,1 (Rh)
Th/CuZSM5	2,1 (Cu)
	3,6 (Th)
Pd/CuZSM5 <sub>IMP</sub>	1,7 (Cu)
	1,2 (Pd)
Cu/PdZSM5 <sub>IMP</sub>	2,1 (Cu)
	1,8 (Pd)
Cu/PdNaY <sub>IMP</sub>	2,2 (Cu)
	2,0 (Pd)
Pd/CuNaY <sub>IMP</sub>	2,0 (Cu)
	1,3 (Pd)
Th/CuNaY	2,3 (Cu)
	0,1 (Th)
Rh/CuNaY	0,6 (Cu)
	0,1 (Rh)

#### 3.6 Determinação do $\text{pH}_{\text{pzc}}$ dos zeólitos de partida

Os valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  determinados foram 7,1 para NaY e 4,4 para o ZSM5. O zeólito NaY apresenta um carácter neutro devido à presença de iões sódio como contra ião em detrimento de protões na rede zeolítica. O valor mais baixo de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  encontrado para o ZSM5 é devido à presença dos iões  $\text{NH}_4^+$  antes da preparação dos catalisadores, o que confere um carácter ácido ao zeólito. Após introdução do metal e posterior calcinação, o carácter ácido deste zeólito mantém-se pois o grupo  $\text{NH}_4^+$  é substituído por protões.



# Capítulo 4

Redução Catalítica de Nitratos



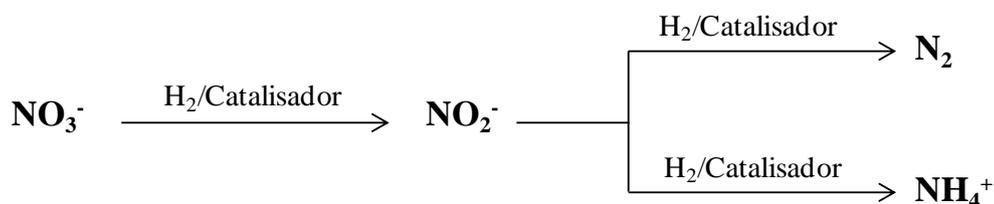
## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

Neste capítulo apresentam-se os estudos da atividade catalítica dos catalisadores mono e bimetalicos preparados nos zeólitos (NaY e ZSM5) com diferentes metais de transição, na redução catalítica de nitratos.

Inicia-se o capítulo com os estudos realizados sobre os catalisadores monometálicos, descrevendo-se os resultados obtidos da atividade catalítica na reação de nitratos efetuada em atmosfera normal e temperatura ambiente. De seguida apresentam-se os resultados obtidos com os catalisadores bimetalicos preparados por troca iónica e impregnação. O capítulo finaliza com a comparação dos resultados obtidos entre os melhores catalisadores preparados.

### 4.1. Redução catalítica de Nitratos

A reação escolhida para testar as propriedades catalíticas das amostras preparadas foi a redução de nitratos em fase aquosa em atmosfera normal e temperatura ambiente. A Figura 4.1 apresenta o esquema da reação. A redução de nitrato prossegue por uma via que envolve reações consecutivas e competitivas onde o nitrato é reduzido a nitrito que por sua vez é convertido em azoto como produto principal e amónio como subproduto indesejável [14, 65, 68].



**Figura 4.1:** Esquema da redução catalítica de nitratos

De acordo com o mecanismo, os catalisadores ideais são aqueles que convertem o nitrato em azoto e minimizam a formação de amónio, ou que este esteja abaixo dos limites permitidos por lei. Como já foi mencionado os limites de nitrato, de nitrito e de amónio nas águas potáveis são 50, 0,50 e 0,50 mg/L, respetivamente.

Foi estudada a atividade e seletividade de dezasseis catalisadores mono e bimetalicos todos preparados a partir de uma solução aquosa 0,01 M dos metais por

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

permuta iónica e/ou impregnação incipiente na redução de nitratos. Na Tabela 4.1 apresenta-se os catalisadores utilizados nesta reação.

**Tabela 4.1:** Catalisadores mono e bimetálicos estudados na redução de bromatos a brometos.

<b>Zeólito</b>	<b>Catalisadores monometálicos<sup>a</sup></b>	<b>Catalisadores bimetálicos<sup>b</sup></b>	<b>Catalisadores bimetálicos<sup>b</sup></b>
<b>ZSM5</b>	CuZSM5	Cu/PdZSM5	Cu/PdZSM5 <sub>IMP</sub>
	PdZSM5	Pd/CuZSM5	Pd/CuZSM5 <sub>IMP</sub>
	ThZSM5	Rh/CuZSM5	-
	RhZSM5	Th/CuZSM5	-
	ThNaY	Rh/CuNaY	-
<b>NaY</b>	RhNaY	Th/CuNaY	-
	-	-	Cu/PdNaY <sub>IMP</sub>
	-	-	Pd/CuNaY <sub>IMP</sub>

<sup>a</sup> Catalisadores preparados por troca iónica; <sup>b</sup> Catalisadores preparados por impregnação

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada em função da conversão de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e as seletividades do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), de amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) e do azoto ( $\text{N}_2$ ) foram determinadas através das seguintes expressões 4.1 a 4.4.

$$X_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{NO}_3^-}}{n_{\text{NO}_3^-}} \quad (4.1)$$

$$S_{\text{NO}_2^-} = \frac{n_{\text{NO}_2^-}}{n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{NO}_3^-}} \quad (4.2)$$

$$S_{\text{NH}_4^+} = \frac{n_{\text{NH}_4^+}}{n_{\text{NO}_3^-} - n_{\text{NO}_3^-}} \quad (4.3)$$

$$S_{\text{N}_2} = S_{\text{NO}_3^-} - S_{\text{NO}_2^-} \quad (4.4)$$

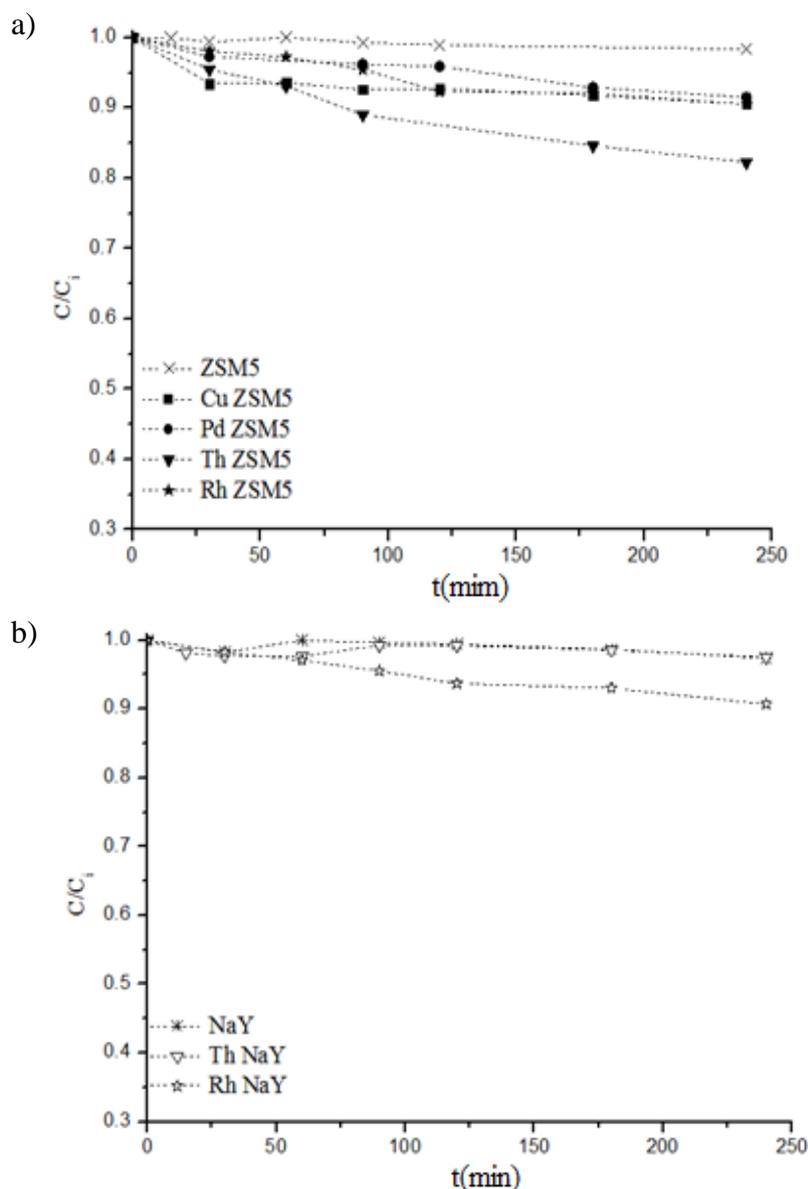
onde,  $n_{\text{NO}_3^-}$  é a quantidade inicial de nitrato (mmol) e  $n_{\text{NO}_3^-}$ ,  $n_{\text{NO}_2^-}$ ,  $n_{\text{NH}_4^+}$  e  $n_{\text{N}_2}$  são as quantidades das respetivas espécies (mmol) em função do tempo t (min).

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

### 4.1.1. Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores monometálicos

A fim de verificar a possibilidade de adsorção e/ou redução de nitrato com os zeólitos, foram realizados ensaios usando o NaY e o ZSM5. Ambos os zeólitos não apresentam atividade na reação estudada.

A Figura 4.2 apresenta a evolução da concentração de nitrato nas condições experimentais estudadas para todos os catalisadores monometálicos preparados por troca iônica no ZSM5 (Figura 4.2 a) e NaY (Figura 4.2 b).



**Figura 4.2:** Concentrações adimensionais de  $\text{NO}_3^-$  em função do tempo de reação a) catalisadores monometálicos preparados por troca iônica em ZSM5; b) catalisadores monometálicos preparados por troca iônica em NaY. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ )

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

De acordo com os resultados, os catalisadores monometálicos preparados em ambas as estruturas ZSM5 e NaY são pouco ativos na redução de nitrato. Os catalisadores monometálicos são geralmente inativos nesta reação, estando os resultados obtidos de acordo com a literatura [8, 10, 13].

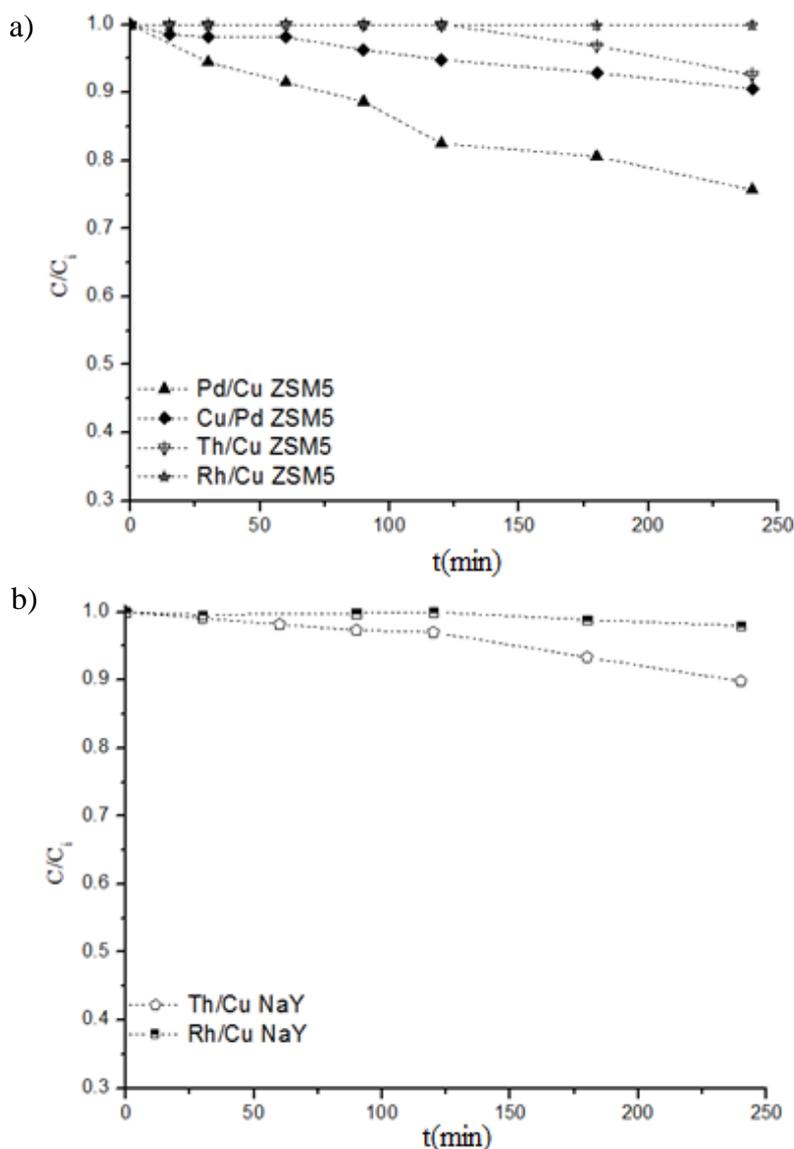
Dentro dos metais estudados, o catalisador monometálico ThZSM5 apresentou uma conversão de nitrato de 18 % ao fim de 4 h de reação. Apesar de este metal ainda não ter sido estudado neste tipo de reação, estes resultados indicam que o ião nitrato pode ser reduzido na presença deste catalisador monometálico mas com uma velocidade de degradação muito baixa [2]. No entanto, o mesmo metal (Th) quando é preparado no NaY por troca iônica não apresenta qualquer tipo de atividade, sendo o RhNaY o que apresentou melhor conversão, confirmando-se assim que a estrutura da matriz também tem influência no desempenho dos catalisadores [11, 57, 59, 61].

### 4.1.2. Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores bimetalicos preparados por troca iônica

A reação de redução de nitratos em azoto é conhecida por utilizar catalisadores bimetalicos na presença de um agente redutor. Os catalisadores monometálicos foram submetidos a uma segunda troca iônica a fim de obter os catalisadores bimetalicos. A atividade catalítica é aumentada na presença de um segundo metal com propriedades de fixar o agente redutor, o hidrogénio. Nos catalisadores bimetalicos estudados, o cobre é sempre utilizado como metal promotor.

A Figura 4.3 apresenta os resultados catalíticos obtidos com os catalisadores bimetalicos preparados por troca iônica com os zeólitos ZSM5 e NaY na redução catalítica de nitratos. Os resultados catalíticos dos catalisadores bimetalicos Cu/PdNaY e Pd/CuNaY preparados no âmbito de um trabalho de projeto individual “*Redução de Nitratos via catalisadores mono e bimetalicos em zeólitos*” [96] foram comparados com os catalisadores Th/CuNaY e Rh/CuNaY.

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos



**Figura 4.3:** Concentrações adimensionais de  $\text{NO}_3^-$  em função do tempo de reação a) catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica em ZSM5; b) catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica em NaY. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

Vorlop *et al.* [69] estudou a redução de nitrato na presença de catalisadores bimetálicos e de um agente redutor. Outros estudos foram realizados para encontrar catalisadores mais eficientes [8, 10, 11, 57-61, 81]. Dentro destes catalisadores bimetálicos, o par Pd/Cu parece ser o mais promissor [8, 10, 89], o que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho. A maior atividade catalítica em ambos os zeólitos é observada quando um dos pares tem um metal nobre. O catalisador que

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

apresentou melhor conversão foi o par Pd/CuZSM5 seguido do Cu/PdZSM5, com uma conversão de 24 %.

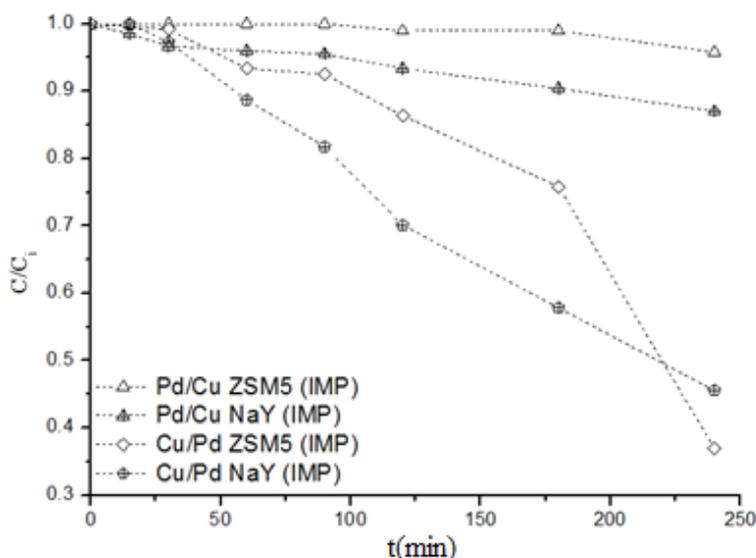
Apesar do catalisador monometálico ThZSM5 mostrar uma conversão de nitrato de 18 % o mesmo já não acontece quando é introduzido o cobre como metal promotor (Th/CuZSM5), neste caso a conversão baixa para 7 %. Neste catalisador não se observa o efeito sinérgico dos dois metais, provavelmente a disposição dos metais presente no catalisador impede que haja uma melhor conversão. A ordem de atividade para a redução de nitratos observada com o zeólito ZSM5 foi Pd/CuZSM5 > Cu/PdZSM5 > Th/CuZSM5 > Rh/CuZSM5.

No caso do zeólito NaY, o par Th/Cu foi o que apresentou conversão de nitrato mais elevada. De acordo com [96], os pares Cu/PdNaY e Pd/CuNaY são bastante eficientes na redução, sendo que a maior atividade é verificada para o par Cu/Pd no final da reação. A ordem de atividade para a redução de nitratos é Cu/PdNaY > Pd/CuNaY. Os catalisadores monometálicos de Pd e Cu em ambos os zeólitos não apresentam uma atividade significativa, o que indica que a presença de dois metais (Pd ou Cu) no catalisador é determinante a fim de aumentar a atividade catalítica. O efeito de sinergia entre o par cobre e o paládio é importante na reação. O Cu adsorve o NO<sub>3</sub> e promove a sua redução, enquanto o Pd adsorve o hidrogénio e promove a redução do cobre. A estrutura zeolítica também é importante na preparação dos catalisadores, a ordem de atividade para a redução de nitratos em relação às estruturas é Cu/PdNaY > Pd/CuNaY > Pd/CuZSM5 > Cu/PdZSM5.

A ordem do metal inserido por troca iónica afeta a atividade catalítica do catalisador. Os metais estão bem dispersos na estrutura do zeólito, no entanto, o metal nobre pode não estar acessível para a redução por haver sobreposição do cobre ou de estar em lugares da estrutura inacessíveis. De acordo com os resultados obtidos por análise química EDX, as percentagens de Pd e Cu neste catalisador são de 1,90 wt% e 0,10 wt% respetivamente, comparando esses valores com os do par Pd/CuNaY (1,60 wt% Pd e 0,84 wt% Cu) testado em [96] verifica-se que a razão Pd/Cu é 10 vezes superior no Pd/CuZSM5. Razão demasiado elevada de metal nobre em detrimento do cobre afeta a redução catalítica dos nitratos.

### 4.1.3. Redução catalítica de nitratos na presença dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação

A Figura 4.4 apresenta as conversões do nitrato para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação em ambas as estruturas.



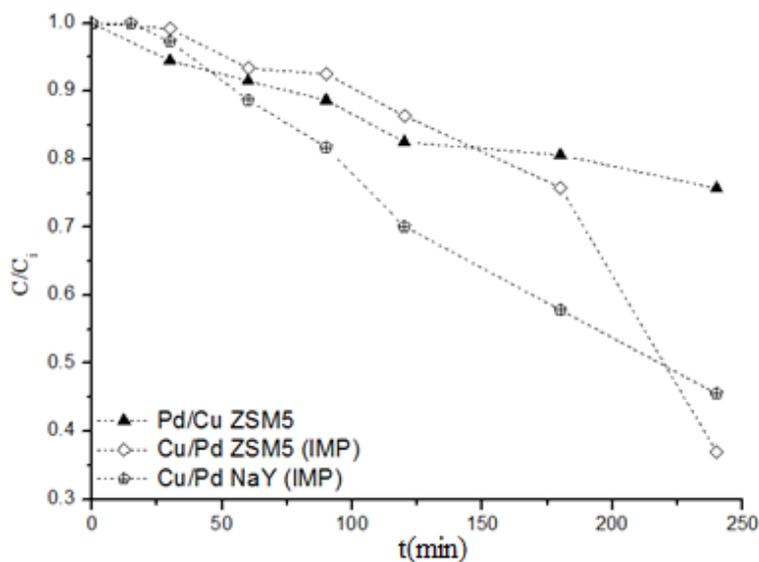
**Figura 4.4:** Concentrações adimensionais de  $\text{NO}_3^-$  em função do tempo de reação para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação no ZSM5 e no NaY. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ )

De acordo com os resultados, os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação em ambas as estruturas ZSM5 e NaY mostram maior conversão do nitrato quando é utilizado o par Cu/Pd. Através do método de impregnação incipiente os metais estão mais acessíveis nos poros do zeólito, resultando melhor desempenho dos catalisadores.

O catalisador bimetálico  $\text{Cu/PdNaY}_{\text{IMP}}$  é bastante eficiente na redução, sendo que a maior atividade é verificada para o catalisador  $\text{Cu/PdZSM5}_{\text{IMP}}$  no final da reação. A razão Pd/Cu nestes catalisadores, obtida por EDS, foi 0,91 e 0,86, respectivamente. A ordem de atividade para a redução de nitratos é  $\text{Cu/PdZSM5}_{\text{IMP}} > \text{Cu/PdNaY}_{\text{IMP}} > \text{Pd/CuNaY}_{\text{IMP}} > \text{Pd/CuZSM5}_{\text{IMP}}$ .

### 4.1.4. Comparação dos catalisadores na redução catalítica de nitratos

A Figura 4.5 mostra que os catalisadores Cu/PdZSM5 e Cu/PdNaY preparados por impregnação incipiente apresentam uma atividade mais elevada que o melhor catalisador bimetalico preparado por troca iônica, comprovando assim que o método de preparação dos catalisadores tem influência no desempenho dos catalisadores bimetalicos na redução de nitratos.

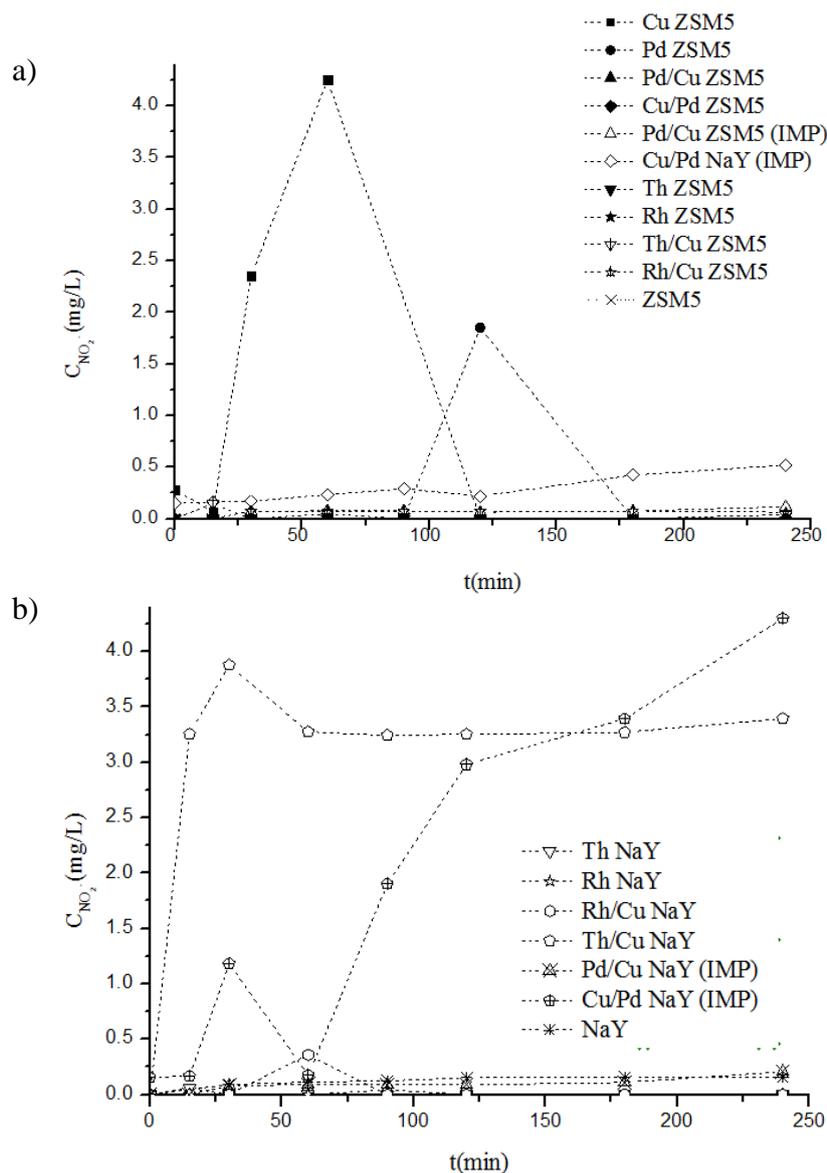


**Figura 4.5:** Concentrações adimensionais de  $\text{NO}_3^-$  em função do tempo de reação para os catalisadores bimetalicos Cu/Pd preparados por impregnação em ZSM5 e NaY e o catalisador Pd/Cu preparado por troca iônica. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

Os valores de conversão dos nitratos são dependentes da razão Pd/Cu, em concordância com os resultados discutidos anteriormente. O catalisador Pd/CuZSM5 preparado por troca iônica apresenta uma razão de 19, enquanto a razão Pd/Cu nos catalisadores preparados por impregnação é 1. Provavelmente a disposição dos metais e sua acessibilidade é determinante na reação.

A Figura 4.6 apresenta as conversões do nitrito para todos catalisadores preparados em ambas as estruturas.

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

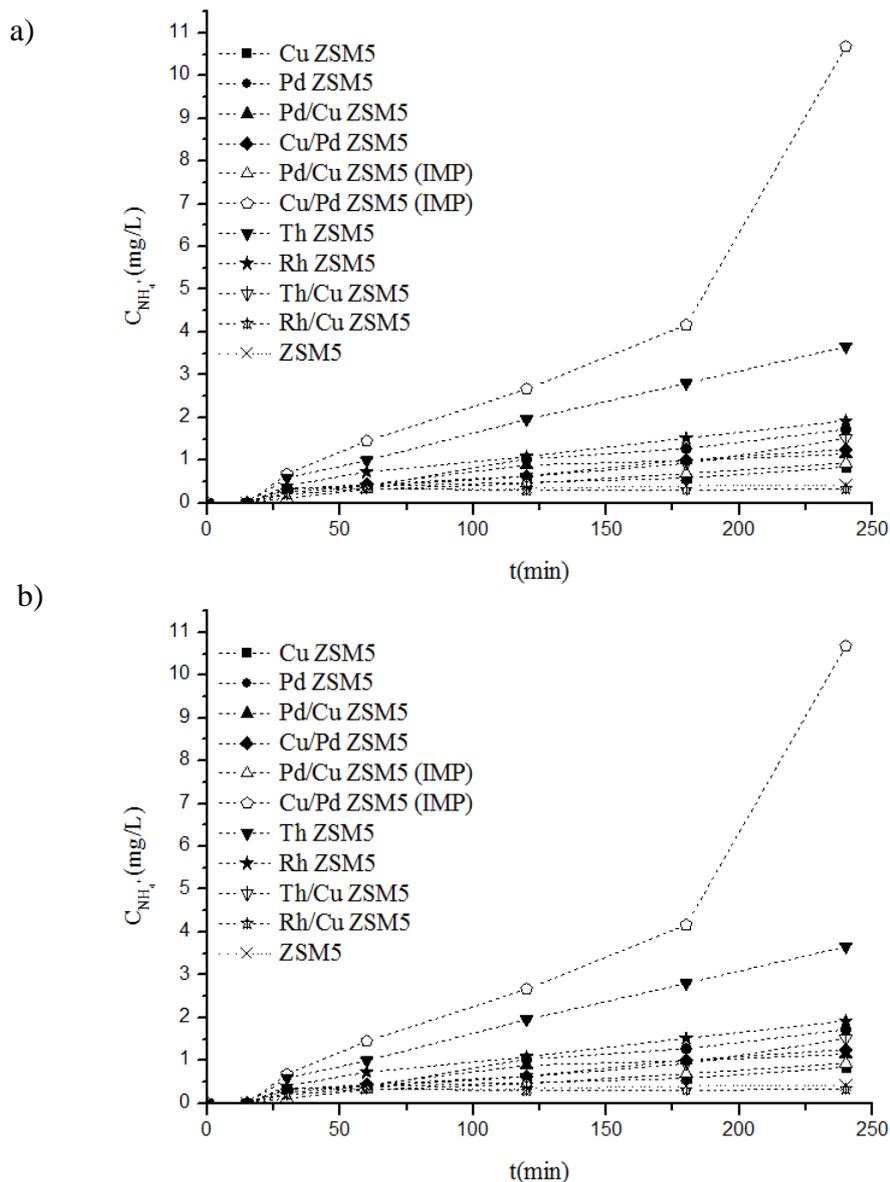


**Figura 4.6:** Concentrações de  $\text{NO}_2^-$  em função do tempo de reação a) catalisadores suportados em ZSM5; b) catalisadores suportados em NaY. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador = 0,5 g/L,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

A maior concentração de nitrito é observada para os catalisadores preparados no NaY.

A concentração de amônio aumenta gradualmente com a conversão de nitrato em todos os catalisadores (Figura 4.7), os valores mais elevados são os obtidos para os catalisadores que apresentam uma maior conversão de nitrato (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3).

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos



**Figura 4. 7:** Concentrações adimensionais de  $\text{NH}_4^+$  em função do tempo de reação a) catalisadores suportados em ZSM5; b) catalisadores suportados em NaY. ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

A Tabela 4.2 sumariza a conversão de  $\text{NO}_3^-$  e as seletividades de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{N}_2$ , após 4 h de reação.

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

**Tabela 4.2:** Conversão de  $\text{NO}_3^-$  e seletividades de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{N}_2$  após 4 h de reação

Catalisador	$X_{\text{NO}_3^-}$	$S_{\text{NO}_2}(\%)$	$S_{\text{NH}_4^+}(\%)$	$S_{\text{N}_2}(\%)$
<b>CuZSM5</b>	0,09	0,00	34,1	65,9
<b>PdZSM5</b>	0,07	-	-	-
<b>Cu/PdZSM5</b>	0,09	0,00	56,4	43,6
<b>Pd/CuZSM5</b>	0,24	0,00	20,1	79,9
<b>RhZSM5</b>	0,10	0,00	93,7	6,3
<b>Rh/CuZSM5</b>	0,00	-	-	-
<b>RhNaY</b>	0,09	0,00	80,7	19,3
<b>Rh/CuNaY</b>	0,00	-	-	-
<b>ThZSM5</b>	0,18	0,00	91,7	8,3
<b>Th/CuZSM5</b>	0,07	0,00	84,3	14,8
<b>ThNaY</b>	0,00	-	-	-
<b>Th/CuNaY</b>	0,10	0,00	0,00	100
<b>Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,63	0,3	11,6	88,1
<b>Pd/CuZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,04	-	-	-
<b>Cu/PdNaY<sub>IMP</sub></b>	0,59	9,6	36,6	53,8
<b>Pd/CuNaY<sub>IMP</sub></b>	0,13	2,6	0,01	97,4

De acordo com os resultados da Tabela 4.2 que resume a conversão de nitrato e seletividades para os diferentes catalisadores avaliados, observa-se que a maior conversão de nitrato foi obtida com o catalisador Cu/PdZSM5 preparado por impregnação incipiente, pois ao final de 4 h de reação, converte 63 % do nitrato, com uma seletividade elevada em azoto e baixa em amónio. A redução do nitrato para as amostras estudadas tem a seguinte ordem:  $\text{Cu/PdZSM5}_{\text{IMP}} > \text{Cu/PdNaY}_{\text{IMP}} \gg \text{Pd/CuZSM5} > \text{ThZSM5} > \text{Pd/CuNaY}_{\text{IMP}}$  nas condições experimentais testadas. Todavia o catalisador de  $\text{Cu/PdNaY}_{\text{IMP}}$  tem o inconveniente de ser apenas moderadamente seletivo em azoto (53,8 %).

## Capítulo 4: Redução catalítica de Nitratos

### 4.2 Lixiviação

Considerando-se a aplicação prática destes catalisadores no tratamento da água, é importante encontrar catalisadores não apenas ativos para a redução do nitrato, mas também estáveis, sem a existência de lixiviação dos metais, a fim de evitar o aumento da toxicidade dos efluentes. Portanto, após cada teste catalítico, foi medida a quantidade de metais lixiviados durante a reação. A Tabela 4.3 apresenta a percentagens de Cu e Pd lixiviado nos catalisadores selecionados.

**Tabela 4.3:** Percentagens de metal lixiviados após cada reação

Catalisador	Pd (wt%)	Cu (wt%)
<b>Cu ZSM5</b>	-	0,42
<b>Pd ZSM5</b>	0,00	-
<b>Cu/Pd ZSM5</b>	0,00	0,28
<b>Pd/Cu ZSM5</b>	0,00	0,00
<b>Rh/Cu ZSM5</b>	-	0,00
<b>Rh/Cu NaY</b>	-	0,00
<b>Th/Cu ZSM5</b>	-	0,00
<b>Th/Cu NaY</b>	-	0,00
<b>Cu/Pd ZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,00	0,03
<b>Pd/Cu ZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,00	0,06
<b>Cu/Pd NaY<sub>IMP</sub></b>	0,00	0,06
<b>Pd/Cu NaY<sub>IMP</sub></b>	0,16	0,02

Na maioria dos catalisadores testados não ocorreu lixiviação para o Pd com exceção do Pd/CuNaY preparado por impregnação incipiente com uma percentagem de lixiviação de 0,16 %. Em relação ao Cu, nos catalisadores bimetálicos com Th e Rh não se verifica qualquer lixiviação. A lixiviação de Cu foi significativamente maior nos catalisadores CuZSM5 e PdZSM5. Os catalisadores preparados por impregnação incipiente apresentam percentagens de lixiviação bastante mais baixas em relação aos preparados por troca iônica.

# Capítulo 5

Redução Catalítica de Bromatos



## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

Neste capítulo apresentam-se os estudos da atividade catalítica dos catalisadores mono e bimetálicos preparados nos zeólitos (NaY e ZSM5) com diferentes metais de transição, na redução catalítica de bromatos.

Em primeiro lugar são apresentados os resultados obtidos para os catalisadores mono e bimetálicos com os metais Pd e Cu, seguido de discussão e comparação nas diferenças da atividade entre os catalisadores. Em seguida, apresenta-se os resultados do estudo da variação da concentração do segundo metal nos catalisadores baseados em NaY, preparados por troca iónica. São ainda apresentados e discutidos os resultados obtidos para o zeólito NaY com diferentes partículas a fim de verificar o efeito do tamanho das partículas do suporte na atividade catalítica. Os resultados com os metais Th e Rh nos catalisadores mono e bimetálicos também serão discutidos. Por último, são expostos resultados efetuados em ensaios com catalisadores bimetálicos de Pd e Cu preparados por impregnação incipiente.

### 5.1. Redução catalítica de bromatos

A redução catalítica de bromatos usando  $H_2$  como agente redutor tem sido pouco estudada. Neste estudo utilizou-se como valor paramétrico de 10 mg/L, de acordo com o Decreto lei nº 243/2001, como eventual contaminação das águas por bromatos

Tal como na redução catalítica dos nitratos, foram testados 25 catalisadores preparados no ZSM5 e NaY por permuta iónica e/ou impregnação incipiente. Os catalisadores testados preparados por troca iónica com o par Cu/Pd em NaY foram preparados no âmbito do relatório do projecto individual “*Redução de Nitratos via catalisadores mono e bimetálicos em zeólito*” [96]. Na Tabela 6.1 apresenta-se os catalisadores utilizados nesta reação.

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

**Tabela 5.1:** Catalisadores mono e bimetalícos estudados na redução de bromatos em brometos.

<b>Zeólito</b>	<b>Catalisadores monometalícos<sup>a</sup></b>	<b>Catalisadores bimetalícos<sup>b</sup></b>	<b>Catalisadores bimetalícos<sup>b</sup></b>
<b>ZSM5</b>	CuZSM5	Cu/PdZSM5	Cu/PdZSM5 <sub>IMP</sub>
	PdZSM5	Pd/CuZSM5	Pd/CuZSM5 <sub>IMP</sub>
	ThZSM5	Rh/CuZSM5	-
	RhZSM5	Th/CuZSM5	-
	CuNaY	-	-
	PdNaY	-	-
	-	Cu/PdNaY	-
	-	Pd/CuNaY	-
	ThNaY	Th/CuNaY	-
	RhNaY	Rh/CuNaY	-
<b>NaY</b>	-	-	Cu/PdNaY <sub>IMP</sub>
	-	-	Pd/CuNaY <sub>IMP</sub>
	-	Cu/Pd <sub>0,02</sub> NaY	-
	-	Pd/Cu <sub>0,02</sub> NaY	-
	CunanoY	-	-
	-	Cu/PdnanoY	-
	-	Cu/Pd <sub>0,02</sub> nanoY	-

<sup>a</sup> Catalisadores preparados por troca iónica; <sup>b</sup> Catalisadores preparados por impregnação

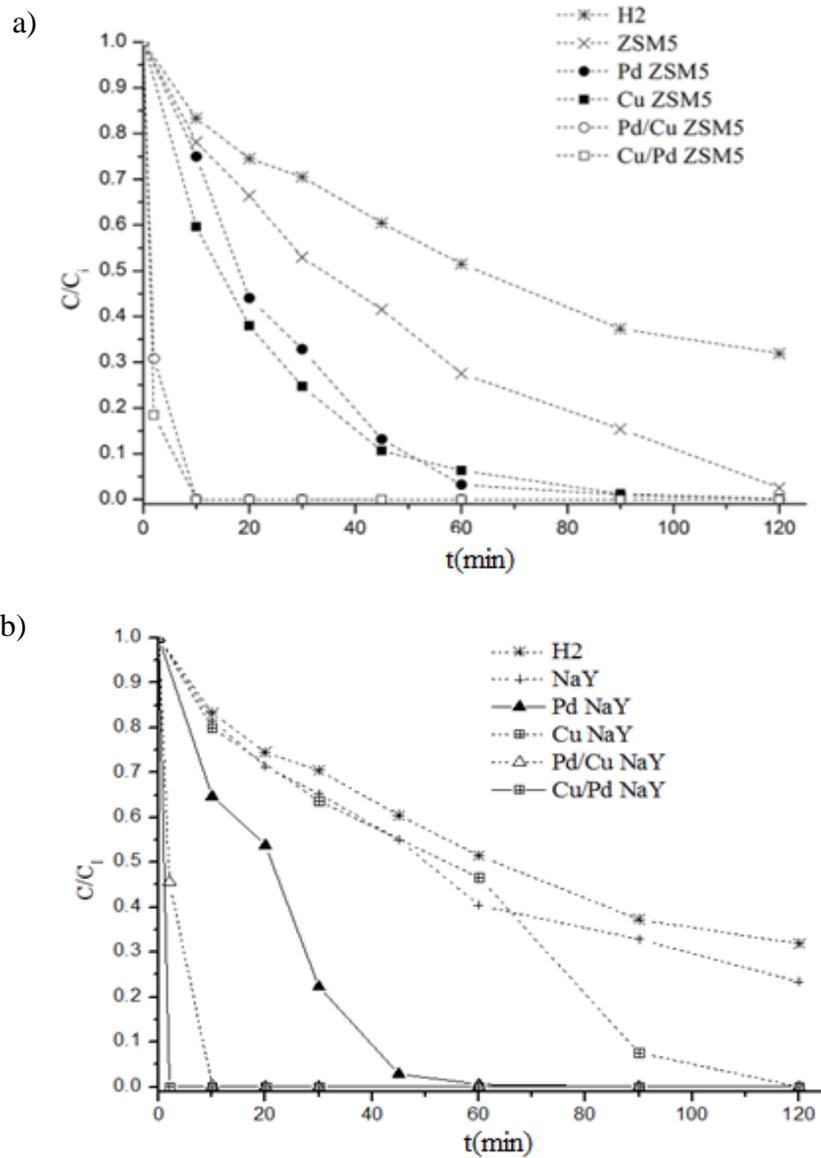
A redução catalítica dos bromatos foi quantificada por cromatografia líquida (HPLC) e cromatografia iónica (DIONEX). Não foi verificada adsorção do bromato, uma vez que com os catalisadores preparados, as reações eram muito rápidas com conversões de 100% em brometos. Também foi possível verificar que não se formam intermediários pois não aparecem picos adicionais em ambas as cromatografias.

### 5.1.1. Redução catalítica de bromatos na presença dos catalisadores mono e bimetalícos com os metais Pd e Cu

A fim de verificar a possibilidade de adsorção e / ou redução de bromatos sobre os catalisadores, foram realizados ensaios em branco (na presença de H<sub>2</sub>, sem catalisador) e usando apenas os zeólitos de partida.

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

A Figura 5.1 mostra a evolução da concentração de bromato nas condições experimentais estudadas para os zeólitos de partida, o agente redutor ( $H_2$ ) e os catalisadores mono e bimetálicos com os pares Pd/Cu e Cu/Pd preparados por troca iônica nos zeólitos ZSM5 e NaY.



**Figura 5. 1** Concentrações adimensionais de  $BrO_3^-$  em função do tempo de reação para  $H_2$  para os zeólitos de partida e para os catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iônica no: a) ZSM5 e no b) NaY ( $C_{BrO_3^-} = 10$  mg/L, catalisador = 0,5 g/L,  $Q_{H_2} = 50$  Ncm<sup>3</sup>/min).

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

Ambos os zeólitos ZSM5 e NaY apresentam atividade na redução dos bromatos, assim como o hidrogénio. A remoção total é observada para o zeólito ZSM5 após 120 min de reação, o que não ocorre com o H<sub>2</sub> e o NaY. Entretanto a presença dos metais aumenta a taxa de remoção de bromatos em água com tempos inferiores de reação. Para os catalisadores monometálicos de PdNaY, PdZSM5 e CuZSM5, os bromatos são completamente removidos após 60 min de reação. Contudo só ao fim das 2 h é que o catalisador monometálico CuNaY consegue remover por completo os bromatos. Nos catalisadores bimetálicos com ZSM5 e NaY a incorporação do segundo metal por troca iónica melhora significativamente o desempenho de todos os catalisadores, uma vez que ao final de 10 min já não se encontram bromatos em solução.

Através destes resultados o Pd apresenta-se como metal ideal para ser usado nesta redução catalítica, tal como sugerido na literatura [20, 93], uma vez que os catalisadores monometálicos de Pd sobretudo no NaY apresentam remoções mais rápidas quando comparados com os de Cu. Quando existe uma maior concentração de Pd no catalisador bimetálico este torna-se ainda mais eficaz que os restantes. Sendo que o Pd é o metal mais adequado para a adsorção de hidrogénio e estando mais acessível pela sua localização, catalisadores em que o Pd funciona como segundo metal tornam-se mais eficientes na redução catalítica de bromatos a brometos.

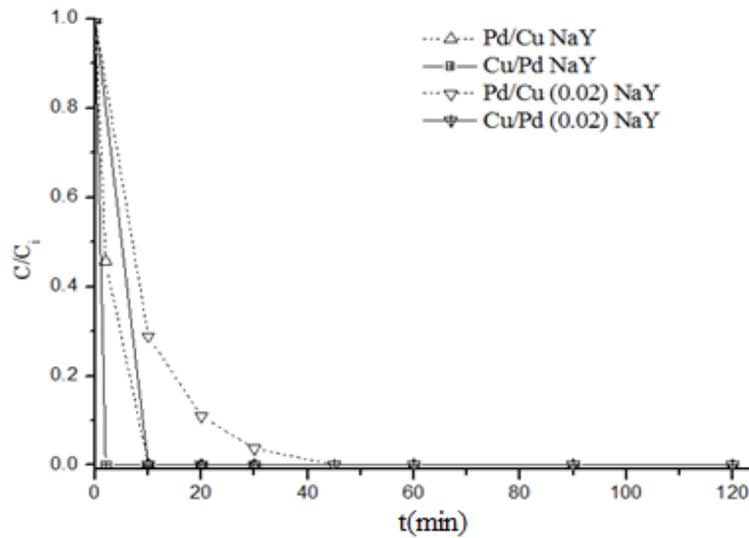
### **5.1.1.1. Efeito da concentração do segundo metal nos catalisadores bimetálicos com NaY na redução catalítica de bromatos.**

Uma vez que os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores bimetálicos preparados com o NaY com uma concentração de partida igual entre os metais (0,01 M), estudou-se o efeito da concentração do segundo metal. Foram realizados ensaios com catalisadores bimetálicos em que o segundo metal tem uma concentração de 0,02 M (Figura 5.2).

Quando nos catalisadores bimetálicos se aumentou a concentração do segundo metal (Pd/Cu (0.02) e Cu/Pd (0.02)) verificou-se que o catalisador Cu/Pd<sub>0,02</sub>NaY remove por completo os bromatos ao fim de 2 min. Esta melhoria no desempenho deve-se, provavelmente, ao facto do segundo metal neste catalisador ser o Pd e aumentando a sua concentração, a redução dos bromatos é mais rápida. O aumento de

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

cobre no catalisador Pd/Cu<sub>0,02</sub>NaY piora o seu desempenho em relação ao mesmo catalisador cujo par Pd/Cu foi preparado com soluções de metais 0,01 M



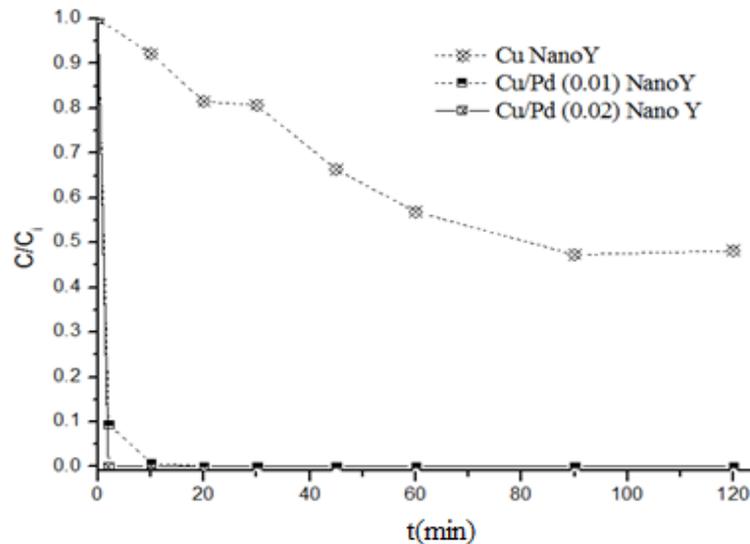
**Figura 5.2:** Concentrações adimensionais de  $\text{BrO}_3^-$  em função do tempo de reação para catalisadores bimetalícos preparados por troca iônica no NaY com diferentes concentrações do segundo metal ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

### 5.1.1.2. Efeito do tamanho das partículas do zeólito nos catalisadores bimetalícos com NaY na redução catalítica de bromatos.

Utilizou-se dois zeólitos Y com tamanho de partículas diferentes. Nos catalisadores bimetalícos anteriormente discutidos, o tamanho das partículas de NaY é de 700 nm, nestes novos catalisadores bimetalícos as partículas de NaY têm um tamanho de 150 nm, nanoY. O estudo do efeito da concentração do segundo metal foi também realizado para os catalisadores bimetalícos preparados por troca iônica com o nanoY. O tamanho das partículas poderá ser um importante parâmetro para avaliar a atividade dos catalisadores, pois a área de contacto influencia a atividade catalítica de um catalisador. Esta parte do estudo tem por objetivo mostrar se o tamanho das partículas de NaY tem algum tipo de efeito no comportamento dos catalisadores durante a atividade catalítica.

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

Na Figura 5.3 encontra-se a evolução da concentração de bromatos nas condições experimentais estudadas utilizando os catalisadores preparados na estrutura nanoY.



**Figura 5.3:** Concentrações adimensionais de  $\text{BrO}_3^-$  em função do tempo de reação para catalisadores bimetálicos preparados por troca iônica em nanoY com diferentes concentrações do segundo metal ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

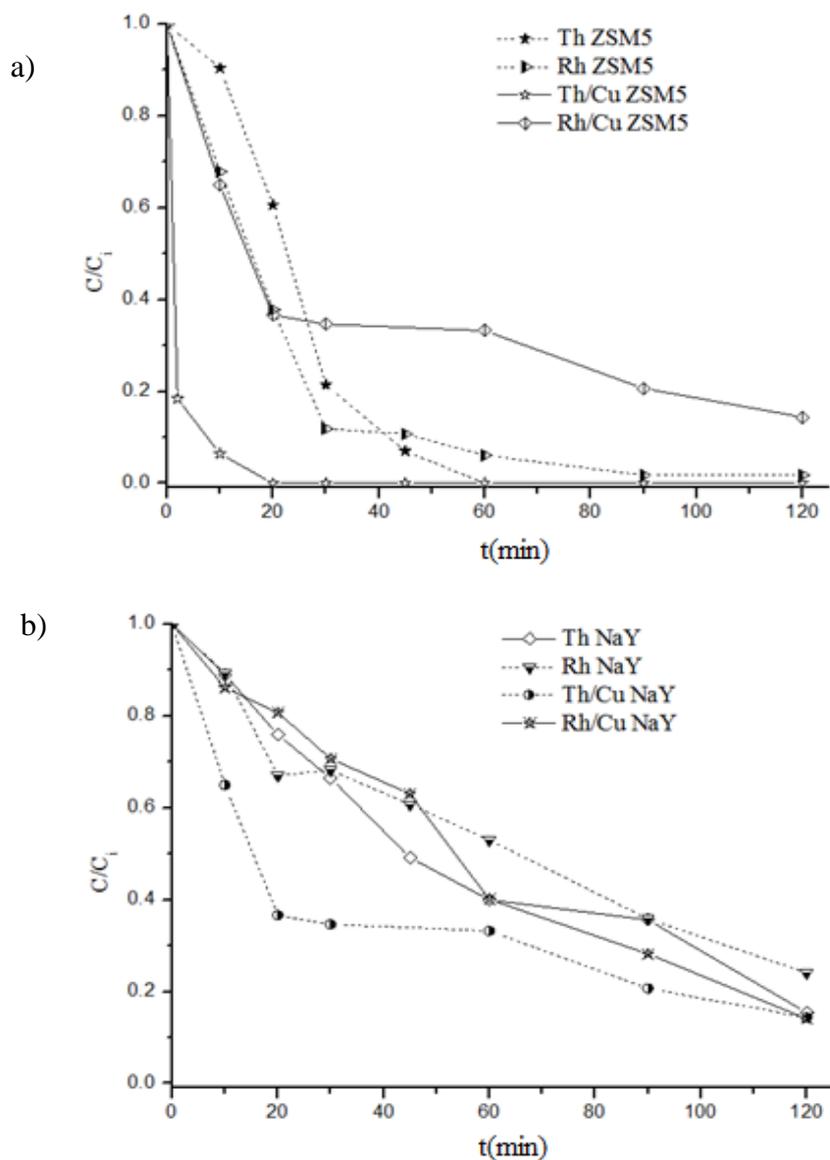
De acordo com os resultados, verifica-se que os catalisadores bimetálicos continuam a ser mais eficientes do que o monometálico, independentemente do tamanho das partículas do zeólito NaY. Também se mostra que o aumento da proporção do Pd como segundo metal melhora o desempenho da remoção do bromato, uma vez que aproximadamente ao fim de 2 min estes encontram-se completamente removidos da água. No entanto, os resultados mostram que a remoção do bromato na presença do metal nobre é mais importante que o tamanho da partícula do zeólito de partida (NaY).

### 5.1.2. Redução catalítica de bromatos na presença dos catalisadores mono e bimetálicos com os metais Th e Rh.

De forma a avaliar se a redução catalítica de bromatos está dependente da presença de um metal nobre, foram selecionados os metais Th e Rh. Os catalisadores

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

monometálicos e os bimetálicos com o Cu no ZSM5 e NaY foram preparados por troca iônica nas mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.4.



**Figura 5.4:** Concentrações adimensionais de  $\text{BrO}_3^-$  em função do tempo de reação para os catalisadores mono e bimetálicos preparados por troca iônica no a) ZSM5 e b) NaY; preparados por troca iônica ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10 \text{ mg/L}$ , catalisador =  $0,5 \text{ g/L}$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).

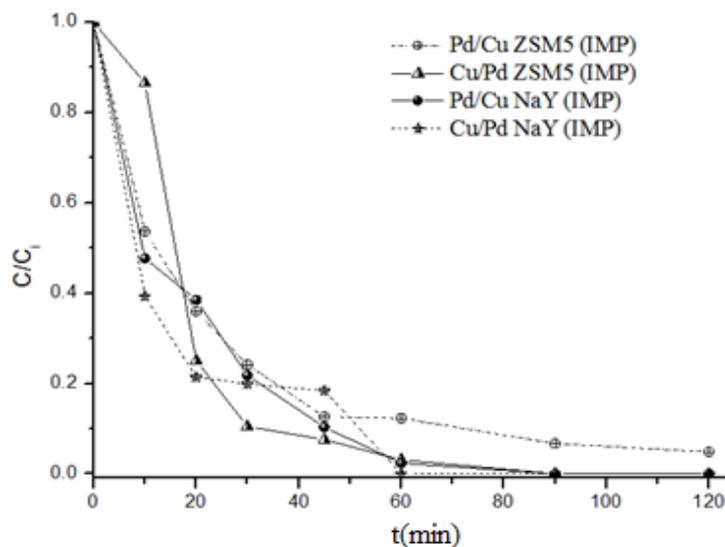
Os catalisadores preparados com Rh e Th em ambos os zeólitos apresentam atividade catalítica diferente da discutida para os catalisadores anteriores. Neste grupo de catalisadores, os que apresentam melhor desempenho são Th/CuZSM5, ThZSM5 e

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

RhZSM5 em que ao fim de 20, 60 e 90 min, respetivamente, convertem por completo o bromato em brometo. Os restante catalisadores estudados, principalmente baseados em NaY, ao fim de 2 h ainda se observa a presença de bromato.

### 5.1.3. Redução catalítica de bromatos na presença dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação.

O método de incorporação dos metais nos zeólitos de partida tem influência na atividade dos catalisadores. Após a escolha dos metais Cu e Pd, foram preparados catalisadores bimetálicos por impregnação incipiente usando os zeólitos NaY e/ou ZSM5 como suporte. Através deste método os metais estão mais acessíveis nos poros do zeólito, resultando melhor desempenho dos catalisadores. A Figura 6.5 apresenta a evolução dos catalisadores preparados por impregnação incipiente com os metais Pd e Cu.



**Figura 5.5:** Concentrações adimensionais de  $\text{BrO}_3^-$  em função do tempo de reação para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnação incipiente no NaY e ZSM5. ( $C_{\text{BrO}_3^-} = 10$  mg/L, catalisador = 0,5 g/L,  $Q_{\text{H}_2} = 50$  Ncm<sup>3</sup>/min).

Comparando a eficiência dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação (Figura 5.5) com os catalisadores preparados por troca iônica (Figura 5.1) podemos afirmar que os catalisadores preparados por impregnação incipiente apresentam piores resultados. Os catalisadores bimetálicos só removem integralmente

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

os bromatos das águas ao fim de 90 min, com exceção do catalisador Pd/CuZSM5<sub>IMP</sub> que não os chega a remover por completo ao fim de 2 h de reação. O desempenho destes catalisadores está relacionado com o excesso de metal impregnado nas estruturas resultando no entupimento dos poros, como foi determinado pelos valores das áreas superficiais obtidos por adsorção N<sub>2</sub> (Tabela 3.1 Capítulo 3).

### 5.1. Lixiviação

Na redução catalítica dos bromatos, a fim de evitar o aumento da toxicidade dos efluentes, é importante obter catalisadores estáveis e que não ocorra lixiviação de metais. Neste contexto, após cada teste catalítico foi quantificada a lixiviação de metais por ICP. A Tabela 5.2 sumariza as percentagens de Cu e Pd lixiviados nos catalisadores testados.

Pela análise da Tabela 5.2 é possível verificar que na maioria dos catalisadores a lixiviação do Cu é pequena com exceção dos catalisadores Cu/PdZSM5, Pd/CuZSM5 e Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub>. Em relação à lixiviação do Pd, é de salientar os valores obtidos para os catalisadores Pd/CuZSM5, Cu/PdnanoY e PdNaY, que se são elevados comparados com os restantes catalisadores estudados.

## Capítulo 5: Redução catalítica de Bromatos

**Tabela 5.2:** Percentagens de metal lixiviados após cada teste catalíticos.

<b>Catalisador</b>	<b>Pd (wt%)</b>	<b>Cu (wt%)</b>
<b>CuZSM5</b>	-	0,50
<b>PdZSM5</b>	0,00	-
<b>Cu/PdZSM5</b>	0,44	0,64
<b>Pd/CuZSM5</b>	1,48	0,38
<b>Rh/CuZSM5</b>	-	0,14
<b>Rh/CuNaY</b>	-	0,13
<b>Th/CuZSM5</b>	-	0,14
<b>Th/CuNaY</b>	-	0,00
<b>CuNaY</b>	-	0,00
<b>PdNaY</b>	1,34	-
<b>Cu/PdNaY</b>	0,00	0,00
<b>Pd/CuNaY</b>	0,00	0,00
<b>Cu/Pd<sub>0,02</sub>NaY</b>	0,21	0,04
<b>Pd/Cu<sub>0,02</sub>NaY</b>	0,00	0,01
<b>CunanoY</b>	-	0,00
<b>Cu/PdnanoY</b>	1,15	0,12
<b>Cu/Pd<sub>0,02</sub>nanoY</b>	0,01	0,01
<b>Cu/PdZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,04	0,25
<b>Pd/CuZSM5<sub>IMP</sub></b>	0,00	0,14
<b>Cu/PdNaY<sub>IMP</sub></b>	0,00	0,00
<b>Pd/CuNaY<sub>IMP</sub></b>	0,30	0,17

# Capítulo 6

Conclusões e Perspetivas Futuras



## Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste capítulo será feito um resumo das várias conclusões obtidas ao longo deste trabalho.

Este trabalho tinha como objetivo desenvolver novos catalisadores heterogêneos para aplicação na redução catalítica de contaminantes em águas, nitratos e bromatos, utilizando para tal zeólitos permutados e impregnados com um ou uma mistura de iões metálicos - paládio, cobre, tório e/ou ródio. Perante os resultados obtidos é possível afirmar que o propósito do presente trabalho foi cumprido.

Utilizaram-se os métodos de troca iónica e de impregnação incipiente para preparar os catalisadores monometálicos e bimetálicos nos zeólitos NaY e ZSM5. Ambos os métodos mostraram ser eficazes na introdução dos metais sem que ocorresse a destruição da rede estrutural das matrizes;

As diferentes técnicas de caracterização mostraram que os catalisadores preparados pelo método de impregnação são os que apresentam maiores diferenças quando comparado com os catalisadores preparados pelo método de troca iónica. Os catalisadores preparados por impregnação apresentam áreas superficiais muito baixas, podendo-se concluir que este método de preparação, nas condições experimentais utilizadas, promove uma obstrução da porosidade da estrutura resultante da impregnação dos metais. Através dos perfis de TPR observamos que os catalisadores monometálicos têm o mesmo perfil, tendo um intervalo de redução de 100 a 200 °C. Com o zeólito NaY tanto os monometálicos como os bimetálicos, apresentam picos de redução largos entre 150 °C e 350 °C. Pelas análises de FTIR observou-se que não ocorrem alterações significativas na rede cristalina dos zeólitos de partida após a introdução dos metais. De acordo com os resultados de XRD não foram observadas novas fases cristalinas nas amostras analisadas, o que indica uma boa dispersão dos metais. Nos catalisadores bimetálicos preparados por impregnação em ambos os zeólitos há uma acentuada diminuição da intensidade relativa dos picos característicos dos zeólitos e uma diminuição acentuada na cristalinidade. As micrografias de SEM mostram que todas as amostras bimetálicas analisadas apresentam uma morfologia típica de um zeólito aluminosilicato microcristalino, exibindo partículas pequenas no NaY e aglomerados grandes e bastante irregulares no caso do ZSM5. A análise da composição química obtida por EDX, dos catalisadores bimetálicos preparados, indica que a sua composição depende do metal de troca e da estrutura zeolítica. Por fim, os

## Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas Futuras

valores de  $pH_{pzc}$  obtidos para os zeólitos de partida foram de 7,1 para NaY e 4,4 para o ZSM5, mostrando o carácter neutro e ácido das matrizes utilizadas.

A atividade catalítica dos catalisadores preparados em ambos os zeólitos foi estudada na redução dos nitratos e dos bromatos em atmosfera normal e temperatura ambiente.

Os resultados de redução catalítica de nitratos confirmam que catalisadores monometálicos são pouco ativos na redução de nitrato, o que indica que a presença de dois metais no catalisador é determinante a fim de aumentar a atividade catalítica. Nos catalisadores bimetálicos, a maior atividade catalítica em ambos os zeólitos é obtida quando um dos pares tem um metal nobre, observando-se um efeito de sinergia entre o par cobre e o paládio, determinante na redução catalítica. Comprovou-se também que a estrutura zeolítica e o método de preparação dos catalisadores são fatores importantes na redução catalítica. Para as condições testadas a redução do nitrato em nitrogénio apresentou a seguinte ordem:  $Cu/PdZSM5_{IMP} > Cu/PdNaY_{IMP} \gg Pd/CuZSM5 > ThZSM5 > Pd/CuNaY_{IMP}$ .

Os ensaios de redução catalítica dos bromatos determinaram, tal como na redução de nitratos, que o par Cu/Pd é o mais eficaz para este tipo de reação. Nesta reação os zeólitos de partida apresentam atividade, no entanto a presença de um metal aumenta a taxa de remoção de bromatos em água com tempos inferiores de reação. Quando foi introduzido o segundo metal, o desempenho dos catalisadores aumentou consideravelmente, principalmente nos catalisadores em que o segundo metal é metal nobre, o paládio. Estes estudos também demonstraram que o tamanho das partículas dos zeólitos tem pouco efeito no comportamento dos catalisadores e que o método de preparação por troca iónica apresenta os melhores resultados em comparação com os preparados pelo método de impregnação.

Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores bimetálicos são muito eficientes nas reações estudadas. Numa primeira fase seria interessante seguir a metodologia da impregnação e preparar catalisadores com diferentes concentrações de cobre e paládio e verificar a atividade catalítica nas reações estudadas. Numa fase posterior, expandir a utilização destes metais em outras estruturas zeolíticas, tais como Beta e LTL.

# Capítulo 7

Referências Bibliográficas



## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [1] World Water Resources: *A new appraisal and assessment for the 21ST century*, The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization Paris 1998.
- [2] Soares, O.S.G.P., *Nitrate removal by catalytic reduction with hydrogen*, Dissertação de Doutorado, Universidade do Porto, Porto, 2010.
- [3] Lecloux, A. J., *Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water*. *Catalysis Today*, 53 (1999) 23-34.
- [4] Hendricks, D., *Fundamentals of water treatment unit processes- Physical, Chemical, and Biological*; CRC Press, 2010.
- [5] Pizzi, N. G., *Water Treatment: Principles and Practices of Water Supply Operations*, American Water Works Association, Denver, 2010.
- [6] Organization, W. H., *Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, Suíça, 2011.
- [7] Organization, W. H., *Nitrate and nitrite in drinking-water*, World Health Organization, Suíça, 2011.
- [8] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Activated Carbon Supported Metal Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water*, *Catalysis Letters*, 126 (2008) 253-260.
- [9] Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I., Okuhana, T., *Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon*. *Journal of Catalysis* 207 (2002), 37-45.
- [10] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition*, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 441-448.
- [11] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Nitrate reduction in water catalysed by Pd–Cu on different supports*. *Desalination*, 279 (2011) 367-374.

- [12] Witońska, I., Karski, S., Gołuchowska, J., Hydrogenation of nitrate in water over bimetallic Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 90 (2007) 107-115.
- [13] Barrabes, N., Just, J., Dafinov, A., Medina, F., Fierro, J. L. G., Sueiras, J. E., Salagre, P., Cesteros, Y., *Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor - The effect of copper nanoparticles*. *Appl Catal B-Environ* 62 (2006) 77-85.
- [14] Pintar, A. *Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluent*. *Catalysis Today* 77 (2003) 451-465.
- [15] Organization, W. H., *Bromate in Drinking-water*. World Health Organization, Suíça, 2011.
- [16] Haag, W. R., Hoigne, J., *Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate*. *Environmental Science & Technology* 17 (1983) 261-267.
- [17] Siddiqui, M., Zhai, W., Amy, G., Mysore, C., *Bromate ion removal by activated carbon*. *Water Research* 30 (1996) 1651-1660.
- [18] Weinberg, H. S., Delcomyn, C. A., Unnam, V., *Bromate in Chlorinated Drinking Waters: Occurrence and Implications for Future Regulation*. *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 3104-3110.
- [19] Yaseneva, P., Marti, C. F., Palomares, E., Fan, X., Morgan, T., Perez, P. S., Ronning, M., Huang, F., Yuranova, T., Kiwi-Minsker, L., Derrouiche, S., Lapkin, A., A. *Efficient reduction of bromates using carbon nanofibre supported catalysts: Experimental and a comparative life cycle assessment study*. *Chemical Engineering Journal* (248) 2014 230-241.
- [20] Marco, Y., García-Bordejé, E., Franch, C., Palomares, A. E., Yuranova, T., Kiwi-Minsker, L. *Bromate catalytic reduction in continuous mode using metal catalysts*

*supported on monoliths coated with carbon nanofiber*. Chemical Engineering Journal, 230 (2013) 605–611.

[21] Hijnen, W., Voogt, R., H R Veenendaa; Jagt, H. v. d.; Kooij, D. v. d. *Bromate reduction by denitrifying bacteria*. Applied and Environmental Microbiology, 61 (1995) 61, 239-244.

[22] Ginkel, C. G., Middelhuis, B. J., Spijk, F., Abma, W. R. *Cometabolic reduction of bromate by a mixed culture of microorganisms using hydrogen gas in a gas-lift reactor*, Journal of industrial microbiology & biotechnology, 32 (2005) 1-6.

[23] Hijnen, W. A. M., Jong, R., van der Kooij, D., *Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment*. Water Research, (33) 1999 1049-1053.

[24] Huang, W. J.; Chen, L. Y. *Assessing the Effectiveness of Ozonation Followed by Gac Filtration in Removing Bromate and Assimilable Organic Carbon*. Environmental Technology, 25 (2004) 403-412.

[25] Peldszus, S., Andrews, S. A., Souza, R., Smith, F., Douglas, I., Bolton, J., Huck, P. M., *Effect of medium-pressure UV irradiation on bromate concentrations in drinking water, a pilot-scale study*. Water Research, 38 (2004) 211-217.

[26] Kishimoto, N., Matsuda, N., *Bromate Ion Removal by Electrochemical Reduction Using an Activated Carbon Felt Electrode*, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 2054-2059.

[27] Xie, L., Shang, C., *Effects of copper and palladium on the reduction of bromate by Fe(0)*. Chemosphere, 64 (2006) 919-930.

[28] Wang, Q., Snyder, S., Kim, J., Choi, H., *Aqueous Ethanol modified Nanoscale Zerovalent Iron in Bromate Reduction: Synthesis, Characterization, and Reactivity*. Environmental Science & Technology, 43 (2009) 3292-3299.

[29] Chinthajjala, J. K., Bitter, J. H., Lefferts, L., *Thin layer of carbon-nano-fibers (CNFs) as catalyst support for fast mass transfer in hydrogenation of nitrite*. Applied Catalysis A: General, 383 (2010) 24-32.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [30] Yuranova, T., Kiwi-Minsker, L., Franch, C., Palomares, A. E., Armenise, S., García-Bordejé, E., *Nanostructured Catalysts for the Continuous Reduction of Nitrates and Bromates in Water*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 13930-13937.
- [31] Ertl.G., Knözinger.H., Weitkamp J.,*Preparation of Solid Catalysts*; Wiley- VCH, Weinheim, 1999.
- [32] Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., Heterogeneous Water phase catalysis as environmental application: a review. *Chemosphere*, 48 (2002) 1047-1060.
- [33] Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R., *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 2007.
- [34] McMorn, P., Hutchings, G. J. *Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts*. *Chemical Society Reviews* 33 (2004) 108-122.
- [35] Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., Bekkum, v H., *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Elsevier Science, 2001.
- [36] Guisnet, M., Ribeiro, F. R., *Zéolitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise* Fundação Carloute Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [37] Figueiredo, H.S.P., *Reutilização Catalítica de Biossorbentes Suportados em Zeólitos*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, 2007.
- [38] Braga, A. A. C., Morgon, N. H., *Descrições estruturais cristalinas de zeólitos* *Química Nova*, 30 (2007) 178-188.
- [39] Erdem, E., Karapinar, N., R.Donat., *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*. *Journal of colloid and interface science* 280 (2004) 309–314.
- [40] Fonseca, A. M., Neves, I. C., Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 181 (2013) 83-87.
- [41] Ferreira, L. S. P., *Desenvolvimento de embalagens alimentares poliméricas com propriedades antimicrobianas*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Braga 2012.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [42] Fox, S., Wilkinson, T. S., Wheatley, P. S., Xiao, B., Morris, R. E., Sutherland, A., Simpson, A. J., Barlow, P. G., Butler, A. R., Megson, I. L., Rossi, A. G., *NO-loaded Zn<sup>2+</sup>-exchanged zeolite materials: A potential bifunctional anti-bacterial strategy*. *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 1515-1521.
- [43] Dat, A., *Applications of mesoporous silica and zeolites for drug delivery*. Dissertação de Doutorado, Universidade de Iowa, Iowa, 2012.
- [44] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekk, USA, 2003.
- [45] Cejka, J., *Zeolites and Ordered mesoporous Materials: Progress and Prospects* Elsevier, Amesterdão, 2005.
- [46] Hensen, E. J. M., van Veen, J. A. R., *Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications*. *Catalysis Today*, 86 (2003) 87-109.
- [47] Weitkamp, J. *Zeolites and catalysis*, *Solid State Ionics*, 31 (2000) 175-188.
- [48] Perego, C., Villa, P., *Catalyst preparation methods*. *Catalysis Today*, 34 (1997) 281-305.
- [49] Kuźniarska-Biernacka, I., Biernacki, K., Magalhães, A. L., Fonseca, A. M., Neves, I. C., *Catalytic behavior of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol transition metal complexes encapsulated in Y zeolite*. *Journal of Catalysis*, 278 (2011) 102-110.
- [50] Neves, I. C., Botelho, G., Machado, A. V., Rebelo, P., Ramôa, S., Pereira, M. F. R., Ramanathan, A., Pescarmona, P. *Feedstock recycling of polyethylene over ALTUD-1 mesoporous catalyst*. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1513-1519.
- [51] Norek, M., Neves, I. C., Peters, J. A., *<sup>1</sup>H relaxivity of water in aqueous suspensions of Gd<sup>(3+)</sup>-loaded NaY nanozeolites and ALTUD-1 mesoporous material: the influence of Si/Al ratio and pore size*. *Inorg Chem* 46 (2007), 46, 6190-6196.
- [52] Ferreira, L., Fonseca, A. M., Botelho, G., Aguiar, C. A., Neves, I. C., *Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver*. *Microporous and Mesoporous Materials* 160 (2012), 160, 126-132.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [53] Neves, I. C., Cunha, C., Pereira, M. R., Pereira, M. F. R., Fonseca, A. M., *Optical Properties of Nanostructures Obtained by Encapsulation of Cation Chromophores in Y Zeolite*, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 10719-10724.
- [54] Vilaça, N., Amorim, R.; Machado, A. F., Parpot, P., Pereira, M. F. R., Sardo, M., Rocha, J., Fonseca, A. M., Neves, I. C., Baltazar, F., *Potential of 5-fluorouracil encapsulated in zeolites as drug delivery systems for in vitro models of colorectal carcinoma*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 112 (2013) 237-244.
- [55] Amorim, R., Vilaça, N., Martinho, O., Reis, R. M., Sardo, M., Rocha, J., Fonseca, A. M., Baltazar, F., Neves, I. C., *Zeolite Structures Loading with an Anticancer Compound As Drug Delivery Systems*. The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012), 25642-25650.
- [56] Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I. C., Tavares, T., *Improved biosorption for Cr(VI) reduction and removal by Arthrobacter viscosus using zeolite*, International Biodeterioration & Biodegradation, 74 (2012) 116-123.
- [57] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Nitrate Reduction Catalyzed by Pd–Cu and Pt–Cu Supported on Different Carbon Materials*, Catalysis Letters, 139 (2010) 97-104.
- [58] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Ruiz-Martínez, J., Silvestre-Albero, J., Sepúlveda-Escribano, A., Pereira, M. F. R., *Pd–Cu/AC and Pt–Cu/AC catalysts for nitrate reduction with hydrogen: Influence of calcination and reduction temperatures*. Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 78-88.
- [59] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Pd–Cu and Pt–Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010) 7183-7192.
- [60] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Nitrate reduction with hydrogen in the presence of physical mixtures with mono and bimetallic catalysts and ions in solution*. Applied Catalysis B: Environmental, 102 (2011) 424-432.
- [61] Soares, O. S. G. P., Jardim, E. O., Reyes-Carmona, A., Ruiz-Martinez, J., Silvestre-Albero, J., Rodriguez-Castellon, E., Orfao, J. J., Sepulveda-Escribano, A., Pereira, M.

- F., *Effect of support and pre-treatment conditions on Pt-Sn catalysts: application to nitrate reduction in water*, Journal of colloid and interface science, 369 (2012) 294-301.
- [62] Soares, O. S. G. P., Fan, X., Órfão, J. J. M., Lapkin, A. A., Pereira, M. F. R., *Kinetic Modeling of Nitrate Reduction Catalyzed by Pd-Cu Supported on Carbon Nanotubes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(2012) 4854-4860.
- [63] Soares, O. S. G. P., Órfão, J. J. M., Pereira, M. F. R., *Nitrate reduction over a Pd-Cu/MWCNT catalyst: application to a polluted groundwater*, 33 (2012) 2353–2358.
- [64] Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*. Catalysis Today 77 (2003) 77, 299-314.
- [65] Pintar, A., Batista, J., *Catalytic stepwise nitrate hydrogenation in batch-recycle fixed-bed reactors*, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 387-398.
- [66] Hörold, S., Vorlop, K. D., Tacke, T., Sell, M., *Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water*. Catalysis Today, 17 (1993) 21-30.
- [67] Sá, J., Vinek, H., *Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 57 (2005) 247-256.
- [68] Sá, J., Gross, S., Vinek, H., *Effect of the reducing step on the properties of Pd-Cu bimetallic catalysts used for denitration*, Applied Catalysis A: General 294 (2005) 226-234.
- [69] Vorlop, K. D., Tacke, T., *1st Steps towards noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water*, Chemie Ingenieur Technik, 61(1989) 836-837.
- [70] Sun, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J. K., *Monometallic Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for denitrification of water*, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 1-9.
- [71] Barrabés, N., Dafinov, A., Medina, F., Sueiras, J. E., *Catalytic reduction of nitrates using Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts in a continuous reactor*. Catalysis Today, 149 (2010) 149 341-347.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [72] Epron, F., Gauthard, F., Pineda, C., Barbier, J., *Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in aqueous solution: Role of the interaction between copper and platinum in the reaction*, *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 309-318.
- [73] Efremenko, I., Matatov-Meytal, U., Sheintuch, M., *Hydrodenitrification with PdCu Catalysts: Catalyst Optimization by Experimental and Quantum Chemical Approaches*, *Israel Journal of Chemistry*, 46 (2006) 1-15.
- [74] Palomares, A. E., Franch, C., Corma, A., *Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor*, *Catalysis Today*, 149 (2010) 348-351.
- [75] Garron, A., Lázár, K., Epron, F., *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 denitration*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 57-69.
- [76] Dodouche, I., Barbosa, D. P., Rangel, M. d. C., Epron, F., *Palladium-tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93 (2009) 50-55.
- [77] Dodouche, I., Epron, F., *Promoting effect of electroactive polymer supports on the catalytic performances of palladium-based catalysts for nitrite reduction in water*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007) 291-299.
- [78] Gašparovičová, D., Králik, M., Hronec, M., Vallušová, Z., Vinek, H., Corain, B., *Supported Pd-Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264 (2007) 93-102.
- [79] Neyertz, C., Marchesini, F. A., Boix, A., Miró, E., Querini, C. A., *Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in resin*, *Applied Catalysis A: General*, 372 (2010) 40-47.
- [80] Strukul, G., Gavagnin, R., Pinna, F., Modafferri, E., Perathoner, S., Centi, G., Marella, M., Tomaselli, M., *Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes*. *Catalysis Today*, 55 (2000) 139-149.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [81] Witonska, I., Karski, S., Goluchowska, J., *Kinetic Studies on the Hydrogenation of Nitrate in Water Using Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. *Kinetics and Catalysis*, 48 (2007) 823-828.
- [82] Gauthard, F., Epron, F., Barbier, J., *Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition*, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 182–191.
- [83] Gavagnin, R., Biasetto, L., Pinna, F., Strukul, G., *Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 91-99.
- [84] D'Arino, M., Pinna, F., Strukul, G., *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*, 53 (2004) 161-168.
- [85] Gao, W., Guan, N., Chen, J., Guan, X., Jin, R., Zeng, H., Liu, Z., Zhang, F., *Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 341-351.
- [86] Sá, J., Anderson, J. A., *FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO<sub>2</sub>*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2008) 409-417.
- [87] Zhang, F.; Miao, S., Yang, Y., Zhang, X., Chen, J., Guan, N., *Size-Dependent Hydrogenation Selectivity of Nitrate on Pd–Cu/TiO<sub>2</sub> Catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 7665-7671.
- [88] Maia, M. P., Rodrigues, M. A., Passos, F. B., *Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium–copper catalysts*. *Catalysis Today*, 123 (2007) 171-176.
- [89] Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J. *Denitrification of Water with Activated Carbon-Supported Metallic Catalysts*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 5603-5609.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [90] Sakamoto, Y., Kamiya, Y., Okuhara, T., *Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 250 (2006) 80-86.
- [91] Matatov-Meytal, U., Sheintuch, M., *Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification*, Catalysis Today 102-103 (2005) 121-127.
- [92] Wang, Y., Sakamoto, Y., Kamiya, Y., *Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over copper-palladium supported on active carbon*, Applied Catalysis A: General, 361 2009 123-129.
- [93] Chen, H., Xu, Z., Wan, H., Zheng, J., Yin, D., Zheng, S. *Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 96 (2010) 307-313.
- [94] Thakur, D. B., Tiggelaar, R. M., Weber, Y., Gardeniers, J. G. E., Lefferts, L., Seshan, K., *Ruthenium catalyst on carbon nanofiber support layers for use in silicon-based structured microreactors. Part II: Catalytic reduction of bromate contaminants in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental, 102 (2011) 243-250.
- [95] Palomares, A. E., Franch, C., Yuranova, T., Kiwi-Minsker, L., García-Bordeje, E., Derrouiche, S., *The use of Pd catalysts on carbon-based structured materials for the catalytic hydrogenation of bromates in different types of water*. Applied Catalysis B: Environmental, 146 (2014) 186-191.
- [96] Marques, L. S. L. Redução de Nitratos via catalisadores mono/bimetálicos em zeólitos. Relatório do Projecto Individual da Licenciatura em Química, Universidade do Minho, Braga, 2012.
- [97] Sum, S. F., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons: New Jersey, 2004.
- [98] Jeffery, G., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R., *Vogel's: Textbook of Quantitative chemical analysis*, Longman Scientific & Technical: Londres, 1989.
- [99] Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Chichester, 2004.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [100] Burrows, H. D., Pereira, M. M., *Química - Síntese e Estrutura :Uma abordagem prática*, Escolar Editora, 2006.
- [101] Shriver, D.; Atkins, P., *Inorganic Chemistry*, OUP Oxford, 2006.
- [102] Niemantsverdriet, J., *Catalyst Characterization with Spectroscopic Techniques*. In *Catalysis: an Integrated Approach* 123, 1999
- [103] Brundle, C. R., Charles A. Evans, J., Wilson. S., *Encyclopedia of Materials Characterization*; Manning Publications Co, Greenwich, 1992.
- [104] Yao, N., Wang, Z. L., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology* Kluwer Academic Publishers, Nova Iorque, 2005.
- [105] Maryam, M., Suriani, A. B., Shamsudin, M. S., Rusop Mahmood, M.. *BET Analysis on Carbon Nanotubes: Comparison between Single and Double Stage Thermal CVD Method*. *Advanced Materials Research* 626 (2012) 289-293.
- [106] Levine, I. N., *Physical Chemistry*; The McGraw-Hill Companies, Nova Iorque, 2009.
- [107] Delannay, F., *Characterization of heterogeneous catalysts*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1984.
- [108] Webb, P. A., *Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis*, MIC Technical Publications, Georgia 2006.
- [109] Besselmann, S., Freitag, C., Hinrichsen, O., Muhler, M., *Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 4633-4638.
- [110] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [111] Stuart, B., Bedson, P., Prichard, E., *Practical Laboratory Skills Training Guides: High Performance Liquid Chromatography*, Royal Society of Chemistry, 2003.
- [112] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Belmont ,2007.

## Capítulo 7: Referências Bibliográficas

- [113] Meyer, V. R., *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, John Wiley and Sons, Ltd., Suíça, 2010
- [114] Pinto, M. S. d. F., *Catalisadores nanoestruturados com nanotubos de carbono para remoção de poluentes orgânicos em águas residuais*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, 2012.
- [115] Urban, M. W., *Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces*; Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1994.
- [116] Nibou, D., Amokrane, S., Mekatel, H., Lebaili, N., *Elaboration and characterization of solid materials of types zeolite NaA and faujasite NaY exchanged by zinc metallic ions*. Physics Procedia, 2 (2009)1433-1440