



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DANNS PEREIRA BARBOSA**

**REDUÇÃO DE ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA SOBRE  
CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO**

Bahia  
2011

**DANNS PEREIRA BARBOSA**

**REDUÇÃO DE ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA SOBRE  
CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO**

**Tese apresentada ao programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de doutor em química.**

**ORIENTADORA: Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel  
CO-ORIENTADORA: Dr<sup>a</sup>. Florence Epron**

Bahia  
2011

**Dedico esse trabalho aos meus pais, Joana e Jadir, que me incentivaram e apoiaram meus estudos, me dando a oportunidade que eles não tiveram. Quero dedicá-lo também à minha irmã Daisy e à Zélia.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço:

A Deus por me dar o Dom da vida.

Aos meus familiares, sobretudo meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos.

As minhas orientadoras Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Florence Epron pelo conhecimento que me ajudaram a adquirir.

Aos amigos do Grupo de cinética e catálise (GECCAT) da UFBA: Alleyrand Sérgio Ramos Medeiros, Amalia Costa, Ana Paula Bispo Gonçalves, Ana Paula de Melo Monteiro, André Rosa Martins, Antônia Soares Oliveira, Bianca Brandão, Camila Silva de Brito, Cleidiane Souza de Miranda, Cristiane Martins Veloso, Diego Rodrigues de Carvalho, Enildes Pinheiro dos Santos, Eva Barbara Sá Teles, Guillermo Paternina Berrocal, Hadma Souza Ferreira, Hebert Oliveira, Jadson Santos Moura, Jessilia de Souza, Joselito Moreira de Oliveira, Juliana da Silva Lindaura Ameida da Silva, Lima Fonseca, Luíz Carlos P. Fernandes Júnior, Juliana Matos da Rocha, Karla Correia Sales Conceição, Lilian Moreira, Lilian Sacramento Costa, Manuela de Santana Santos, Márcia de Souza Ramos, Márcio Luiz Oliveira Ferreira, Nilson Alves dos Santos, Paulo Sérgio Nobre, Peterson Santos Querino, Rodrigo de Albuquerque, Saulo de Terso Grecco, Simone Pereira de Lima, Sirlene Barbosa Lima, Soraia Jesus Oliveira, Valéria Valentim da Silva, Valmir Jacinto da Silva, pelo apoio e incentivo durante a realização dos experimentos.

Aos amigos do laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de Poitiers: Aurelien Flura, Alejandra Espinosa, Benoit Tapin, Daniel Duprez, Djamila Sellam, Masatomo Hattori, Mehrad Tarighi, Nicolas Bion, Said Laassiri, Sandrine Arrii-Clacens, Sergio Rijo, Severine Quenton, Stéphane Pronier, Sylvain.keav, Widad, pelo apoio e incentivo durante a realização dos experimentos.

Ao amigo Sérgio Botelho de Oliveira e a Abirami Devadas pelas idéias e discussões sobre este trabalho.

A Márcia de Souza Ramos e Sirlene Barbosa Lima pela valorosa amizade e dedicação na resolução de todos os problemas burocráticos que surgiram durante a realização do meu doutorado.

A Antonio Reis pela amizade e o incentivo no estudos da língua francesa.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e do LACCO.

Aos órgãos financiadores deste trabalho, em especial a UFBA e CAPES.

A CAPES pela bolsa de doutorado no Brasil e ao Programa CAPES/COFECUB pela bolsa na França.

A todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema da reação de hidrogenação catalítica de espécies nitrato (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2000). ....	11
Figura 2	Influência do pH e do agente redutor sobre a atividade dos catalisadores Pd(5%)Sn(1,25%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pd(5%)In(1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na hidrogenação de espécies nitrato (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001). ....	14
Figura 3	Influência do pH e do agente redutor na formação de espécies amônio sobre os catalisadores Pd(5%)Sn(1,25%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pd(5%)In(1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na hidrogenação de espécies nitrato (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001). ....	15
Figura 4	Quantidade de espécies amônio formadas e atividade do catalisador Pd(5%)In(1%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na redução de espécies nitrato com diferentes tipos de agentes redutores (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001). ....	15
Figura 5	Esquema representando as etapas de adsorção e reação de dois diferentes agentes redutores em sítios monometálicos e bimetálicos. Me: metal, N: espécies nitrogênio reduzida (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001). ....	16
Figura 6	Efeito da temperatura na formação de espécies nitrito e amônio na reação de hidrogenação de espécies nitrato (WANG <i>et. al.</i> , 2007b). ....	18
Figura 7	Efeito da variação da razão Pd/Metal sobre a atividade do catalisador Pd(5%)Sn(x%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e	

	Pd(5%)In(x%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na redução de espécies nitrato (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001).....	22
Figura 8	Efeito da variação da razão Pd/Metal na formação de hidróxido de amônio sobre os catalisadores Pd(5%)Sn(x%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pd(5%)In(x%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de redução de espécies nitrato (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001)..	22
Figura 9	Conversão de espécies nitrato e seletividade do catalisador 5w%Pd–0,6w%Cu/AC às espécies (○)NO <sup>3-</sup> , (●)NO <sup>2-</sup> , (Δ)N <sub>2</sub> , e (□)NH <sub>3</sub> (YOSHINAGA <i>et. al.</i> , 2002). .....	27
Figura 10	Abatimento de espécies nitrito em presença de diferentes suportes: PPy-FeCl <sub>3</sub> (◆), PPy-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (■), Pani (▲) e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (●) (DODOUCHE e EPRON, 2007).....	29
Figura 11	Abatimento de nitrito na presença de diferentes catalisadores: Pd/PPy-FeCl <sub>3</sub> (◆), Pd/PPy-K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (■) e Pd/Pani (▲) (DODOUCHE e EPRON, 2007).....	29
Figura 12	Esquema da deposição de cobre sobre a superfície da platina pelo método da redução catalítica (EPRON <i>et. al.</i> , 2001).....	33
Figura 13	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 1%Pt–Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com uma razão atômica Cu/Pt = 1 (a) preparado por redução catalítica e (b) preparado por impregnações sucessivas (EPRON <i>et. al.</i> , 2001).....	34
Figura 14	Reação de polimerização do estireno e do divinilbenzeno (DÖRWALD, 2002). .....	34
Figura 15	Esquema do arrajo experimental utilizado na preparação dos catalisadores por redução catalítica. ....	46
Figura 16	Esquema do arranjo experimental empregado na avaliação dos catalisadores na redução das espécies nitrato em água.....	50
Figura 17	Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno-divinilbenzeno.....	56
Figura 18	Esquema da estrutura do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HELFFERICH, 1995). .....	57

Figura 19	Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado. ....	58
Figura 20	Isotermas de adsorção do copolímero estireno-divinilbenzeno não-modificado ( $\triangleleft$ ) e sulfonado ( $\blacklozenge$ ). ....	59
Figura 21	Curvas de distribuição de tamanhos de poros do copolímero estireno-divinilbenzeno não-modificado ( $\triangleleft$ ) e sulfonado ( $\blacklozenge$ ). ....	60
Figura 22	Difratogramas de raios X do copolímero sulfonado. ....	61
Figura 23	Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do copolímero sulfonado. ....	61
Figura 24	Curva de distribuição de tamanho de poros do catalisador monometálico. ....	63
Figura 25	Difratograma de raios X do catalisador monometálico antes (a) e após (b) a redução com hidrogênio (250 mL min <sup>-1</sup> , por 30 min, temperatura ambiente). ....	64
Figura 26	Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do catalisador monometálico. ....	64
Figura 27	Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho preparados por impregnações sucessivas: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\bullet$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\blacksquare$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\blacktriangle$ ). ....	67
Figura 28	Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho, preparados por impregnações sucessivas: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\bullet$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\blacksquare$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\blacktriangle$ ). ....	67
Figura 29	Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (a); 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (c) preparados por impregnações sucessivas e reduzidos com hidrogênio (250 mL min <sup>-1</sup> , 30 min, temperatura ambiente). ....	68
Figura 30	Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (a); 5%Pd2%In/Sty-DVB (b) e	

- 5%Pd4%In/Sty-DVB (c) preparados por impregnações sucessivas e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente)..... 69
- Figura 31 Difrátogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (a); 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (c) preparados por redução catalítica e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente)..... 69
- Figura 32 Difrátogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (a); 5%Pd2%In/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (c) preparados por redução catalítica e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente)..... 70
- Figura 33 Curvas de termogravimetria (TG) dos catalisadores mono e bimetálicos: 5%Pd/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—). ..... 71
- Figura 34 Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos catalisadores mono e bimetálicos: 5%Pd/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—)..... 72
- Figura 35 Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas. (a) e (b) imagens obtidas com eletros secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 95x: (a), (c) e (e); magnificação de 800x: (b), (d) e (f). ..... 73
- Figura 36 Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas. (a) e (b) imagens obtidas com eletros secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 85x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f). ..... 74
- Figura 37 Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado, por redução catalítica.

	(a) e (b) imagens obtidas com eletros secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 130x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f).....	75
Figura 38	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por redução catalítica. (a) e (b) imagens obtidas com eletros secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 140x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f).....	76
Figura 39	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 100x (a); magnificação de 750x (b) e (c).....	78
Figura 40	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 100x (a); magnificação de 650x (b).....	79
Figura 41	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por redução catalítica, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 160x (a); magnificação de 550x (b).....	80
Figura 42	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por redução catalítica, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 50x (a); magnificação de 140x (b).....	80
Figura 43	Concentração das espécies nitrato em função do tempo: de adsorção (◆) e de redução catalítica das espécies nitrato (●).....	82

- Figura 44 Concentração das espécies aniônicas em função do tempo: de adsorção de nitrato ( $\blacklozenge$ ), de redução catalítica das espécies nitrato ( $\blacklozenge$ ) e de redução catalítica das espécies nitrito ( $\circ$ )..... 83
- Figura 45 Curvas da concentração de nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\blacksquare$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\bullet$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\blacktriangle$ ), preparados por impregnações sucessivas..... 85
- Figura 46 Curvas da concentração de amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\blacksquare$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\bullet$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\blacktriangle$ ), preparados por impregnações sucessivas..... 85
- Figura 47 Figura 47. Modelo proposto para as partículas de Pd e Pd-Cu: (a) 5 % Pd, (b) 5 w Pd-0,5 % Me, (c) 5 % Pd-X % Me, X > 0,5 % (YOSHINAGA et. al., 2002)..... 87
- Figura 48 Curvas da concentração de nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\blacksquare$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\bullet$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\blacktriangle$ ), preparados por impregnações sucessivas..... 88
- Figura 49 Curvas da concentração de nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB ( $\square$ ), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB ( $\circ$ ) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB ( $\triangle$ ), preparados por impregnações sucessivas..... 89
- Figura 50 Curvas da concentração de espécies nitrito formadas em função do tempo da reação de redução das espécies

- nitrito em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas..... 89
- Figura 51 Curvas da concentração de espécies amônio formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrito em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas..... 91
- Figura 52 Curvas da concentração de nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrito em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica..... 92
- Figura 53 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrito em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica..... 93
- Figura 54 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrito em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica..... 94
- Figura 55 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrito em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—⊠—),

- 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (——), preparados por redução catalítica. .... 95
- Figura 56 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (——), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (——), preparados por redução catalítica. .... 96
- Figura 57 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (——), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (——), preparados por redução catalítica. .... 97
- Figura 58 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo de reação da redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (——), 5%Pd2%In/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (——), preparados por impregnações sucessivas. .... 99
- Figura 59 Curvas da concentração de espécies nitrito formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (——), 5%Pd2%In/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (——), preparados por impregnações sucessivas. .... 100
- Figura 60 Curvas da concentração de espécies amônio formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (——), 5%Pd2%In/Sty-DVB (——) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (——), preparados por impregnações sucessivas. .... 100

- Figura 61 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas. .... 101
- Figura 62 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas. .... 102
- Figura 63 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas. .... 103
- Figura 64 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica..... 104
- Figura 65 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores %Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica..... 105
- Figura 66 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores %Pd0,5%In/Sty-

- DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica..... 105
- Figura 67 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—✱—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—⊗—), preparados por redução catalítica..... 106
- Figura 68 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—✱—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—⊗—), preparados por redução catalítica..... 107
- Figura 69 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—✱—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—⊗—), preparados por redução catalítica..... 108
- Figura 70 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas..... 109
- Figura 71 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB

- (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▷.....), preparados por impregnações sucessivas..... 110
- Figura 72 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▷.....), preparados por redução catalítica..... 110
- Figura 73 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—⊠—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....⊗.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica..... 111
- Figura 74 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▷.....), preparados por impregnações sucessivas..... 111
- Figura 75 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▷.....), preparados por impregnações sucessivas..... 112

- Figura 76 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica..... 112
- Figura 77 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—⊠—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica. .... 113
- Figura 78 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas..... 113
- Figura 79 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.. .... 114
- Figura 80 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-

- DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica..... 114
- Figura 81 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....✱.....), preparados por redução catalítica..... 115
- Figura 82 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica.. ..... 117
- Figura 83 Curvas da concentração de espécie nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica..... 117
- Figura 84 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em função dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e

- 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◊.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica..... 118
- Figura 85 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◊—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....✕.....), preparados por redução catalítica..... 118
- Figura 86 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica ..... 120
- Figura 87 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....✕.....), preparados por redução catalítica..... 120
- Figura 88 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-

- DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica..... 121
- Figura 89 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica..... 121
- Figura 90 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica ..... 122
- Figura 91 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica..... 122
- Figura 92 Curvas da concentração de espécie nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em

- água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnação sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica..... 123
- Figura 93 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▷—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica..... 123
- Figura 94 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....)..... 126
- Figura 95 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....✱.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....)..... 126

- Figura 96 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....). ..... 127
- Figura 97 Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....). ..... 127
- Figura 98 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....). ..... 128
- Figura 99 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono

- 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....☒.....). ..... 128
- Figura 100 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....). ..... 129
- Figura 101 Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☒.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....☒.....). ..... 129
- Figura 102 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....). ..... 130
- Figura 103 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-

- DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....☒.....). ..... 130
- Figura 104 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....). ..... 131
- Figura 105 Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....☒.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☒.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....☒.....). ..... 131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Quantidade de hidróxido de amônio formado e atividade do catalisador do tipo Pd(5%)Cu(1,25%) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na redução de espécies nitrato com hidrogênio e ácido fórmico em função do valor do pH (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001).....	13
Tabela 2	Atividade específica do catalisador Pd/Sn com diferentes razões de metais na redução de espécies nitrato com hidrogênio e ácido fórmico (PRÜSSE <i>et. al.</i> , 2001)..	17
Tabela 3	Propriedades de diferentes amostras de alumina desenvolvidas visando à otimização de suas propriedades para emprego como suporte catalítico (LECLOUX <i>et. al.</i> , 1999). .....	24
Tabela 4	Efeito do suporte no desempenho catalítico na reação de redução das espécies nitrato (YOSHINAGA <i>et. al.</i> , 2002).....	25
Tabela 5	Propriedades físico-químicas do copolímero estireno-divinilbenzeno antes e após a sulfonação.....	58
Tabela 6	Propriedades físico-químicas do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado antes e após a impregnação de paládio..	62
Tabela 7	Teores nominais e obtidos de estanho e índio ( $\pm 0,02$ %) nos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas (IS) e redução catalítica (RC).....	65

Tabela 8	Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas e do catalisador monometálico. ....	66
Tabela 9	Diâmetro médio das partículas metálicas, calculado pela equação de Scherrer, dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas (IS) e redução catalítica (RC). ....	71
Tabela 10	Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB preparado por impregnações sucessivas. ....	79
Tabela 11	Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB preparado por impregnações sucessivas. ....	79
Tabela 12	Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB preparado por redução catalítica. ....	80
Tabela 13	Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB preparado por redução catalítica. ....	81
Tabela 14	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por impregnações sucessivas (75 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato. ....	86
Tabela 15	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por impregnações sucessivas (75 % de conversão) na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono. ....	90
Tabela 16	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por redução	

	catalítica (75 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato. ....	92
Tabela 17	Valores de pH final, seletividade e conversão, aos 1286 min de reação, dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica na reação de redução catalítica das espécies nitrato. ....	94
Tabela 18	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por redução catalítica (75 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono. ....	96
Tabela 19	Valores de pH final, seletividade e conversão, aos 1286 minutos de reação, dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono. ....	97
Tabela 20	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por impregnações sucessivas (100 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato. ....	99
Tabela 21	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por impregnações sucessivas (100 % de conversão) na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono. ....	102
Tabela 22	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica (100 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato. ....	104

Tabela 23	Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica (100 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.....	107
Tabela 24	Seletividade a nitrogênio gasoso dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão).....	116
Tabela 25	Seletividade a nitrogênio gasoso, espécies nitrito e amônio dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão). ....	125
Tabela 26	Seletividade a nitrogênio gasoso, espécies nitrito e amônio dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão). ....	133
Tabela 27	Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 240 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre suportados em copolímero estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos (Gasparovicova, <i>et. al.</i> , 1999*).....	134
Tabela 28	Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 240 min de redução de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores preparados com paládio e estanho ou índio*.....	135

Tabela 29	Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 135 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre, suportados no copolímero estireno-divinilbenzeno contendo grupos tetralquilamônio (Gasparovicova, <i>et. al.</i> , 2006 e 2007*). .....	136
Tabela 30	Conversão e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 180 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre suportados em copolímero estireno-divinilbenzeno contendo grupos tetralquilamônio (Neyertz, <i>et. al.</i> , 2009*).....	137

## RESUMO

O amplo uso de fertilizantes nitrogenados, bem como os sistemas de saneamento rudimentares e as atividades pecuárias, têm aumentado a contaminação das águas subterrâneas e, portanto, da água potável. Devido aos graves riscos das espécies nitrato para a saúde humana, tem sido dispensada muita atenção para o desenvolvimento de tecnologias para removê-las da água. Dessa forma, neste trabalho foram preparados catalisadores bimetálicos de paládio e estanho ou índio suportados em estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) sulfonado, a fim de desenvolver catalisadores eficientes para a remoção das espécies nitrato da água. O suporte foi sintetizado por polimerização em suspensão, enquanto os catalisadores bimetálicos foram preparados por dois métodos: impregnações sucessivas e redução catalítica. Foram obtidos catalisadores com 5% m/m de paládio e vários teores (0,5, 2 e 4% m/m) de estanho ou índio, que foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, adsorção de nitrogênio, análise química elementar, difração de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os catalisadores foram avaliados na redução das espécies de nitrato na água, na presença e na ausência de dióxido de carbono. Verificou-se que o suporte não adsorve nitrato, nitrito e amônia e não apresenta atividade na redução das espécies nitrato. Os catalisadores com índio foram mais ativos na redução de espécies nitrato, e menos seletivos a nitrogênio, do que os catalisadores com estanho. Além disso, os catalisadores com estanho e preparados por redução catalítica foram mais ativos do que aqueles preparados por impregnações sucessivas. Um comportamento inverso foi observado com os catalisadores contendo índio. Com a maioria das amostras, o dióxido de carbono aumentou a atividade, reduziu a seletividade a nitrito e aumentou a produção das espécies amônio. Os melhores desempenhos catalíticos foram apresentados pelas amostras 5%Pd2%Sn/Sty-DVB, (atividade=15,2  $\mu\text{mol. min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ; seletividade a nitrogênio = 98%) e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (atividade= 18,8  $\mu\text{mol. min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ; seletividade a nitrogênio = 89%), preparadas por impregnações sucessivas e redução catalítica, respectivamente.

Palavras-chave: estireno-divinilbenzeno sulfonado, redução de nitrato, paládio-estanho, paládio-índio.

## ABSTRACT

The large use of nitrogen fertilizers, as well as the rudimentary sanitation systems and the livestock activities, has increased the contamination of groundwater and thus of potable water. Due to the serious health risks of nitrate species for human healthy, the technologies available for removing them from water have been received increasing attention in recent years. Therefore, bimetallic catalysts based on palladium and tin or indium supported on sulfonated styrene-divinylbenzene (Sty-DVB) were prepared in this work, in order to develop efficient catalysts for nitrate removal from water. The support was synthesized through suspension polymerization while the bimetallic catalysts were prepared by two methods: successive impregnation and catalytic reduction. Catalysts with 5 % w/w of palladium and several amounts (0.5, 2 and 4% w/w) of tin or indium were obtained and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nitrogen adsorption, elemental chemical analysis, X-ray diffraction, thermogravimetry and scanning electron microscopy. The catalysts were evaluated in the reduction of nitrate species in water in the presence and in the absence of carbon dioxide. It was found that the support does not adsorb nitrate, nitrite and ammonium and has no activity in the reduction of nitrate. The indium-based catalysts were more active in the reduction of nitrate species and less selective to nitrogen than the tin-based ones. In addition, for the tin-based samples the catalytic reduction method led to more active catalysts than the successive impregnations one. An opposite behavior was noted for indium-containing catalysts. For most samples, carbon dioxide improved the activity, decreased the nitrite selectivity and increased the production of ammonium species. The best performance was shown by the 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (activity = 15,2  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ; nitrogen selectivity = 98%) and 5%Pd0.5%In/Sty-DVB (activity = 18,8  $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ; nitrogen selectivity = 89%) samples, prepared by successive impregnations and catalytic reduction, respectively.

Keywords: styrene-divinylbenzene sulfonated, reduction of nitrate, palladium-tin, palladium-indium.

## RESUME

L'utilisation généralisée d'engrais azotés, ainsi que des systèmes d'assainissement rudimentaire et les activités d'élevage ont accru la contamination des eaux souterraines utilisées pour l'approvisionnement urbain. En raison des risques graves pour la santé humaine de la présence excessive de nitrates dans l'eau potable, une grande attention a été accordée au développement de technologies pour les éliminer de l'eau. Dans ce travail, des catalyseurs bimétalliques de palladium et d'étain ou d'indium supportés sur styrène-divinylbenzène (Sty-DVB) sulfonés ont été préparés, afin de développer des catalyseurs efficaces pour la réduction catalytique des nitrates dans l'eau. Le support a été synthétisé par polymérisation en suspension tandis que les catalyseurs bimétalliques ont été préparés par deux méthodes: par imprégnation successive et par réduction catalytique. Les catalyseurs de palladium 5% massique et avec différentes teneurs (0,5, 2 et 4% massiques) d'étain et d'indium ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, adsorption d'azote, analyse chimique élémentaire, diffraction des rayons X, thermogravimétrie et microscopie électronique à balayage. Les catalyseurs ont été évalués dans la réduction des espèces de nitrate par l'hydrogène, en présence et en absence de dioxyde de carbone. Il a été constaté que le support n'adsorbe pas les nitrates, nitrites et l'ammoniac et n'a aucune activité dans la réduction des nitrates. Les catalyseurs palladium-indium ont été plus actifs et moins sélectifs en azote que les catalyseurs avec palladium-étain. En outre, les catalyseurs contenant de l'étain et préparés par réduction catalytique ont conduit à des catalyseurs plus actifs que ceux préparés par imprégnation successive. Le contraire a été observé pour les catalyseurs avec l'indium. Pour la plupart des échantillons, le dioxyde de carbone amélioré l'activité, diminue la sélectivité en nitrite et augmente celle en d'ammonium. Les meilleures performances a été montré par les catalyseurs 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (activité =  $15,2 \mu\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$ , sélectivité en azote = 98%) et 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (activité =  $18,8 \mu\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$ , sélectivité en azote = 89%) préparés respectivement par imprégnation successive et réduction catalytique.

Mots-clés: styrène-divinylbenzène sulfonés, réduction de nitrate, palladium-étain, palladium-indium.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	xx
RESUMO .....	xxv
ABSTRACT .....	xxvi
RESUME .....	xxvii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	02
1.1 INTRODUÇÃO .....	02
1.2.OBJETIVOS .....	04
1.2.1 Gerais .....	04
1.2.2 Específicos.....	04
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	07
2.1 A POLUIÇÃO AMBIENTAL CAUSADA PELAS ESPÉCIES NITRATO NO MEIO AMBIENTE.....	07
2.2 TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE ESPÉCIES NITRATO DE ÁGUA POTÁVEL.....	08
2.2.1 Processos físico-químicos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso.....	08

2.2.2 Processos biológicos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso .....	09
2.2.3 Processos catalíticos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso.....	10
2.3 ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE REDUÇÃO CATALÍTICA DE ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA POTÁVEL.....	10
2.3.1 Efeito do pH sobre a redução catalítica de espécies nitrato.....	12
2.3.2 Efeito da temperatura sobre a redução catalítica de espécies nitrato.....	18
2.3.3 Efeito do fluxo de hidrogênio sobre a redução catalítica de espécies nitrato.....	19
2.3.4 Efeito de outros íons sobre a redução catalítica de espécies nitrato.....	19
2.4 CATALISADORES EMPREGADOS NA REDUÇÃO DAS ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA POTÁVEL .....	20
2.4.1 Efeito do componente metálico do catalisador na redução de espécies nitrato.....	20
2.4.2 Efeito do suporte catalítico sobre a redução de espécies nitrato.....	23
2.4.3 Efeito do método de preparação do catalisador na remoção de nitrato em meio aquoso.....	30
2.5 Características e propriedades do copolímero estireno-divinilbenzeno .....	33
2.5.1 Aplicações do copolímero estireno-divinilbenzeno em catálise.....	36
2.5.2 Aplicação do copolímero estireno-divinilbenzeno na reação de redução catalítica das espécies nitrato em água potável.....	37
3 METODOLOGIA .....	40
3.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES .....	40
3.2 SÍNTESE DO COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO .....	41

3.2.1	Preparação da fase aquosa.....	41
3.2.2	Preparação da fase orgânica.....	42
3.2.3	Obtenção do copolímero.....	42
3.2.4	Purificação do copolímero .....	42
3.3	MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO POR SULFONAÇÃO .....	43
3.4	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS .....	43
3.4.1	Síntese dos catalisadores monometálicos.....	43
3.4.2	Preparação dos catalisadores bimetálicos.....	44
3.4.2.1	Preparação dos catalisadores bimetálicos por impregnações sucessivas .....	44
3.4.2.2	Preparação dos catalisadores bimetálicos por redução catalítica.....	44
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.5.1	Caracterização da estrutura química.....	45
3.5.2	Caracterização da estrutura porosa.....	47
3.5.3	Determinação dos teores de metais .....	47
3.5.4	Análise por difração de raios x.....	48
3.5.5	Termogravimetria.....	48
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	49
3.6	MÉTODO EXPERIMENTAL DE AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE ESPÉCIES NITRATO.....	49
3.6.1	Montagem do arranjo experimental na avaliação dos catalisadores.....	49
3.6.2	Procedimento de avaliação dos catalisadores.....	49
3.6.3	Análise dos produtos da reação .....	50
3.6.3.1	Concentração das espécies nitrato e nitrito .....	51
3.6.3.2	Concentração das espécies amônia .....	51
3.6.4	Tratamento dos dados obtidos .....	52
3.7	MÉTODO EXPERIMENTAL DE AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CATALISADORES.....	53
3.7.1	Método de avaliação da capacidade de adsorção das espécies nitrato e nitrito dos catalisadores .....	53

3.7.2 Método de avaliação da capacidade de adsorção das espécies amônio dos catalisadores .....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE .....	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR MONOMETÁLICO.....	62
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS .....	65
4.4 REDUÇÃO CATALÍTICA DAS ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA.....	81
4.4.1 Atividade catalítica do suporte .....	81
4.4.2 Atividade catalítica do catalisador monometálico de paládio.....	82
4.4.3 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho.....	83
4.4.3.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato <sup>84</sup>	
4.4.3.1.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono .....	88
4.4.3.2 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato.....	91
4.4.3.2.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtido por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono .....	95
4.4.4 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio.....	98
4.4.4.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato.....	98

4.4.4.1.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono .....	101
4.4.4.2 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato.....	103
4.4.4.2.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono .....	106
4.4.5 Efeito da natureza dos metais (estanho e índio) sobre o desempenho de catalisadores do tipo Pd/Sty-DVB na redução de espécies nitrato .....	108
4.4.6 Efeito do método de preparação de catalisadores do tipo Pd-Me/Sty-DVB (Me = Sn, In) no desempenho na redução de espécies nitrato .....	116
4.4.7 Efeito do dióxido de carbono na redução de espécies nitrato sobre catalisadores do tipo Pd-Me (Me = Sn, In)/Sty-DVB .....	125
4.4.8 Comparação com a literatura.....	132
5 CONCLUSÕES.....	139
6 PERSPECTIVA.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

# **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **1.1 INTRODUÇÃO**

O nitrogênio é utilizado pelos seres vivos para a produção de várias moléculas essenciais à vida tais como aminoácidos, proteínas e ácidos nucléicos e de outras importantes moléculas orgânicas, representando o quarto elemento, em número, mais abundante nos tecidos vivos.

A intervenção dos seres humanos, no ciclo do nitrogênio, tem aumentado a taxa de fixação de nitrogênio no solo, principalmente por meio da pecuária (excrementos), agricultura (fertilizantes) e esgotos. A fixação compreende a transformação do nitrogênio em compostos como nitrato, nitrito ou amônio. No entanto, boa parte destas espécies, sob a ação da água da chuva, é arrastada ou permeia pelo solo. Em ambos os casos, haverá a contaminação de lençóis freáticos ou de rios. Muitos destes recursos hídricos contaminados são fontes importantes para o abastecimento urbano de água e as espécies nitrato e nitrito causam graves riscos à saúde, como a metahemoglobinemia, síndrome do bebê azul, câncer, mutações e má formação de fetos (*Guidelines for drinking-water quality*, 2008).

Desta forma, torna-se importante o monitoramento e o controle dessas substâncias na água potável. A quantidade de espécies nitrato e nitrito permitidas, na água potável, pela Organização Mundial de Saúde, é de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente (*Guidelines for drinking-water quality*, 2008). A necessidade de diminuir a concentração destas espécies, em vários resíduos industriais e urbanos, favoreceu o desenvolvimento de tecnologias especialmente projetadas para esse fim (PRÜSSE et. al., 2000).

As alternativas disponíveis na literatura para se remover essas espécies nitrato da água são os métodos físico-químicos (KAPPOR *et. al.* 1997), os biológicos (FLERE *et. al.*, 1999) e os processos catalíticos (PRÜSSE *et. al.*, 2000; WANG *et. al.*, 2007).

Os processos físico-químicos são mais econômicos que os demais, mas devem ser evitados por razões ecológicas. Os métodos tais como troca iônica, osmose reversa e eletrodialise não transformam a espécie nitrato em um composto inofensivo, mas apenas remove-a da água em salmoura. Além disso, este processo não é seletivo, provocando variações na composição da água (PAIDAR *et al.*, 1999 e PRÜSSE *et. al.*, 2000).

Do ponto de vista ecológico, a desnitrificação biológica é a melhor opção visto que as espécies nitrato são convertidas a nitrogênio gasoso com alta seletividade. No entanto, devido à desnitrificação incompleta, há a formação das espécies  $\text{NO}^{2-}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Além disso, é um processo de difícil operação, no qual são necessárias etapas de pós-tratamento, para eliminar os subprodutos (PRÜSSE *et. al.*, 2000).

Uma tecnologia, tanto econômica como ecológica, é a redução catalítica das espécies nitrato em água. Neste processo, ocorre a hidrogenação das espécies nitrato sobre a superfície de catalisadores bimetálicos, tais como paládio-cobre, paládio-estanho ou paládio-índio. A espécie nitrito, que é um intermediário da reação, também pode ser reduzida por um catalisador monometálico como paládio (PRÜSSE *et. al.*, 2000). O nitrogênio é o produto da hidrogenação das espécies nitrato e nitrito e a espécie amônio o subproduto (VORLOP *et. al.* 1989). O hidrogênio é comumente usado como redutor nesta reação. A eletroneutralidade da fase aquosa é mantida pela produção de íons hidróxido (DEGANELLO *et. al.*, 2000). Nesta reação, o desempenho do catalisador é fortemente influenciado pelo componente metálico (PRÜSSE *et. al.*, 2001), pela natureza do suporte (YOSHINAGA *et. al.*, 2002), pelo valor de pH da solução (PRÜSSE *et. al.*, 2001), pela temperatura de reação e pelo procedimento de preparação dos catalisadores (PRÜSSE *et. al.*, 2000 e WANG *et. al.*, 2007b).

Vários óxidos metálicos como sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) têm sido estudados como suportes catalíticos nesta reação; entre

eles, carvões ativados e os polímeros vêm despertando cada vez mais interesse (YOSHINAGA *et. al.*, 2002). A elevada área superficial específica e a estabilidade em água e sob variações de pH são características importantes nessa aplicação, tornando os suportes promissores. Neste caso, pode citar como exemplo as resinas catiônicas e aniônicas que têm levado a uma alta seletividade a nitrogênio gasoso quando comparado aos catalisadores clássicos de óxidos metálicos (GAŠPAROVIČOVÁ *et. al.*, 2007). Entre elas, o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (Sty-DVB/sulf) é particularmente útil pois o tamanho das partículas e a estrutura porosa podem ser facilmente controladas durante a síntese e a funcionalização impede a adsorção dos ânions ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ) a serem reduzidos. Este tipo de resina é utilizada neste trabalho como suporte de catalisadores bimetálicos de paládio-estanho ou paládio-índio na reação de redução das espécies nitrato em água.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1 Gerais**

Desenvolver catalisadores bimetálicos de paládio e estanho e paládio e índio suportados no copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado, destinados à redução catalítica das espécies nitrato em água.

### **1.2.2 Específicos**

1.2.2.1 Investigar o efeito de um segundo metal (estanho e índio) na atividade e seletividade de catalisadores de paládio na reação de redução catalítica das espécies nitrato.

1.2.2.2 Investigar o efeito do teor de um segundo metal (0,5, 2 e 4% de estanho ou índio) sobre a performance de catalisadores de paládio.

1.2.2.3 Investigar o efeito do método de preparação (impregnação sucessiva e redução catalítica) sobre a atividade de catalisadores de paládio, contendo estanho ou índio na redução de espécies nitrato.

1.2.2.4 Avaliar o desempenho de catalisadores de paládio, contendo estanho ou índio na redução de espécies nitrato em presença ou não de dióxido de carbono como agente controlador do pH.

# **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 A POLUIÇÃO AMBIENTAL CAUSADA PELAS ESPÉCIES NITRATO NO MEIO AMBIENTE

A água potável é essencial para a manutenção da vida e dessa forma, é muito importante dispor de uma reserva adequada e acessível. No entanto, a organização mundial da saúde detectou um aumento na poluição e degradação dos aquíferos em todo o mundo, principalmente devido a microorganismos e a espécies químicas (*Guidelines for drinking-water quality*, 2008).

Dentre as espécies químicas responsáveis pela contaminação dos aquíferos, destacam-se as espécies nitrato e nitrito, cujas principais fontes são os adubos nitrogenados, as criações de animais e os sistemas de saneamento por tanques sépticos ou fossas rudimentares (WANG *et. al.*, 2007a; GARRON *et. al.*, 2006; *Guidelines for drinking-water quality*, 2008). A crescente utilização de adubos nitrogenados, as criações de animais e os sistemas de saneamento por tanques sépticos ou fossas rudimentares (WANG *et. al.*, 2007a; GARRON *et. al.*, 2006) têm acelerado a taxa de fixação de nitrogênio no solo, principalmente na forma de nitrato. Boa parte dessas espécies permeia pelas camadas do solo e atinge os depósitos de águas subterrâneas. Desta forma, a sua concentração nas águas subterrâneas tem aumentado de modo significativo em muitas partes do mundo. Como a maioria da água potável é produzida a partir de águas subterrâneas, a sua qualidade deve estar em níveis aceitáveis para o consumo humano. Torna-se necessário, então, o controle da concentração

de nitrato nestas águas, tendo em vista que, o mesmo causa graves riscos à saúde, tais como a síndrome do bebê azul, câncer, metahemoglobinemia, mal formação e mutação quando transformados em nitrosaminas (WANG *et al.*, 2007b). As quantidades de espécies nitrato e nitrito permitidas em água potável, pela Organização Mundial de Saúde, são de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente (*Guidelines for drinking-water quality*, 2008). A forma mais adequada de controlar a concentração de nitrato nas águas subterrâneas é a prevenção da contaminação (SCHMOLL *et al.*, 2006). Desta forma, a fim de reduzir a poluição dos aquíferos naturais, tem-se criado leis para reduzir as concentrações dessas espécies nas águas residuais, o que obriga as indústrias a remover o excesso de nitrato e nitrito antes da disposição no meio ambiente (PRÜSSE *et al.*, 2000). Isto gera a necessidade de se desenvolver tecnologias especialmente projetadas para este fim.

## **2.2 TECNOLOGIAS EMPREGADAS NA REMOÇÃO DE ESPÉCIES NITRATO DE ÁGUA POTÁVEL**

As tecnologias utilizadas na remoção de espécies nitrato em água têm recebido uma crescente atenção, nos últimos anos. Os métodos disponíveis para remover essas espécies da água incluem os físico-químicos (KAPPOR *et al.* 1997), os biológicos (FLERE *et al.*, 1999) e os processos catalíticos (PRÜSSE *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2007b).

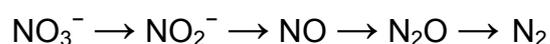
### **2.2.1 Processos físico-químicos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso**

A principal desvantagem dos processos físico-químicos, tais como troca iônica, osmose reversa, coagulação e eletrodialise, é o fato de que as espécies nitrato não são eliminadas ou convertidas em compostos inofensivos, mas são apenas concentradas. Na troca iônica, por exemplo, após a saturação da resina é necessário sua regeneração, normalmente com solução de cloreto de sódio. Isto resulta em uma solução salina muito

concentrada que deve ser purificada (PAIDAR *et al.*, 1999). No caso da osmose reversa, a desalinização da água é eficiente mas o método não é seletivo pois todas as moléculas menos volumosas que a água não são retidas e as outras são eliminadas (ELMIDAOU *et al.*, 2001). Por sua vez, a eletrodialise é mais seletiva que a osmose reversa por favorecer apenas a retenção de partículas carregadas eletricamente, enquanto a osmose reversa retém todas as partículas com massas moleculares maiores a um determinado valor. No processo de coagulação, muitas vezes se torna necessário o ajuste do pH, seguido de uma etapa de separação (AYYASAMYI *et al.*, 2007). Estes processos não são seletivos às espécies nitrato, o que provoca mudanças da composição da água tratada. Embora alguns destes sejam preferidos por razões econômicas, eles devem ser evitados por razões ecológicas.

### **2.2.2 Processos biológicos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso**

A maneira mais adequada para remover espécies nitrato de efluentes aquosos, do ponto de vista ecológico, é através da sua conversão em nitrogênio gasoso, o que pode ser alcançado por desnitrificação biológica, que pode ser autotrófica (em que as espécies amônio atuam como doadoras de elétrons na redução das espécies nitrito ou nitrato) ou heterotrófica (em que um composto orgânico é utilizado como doador de elétrons na redução das espécies nitrito ou nitrato). Nesse processo, o nitrito ou nitrato é reduzido a nitrogênio gasoso em meio anóxico. Este processo ocorre em presença de um doador de elétrons, enquanto a espécie nitrato age como aceptora de elétrons. O diagrama a seguir ilustra a completa redução do nitrato durante a desnitrificação:



As bactérias que promovem a desnitrificação podem ser encontradas na natureza, como constituinte do solo e da água. Elas são heterotróficas

dos gêneros *Pseudomonas*, *Paraccocus*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus*, *Bacillus*. A desnitrificação ocorre em temperaturas na faixa de 10 a 30 °C e valores de pH na faixa de 6,5 a 8,0. Eles requerem uma fonte de carbono orgânico para o crescimento, tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Essa fonte pode ser um composto orgânico simples (metanol, etanol, glucose, celulose, sacarose, acetato, glicose, acetona ou ácidos orgânicos simples) substratos naturais de origem vegetal (óleo vegetal, leite ou margarina) ou de origem animal (banha) (GÓMEZ *et. al.*, 2000; WASIK *et al.*, 2001).

A grande vantagem da desnitrificação biológica é o fato deste ser método seletivo. No entanto, podem surgir problemas, tais como a liberação das espécies  $\text{NO}^{2-}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , devido à desnitrificação incompleta. Além disso, ele não é de fácil operação e são necessárias etapas de pós-tratamento complexas e de alto custo para remover as bactérias e eliminar subprodutos como a biomassa e as substâncias que prejudicam o sabor e eliminar a turbidez, entre outras propriedades indesejáveis (PINTAR *et. al.*, 1996; PRÜSSE *et. al.*, 2000; AYYASAMY *et. al.*, 2007; SAMATYA *et. al.*, 2006).

### **2.2.3 Processos catalíticos de remoção de espécies nitrato em meio aquoso**

Uma tecnologia tanto econômica como ecológica, para a remoção de espécies nitrato da água, foi descrita pela primeira vez na década de 80 por Vorlop *et. al.* (1989). Ela é baseada na hidrogenação catalítica de espécies nitrato para formar nitrogênio.

## **2.3 ASPECTOS GERAIS DO PROCESSO DE REDUÇÃO CATALÍTICA DE ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA POTÁVEL**

Na reação de redução das espécies nitrato, estas espécies são convertidas a nitrogênio, como produto principal e hidróxido de amônio, como subproduto, como mostram as Equações 1 e 2.



A espécie intermediária, nitrito, é formada durante a redução do nitrato, que pode ser hidrogenado formando hidróxido de amônio, como mostra a Equação 3.



O hidrogênio é comumente usado como redutor nesta reação. A espécie nitrato é hidrogenada por catalisadores bimetálicos, preferencialmente paládio e cobre, enquanto a espécie nitrito pode ser reduzida por um catalisador monometálico, preferencialmente paládio (PRÜSSE *et. al.*, 2000). A utilização de uma razão superficial de átomos de Pd/Cu de 5/1 é considerada adequada para uma redução seletiva de nitrato para nitrito. A eletroneutralidade da fase aquosa é mantida pela produção de íons hidróxido (DEGANELLO *et. al.*, 2000). O esquema da reação é mostrado na Figura 1.

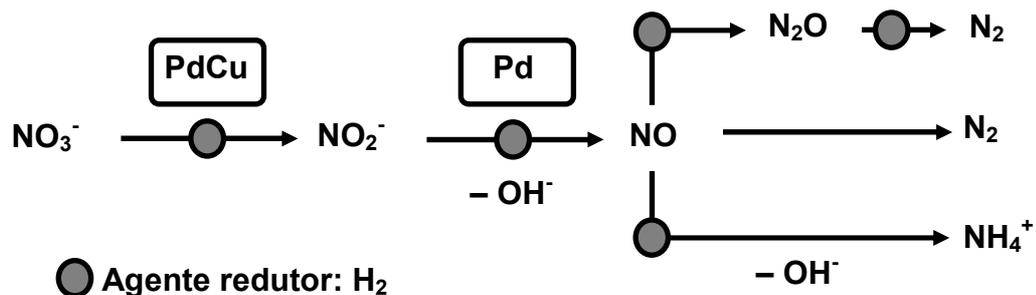


Figura 1. Esquema da reação de hidrogenação catalítica de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2000).

Diversas pesquisas têm mostrado que a taxa de remoção de espécies nitrato e a seletividade são fortemente influenciadas por alguns fatores, tais como o componente metálico (PRÜSSE *et. al.*, 2001), a natureza do suporte (YOSHINAGA *et. al.*, 2002), o valor de pH da solução (PRÜSSE *et. al.*,

2001), a temperatura de reação e o procedimento de preparação dos catalisadores (PRÜSSE *et. al.*, 2000), entre outros (WANG *et. al.*, 2007b).

### 2.3.1 Efeito do pH sobre a redução catalítica de espécies nitrato

É conhecido (PRÜSSE *et. al.*, 2001) que, na redução de espécies nitrato e nitrito, tanto a atividade como a seletividade a nitrogênio diminuem com o aumento do valor do pH, durante a reação. Geralmente, é relatado um impacto negativo na seletividade a amônia em altos valores de pH (STRUKUL *et. al.*, 2000; PRÜSSE *et. al.*, 2000). Uma explicação para esse fato seria que as espécies hidroxila poderiam ser adsorvidas fortemente no catalisador ocupando os sítios ativos da reação, ou então, que elas polarizassem a superfície do catalisador impedindo a aproximação das espécies iônicas nitrato e nitrito (HÖROLD *et. al.*, 1993 e LECLOUX, 1999).

A diminuição da atividade de remoção de espécies nitrato e da seletividade ao nitrogênio, com o aumento do valor do pH, foi facilmente reconhecido como um inconveniente na hidrogenação catalítica do nitrato com hidrogênio. Várias estratégias foram testadas para superar esse problema, tais como o uso de metais dopando trocadores iônicos ácidos, para gerar um meio ácido em torno dos sítios ativos (GASPAROVICOVÁ *et. al.*, 2006) e o ajuste do pH pela adição de ácido clorídrico (VORLOP *et. al.*, 1999 e HOROLD *et. al.*, 1993). Um método bastante eficaz é o borbulhamento de dióxido de carbono durante a reação (LECLOUX, 1999 e GAVAGNIN, 2002). A idéia é que o dióxido de carbono neutralize as espécies hidroxila formando hidrogenocarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ). Pintar e colaboradores (1998) obtiveram uma redução de 50 % na seletividade a espécies amônia com a utilização de dióxido de carbono. Este gás permite a formação de um tampão ácido/base em solução mantendo o pH estável durante a reação. No entanto, a adição de ácido fórmico vem mostrando-se mais eficaz que o uso de dióxido de carbono. A vantagem do ácido fórmico é que ele é decomposto em presença de metais nobres a dióxido de carbono e hidrogênio, como mostra a Equação 4.



O dióxido de carbono permite a formação de um tampão na solução enquanto o hidrogênio age como redutor das espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.* 1997 e 2001). Há vários trabalhos na literatura que empregam o ácido fórmico na redução das espécies nitrato combinando, ou não, com fluxo de hidrogênio em diversas proporções (PRÜSSE *et. al.* 2000 e 2001). De forma geral, a atividade atinge um máximo em valores moderados de pH, diferindo ligeiramente de acordo com o método de preparação do catalisador (Tabela 1). Quando se emprega ácido fórmico como redutor, a atividade máxima é alcançada em um valor de pH mais baixo do que com hidrogênio, uma vez que a formação de hidróxido de amônio diminui com o aumento do pH (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Tabela 1. Quantidade de hidróxido de amônio formado e atividade do catalisador do tipo Pd(5%)Cu(1,25%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na redução de espécies nitrato com hidrogênio e ácido fórmico em função do valor do pH (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

pH	Hidrogênio		Ácido Fórmico	
	Atividade (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Formação de hidróxido de amônio (mgL <sup>-1</sup> )	Atividade (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Formação de hidróxido de amônio (mgL <sup>-1</sup> )
5	14	2,3	36	6,5
7	57	2,0	64	4,2
9	65	3,3	46	2,3
10,5	45	6,3	10	2,0

Em catalisadores do tipo Pd(5%)Sn(1,25%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd(5%)In(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a atividade máxima de redução de espécies nitrato é atingida em pH 6 com o sistema Pd-In e em pH 4 com o catalisador do tipo Pd-Sn, em presença de hidrogênio. Uma dependência similar foi observada com o ácido fórmico, embora os valores de atividade tenham sido mais elevados, neste caso. O valor máximo de atividade é obtido em uma unidade

de pH mais ácida em relação à reação conduzida com hidrogênio, como mostra a Figura 2. A diminuição da atividade com a elevação do valor do pH é um fenômeno geral, que é observado com todos os catalisadores e redutores (PRÜSSE *et. al.*, 2001). Sobre cada catalisador (Pd-Sn e Pd-In) e com cada agente redutor (hidrogênio e ácido fórmico) a formação de espécies amônio aumenta com o pH. Isto não é tão discrepante, no caso do ácido fórmico, devido ao efeito tampão *in situ* que ocorre durante a reação (PRÜSSE *et. al.*, 2001), como mostra a Figura 3.

Na Figura 4, pode-se observar as mudanças na atividade e seletividade do catalisador Pd(5%)In(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando ambos os agentes redutores são utilizados simultaneamente. Praticamente, a quantidade de espécies amônio formadas é a mesma em todos os experimentos, mas a atividade na remoção de espécies nitrato do experimento, em que ambos os redutores são utilizados, é quase a soma das atividades de cada redutor isolado (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

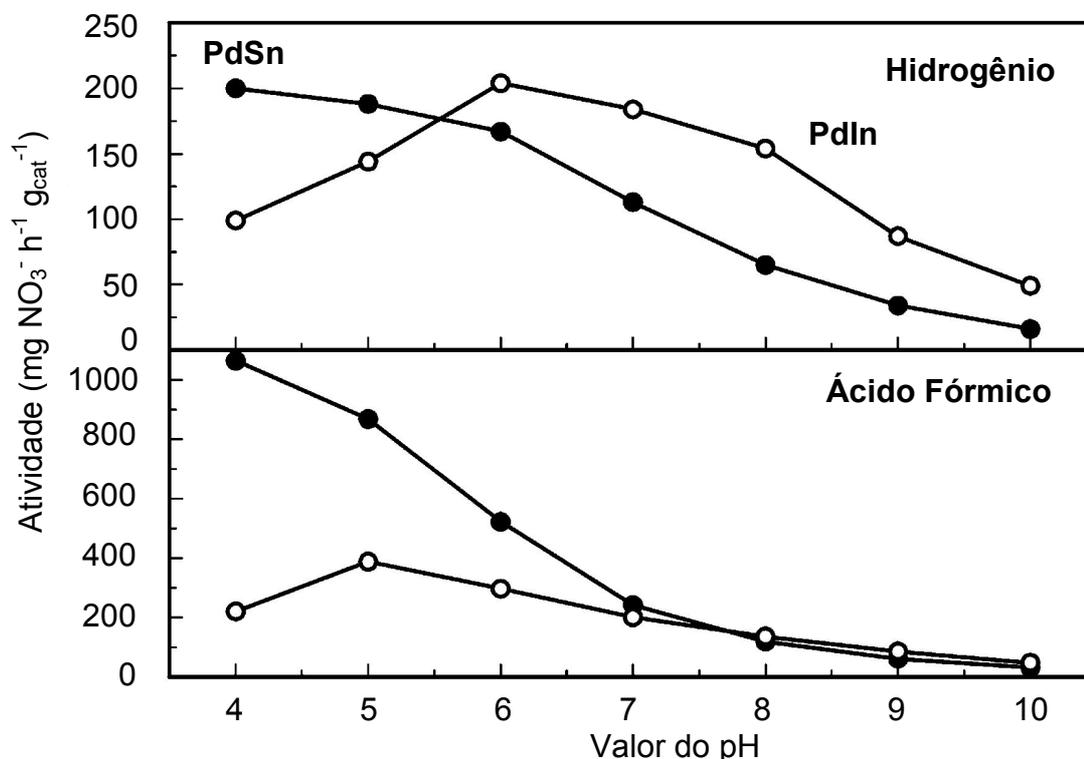


Figura 2. Influência do pH e do agente redutor sobre a atividade dos catalisadores Pd(5%)Sn(1,25%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd(5%)In(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

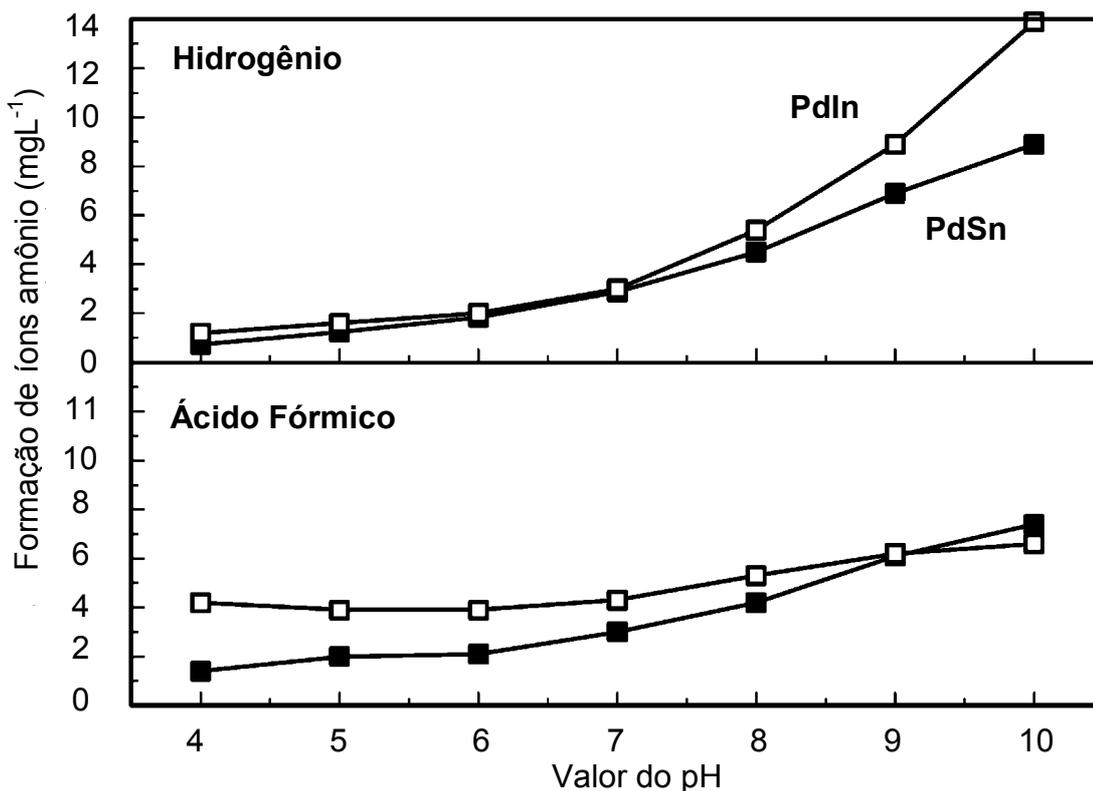


Figura 3. Influência do pH e do agente redutor na formação de espécies amônio sobre os catalisadores Pd(5%)Sn(1,25%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd(5%)In(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

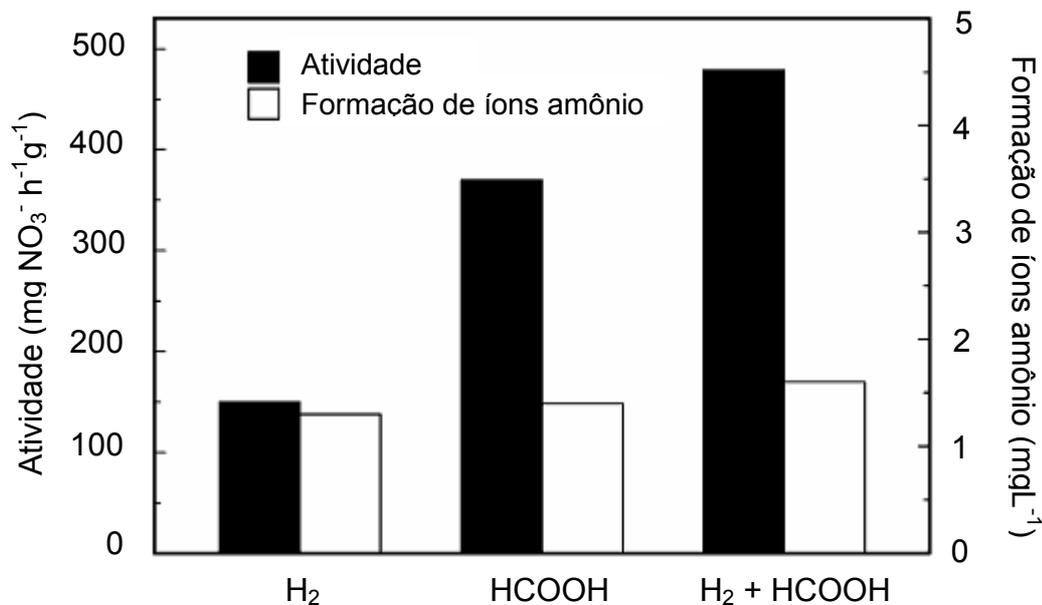


Figura 4. Quantidade de espécies amônio formadas e atividade do catalisador Pd(5%)In(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na redução de espécies nitrato com diferentes tipos de agentes redutores (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

A explicação desse resultado é a existência de dois sítios ativos distintos no catalisador. Em um destes, o hidrogênio é ativado para a redução de espécies nitrato, enquanto que o ácido fórmico é ativado para a redução de espécies nitrato em outro sítio, como mostrado na Figura 5 (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

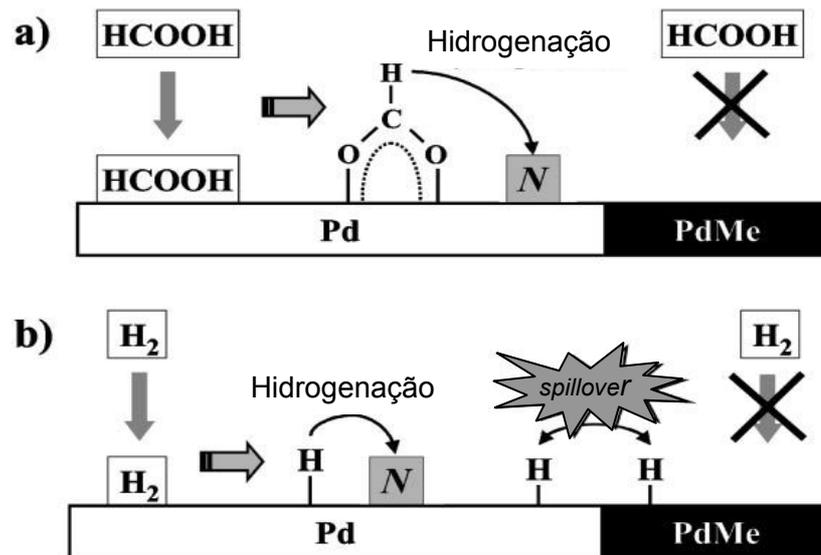


Figura 5. Esquema representando as etapas de adsorção e reação de dois diferentes agentes redutores em sítios monometálicos e bimetálicos. Me: metal, N: espécie nitrogênio reduzida (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Sabe-se que o ácido fórmico é adsorvido fortemente, como espécie formiato, no paládio, onde pode ser decomposto a hidrogênio e dióxido de carbono (COLUMBIA e THIE, 1994). Se outras espécies redutíveis estão presentes, as espécies formiato adsorvidas agem como redutoras por transferência de hidrogênio (ZORAN *et. al.*, 1984), como mostra a Figura 5a. Por outro lado, a adsorção de ácido fórmico em fase gasosa não ocorre em catalisadores bimetálicos como Pd-Cu ou Pd-Ni (RIENÄCKER e HILDEBRANDT, 1941). Além disso, os catalisadores de paládio não exibem atividade na redução de espécies nitrito (PRÜSSE *et. al.*, 2001). Assim, pode-se concluir que o ácido fórmico irá ser adsorvido e agir como redutor por transferência de hidrogênio, nos sítios de paládio monometálico. Isto significa que a redução de espécies nitrato só pode ocorrer em sítios

bimetálicos vizinhos a sítios de paládio monometálico, onde o ácido fórmico é adsorvido (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

A hidrogenação ocorre quando espécies hidreto formam uma camada na superfície do substrato, como mostrado na Figura 5b. O trabalho sobre quimissorção de hidrogênio, apresentado por Berndt e colaboradores (2001), indica que a quimissorção de hidrogênio em sistemas bimetálicos é pouco provável de ocorrer em catalisadores de redução de espécies nitrato. No entanto, o hidrogênio pode migrar (*spillover*) entre diferentes metais ou até mesmo de sítios monometálicos a sítios bimetálicos como Pt → PtRe ou Rh → RhSn (CONNER e FALCONER, 1995). Portanto, considera-se que, em catalisadores de hidrogenação de espécies nitrato, ocorre o *spillover* do hidrogênio entre os sítios monometálicos e bimetálicos. Desta forma, tem-se dois distintos sítios ativos na redução de espécies nitrato, que são aqueles do paládio monometálico, acessíveis a ácido fórmico e os sítios bimetálicos, que são acessíveis ao hidrogênio por *spillover* (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Esta hipótese é confirmada pelos resultados da Tabela 2, que mostra a atividade específica de remoção de espécies nitrato de dois catalisadores Pd-Sn de diferentes razões de metais e diferentes agente redutores. Esses resultados explicam porque o catalisador Pd-Sn, com poucos sítios monometálicos, é mais ativo na redução de espécies nitrato com hidrogênio, enquanto o contrário é observado quando o ácido fórmico é o redutor. Neste caso, o catalisador com muitos sites monometálicos é muito mais ativo (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Tabela 2. Atividade específica do catalisador Pd/Sn com diferentes razões de metais na redução de espécies nitrato com hidrogênio e ácido fórmico (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Pd/Sn	Hidrogênio	Ácido Fórmico
	Atividade específica (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(Dg <sub>cat</sub> ))	Atividade específica (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(Dg <sub>cat</sub> ))
0,6	628	65
3,0	264	195

D representa a dispersão do paládio.

### 2.3.2 Efeito da temperatura sobre a redução catalítica de espécies nitrato

A elevação da temperatura conduz ao aumento da atividade dos catalisadores bimetálicos na redução das espécies nitrato, segundo a lei de Arrhenius, no entanto, isto promove o aumento na produção de espécies amônio (HÖROLD *et. al.*, 1993b). Sendo que, Wang e colaboradores (2007b), observaram um decréscimo na concentração de espécies nitrato com o aumento da temperatura de reação, sobre catalisadores de Pd-Cu suportados em hidrotalcita. O mesmo acontece com a concentração dos íons nitrito e amônio (Figura 6). Estes catalisadores conduzem a uma redução de espécies nitrato maior e a uma formação de nitrito e amônio menor a 35 °C do que a 10 e 25 °C (WANG *et. al.*, 2007b). Isto foi associado a crescente capacidade da hidrotalcita de concentrar ânions no espaço interlamelar com o aumento da temperatura.

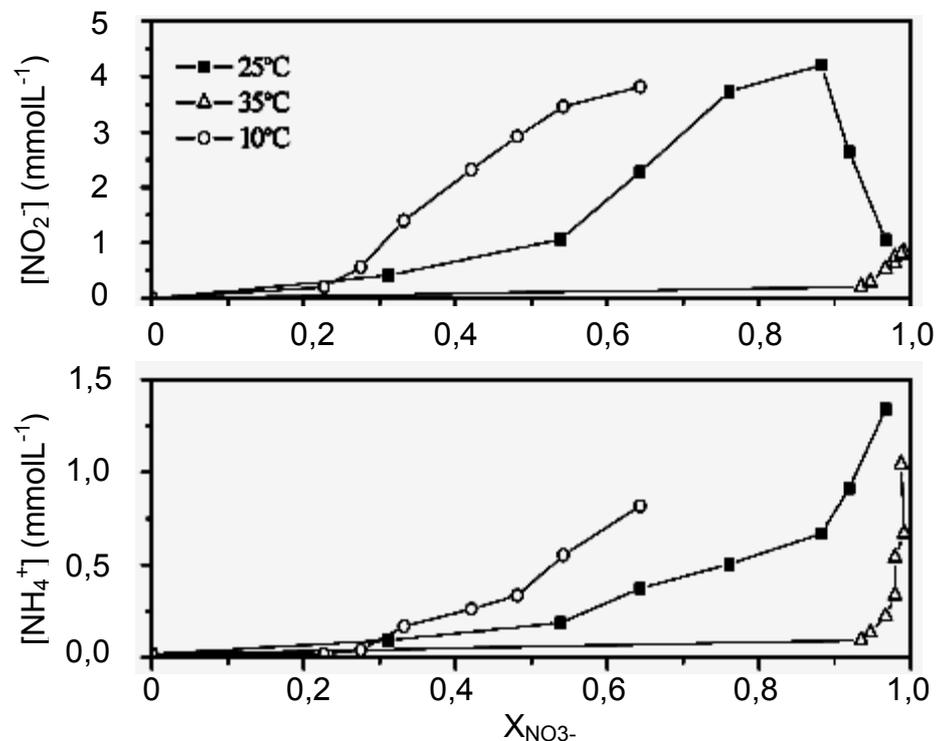
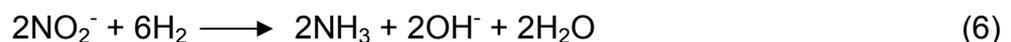
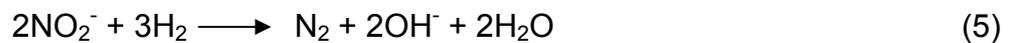


Figura 6. Efeito da temperatura na formação de espécies nitrito e amônio na reação de hidrogenação de espécies nitrato (WANG *et. al.*, 2007b).

### 2.3.3 Efeito do fluxo de hidrogênio sobre a redução catalítica de espécies nitrato

De forma geral, há uma diminuição da atividade e da quantidade de amônia formada com a diminuição do fluxo de hidrogênio. A diminuição do fluxo diminui a quantidade de hidrogênio quimisorvido e conseqüentemente favorece a formação de nitrogênio gasoso. Este precisa duas vezes menos hidrogênio para ser formado que as espécies amônio (HOROLD *et. al.*, 1993), Equação 5 e 6.



Pintar e colaboradores (PINTAR *et. al.*, 1998) estudaram o efeito da pressão parcial de hidrogênio sobre a performance de catalisadores do tipo Pd(5)/ $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados mostraram uma diminuição da atividade com a diminuição da pressão parcial do hidrogênio, enquanto que a quantidade das espécies amônia não se modificou.

### 2.3.4 Efeito de outros íons sobre a redução catalítica de espécies nitrato

A fim de avaliar o efeito de outros íons sobre a redução catalítica de espécies nitrato, Pintar e colaboradores (1998) empregaram um catalisador de Pd-Cu na reação de redução de nitrato. A solução de nitrato foi preparada a partir de vários sais precursores (nitrato de potássio, nitrato de sódio, nitrato de cálcio, nitrato de magnésio e nitrato de alumínio). A medida que a valência do contra íon aumenta, a razão de redução de nitrato diminui juntamente com a quantidade de nitrito e amônia formados. Esses mesmos autores observaram que o aumento da concentração das espécies hidrogenocarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) contribui para diminuir a razão de redução das

espécies nitrato. Isso foi atribuído à semelhança estrutural entre as espécies nitrato e hidrogenocarbonato; ambas tem estrutura planar e ângulos entre as ligações N-O e C-O iguais a 120°. Por esta razão sugeriu-se que as espécies hidrogenocarbonato competem pelos mesmos sítios de adsorção que as espécies nitrato. Usando essa mesma argumentação eles explicaram o fato das espécies de sulfato não terem influencia negativa sobre a diminuição da razão de redução das espécies nitrato. Como as espécies sulfato têm a estrutura na forma de tetraedro, eles concluíram que a diminuição da razão de redução das espécies nitrato só podem ser afetadas pelas moléculas que tem estrutura semelhante aquela das espécies nitrato.

## **2.4 CATALISADORES EMPREGADOS NA REDUÇÃO DAS ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA POTÁVEL**

### **2.4.1 Efeito do componente metálico do catalisador na redução de espécies nitrato**

Uns dos fatores mais importantes na hidrogenação catalítica de espécies nitrato é a natureza do metal, bem como a sua quantidade. Inicialmente, os catalisadores de paládio e cobre foram extensivamente estudados por Vorlop *et. al.* (1989) e, posteriormente, por outros pesquisadores (YOSHINAGA *et. al.*, 2002; PINTAR *et. al.*, 1998; PINTAR *et. al.*, 2006; MAIA *et. al.*, 2007) devido à sua alta atividade e seletividade. Esses trabalhos mostraram que a razão entre os dois metais é crucial em determinar as propriedades catalíticas (DEGANELLO *et. al.*, 2000; PRÜSSE *et. al.*, 2001). Tanto a atividade como a seletividade apresentaram um máximo em uma razão de paládio e cobre definida, que pode diferir em função do suporte e do método de preparação utilizado. Os catalisadores de paládio e cobre, com composição metálica otimizada, podem alcançar uma seletividade, na redução de espécies nitrato, variando de 80 a 95 %. Estes valores podem ser ainda aumentados, em presença de um catalisador monometálico de paládio, na redução da espécie nitrito, aumentando, assim,

a seletividade do processo para cerca de 99 % (PRÜSSE *et. al.*, 2001). Nesta reação, o produto intermediário nitrito é desorvido do catalisador menos seletivo, (Pd-Cu) e re-adsorvido no catalisador de paládio, que apresenta seletividade mais alta, onde é reduzido para formar os produtos finais: nitrogênio e amônio (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Além desses trabalhos, Deganello *et. al.* (2000) prepararam catalisadores baseados em paládio e cobre suportados em pedra pome, por co-impregnação, com diferentes quantidades de cobre. Observou-se que a atividade da reação aumentava com a quantidade de cobre no catalisador, chegando ao máximo com cerca de 30 a 40 % de cobre. Quando se utilizou porcentagens de cobre superiores, observou-se a diminuição da atividade. Isto pode ser explicado considerando-se que, no catalisador suportado, ocorreu a redução da espécie nitrito preferencialmente em sítios de paládio e a redução de espécies nitrato em sítios do tipo Pd-Cu. Como são necessários sítios próximos de paládio a fim de se produzir moléculas de nitrogênio, a diluição de sítios paládio por cobre também causou uma diminuição da seletividade a nitrogênio (DEGANELLO *et. al.*, 2000). Os catalisadores baseados em paládio e cobre apresentaram uma diminuição da seletividade à medida que se aumentava a conversão. Este efeito foi atribuído ao aumento do pH, devido à formação de íons hidroxila, podendo ser evitado utilizando ácido fórmico no meio reacional, que atua como redutor (LECLOUX *et. al.*, 1999). Outro problema observado foi a elevada liberação de espécies intermediárias como nitrito e óxido nitroso e a conseqüente baixa seletividade de formação de nitrogênio (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

Uma nova geração de catalisadores, para a redução catalítica de nitrato, foi introduzida por Prüsse e colaboradores (2001), que descreveram catalisadores bimetálicos de paládio e estanho ou índio (Pd-Sn e Pd-In) suportados em alumina. Esses sistemas, comparados com aqueles de paládio e cobre (Pd-Cu), eram mais ativos e seletivos na remoção de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2001). Quando preparados por co-impregnação, eles exibiram um aumento da atividade com a quantidade do segundo metal (estanho ou índio) na reação com hidrogênio como redutor,

como mostra a Figura 7. No que diz respeito à formação de hidróxido de amônio, foi observado um mínimo na formação desse produto, quando a razão entre o paládio e o segundo metal era de 6:1 (Figura 8) (PRÜSSE *et. al.*, 2001). Esses catalisadores foram mais ativos e seletivos que aqueles do tipo Pd-Cu suportados em alumina, embora resultados contrários tenham sido obtidos por Strukul e colaboradores (2000) empregando catalisadores de Pd-Sn suportados em titânia e zircônia.

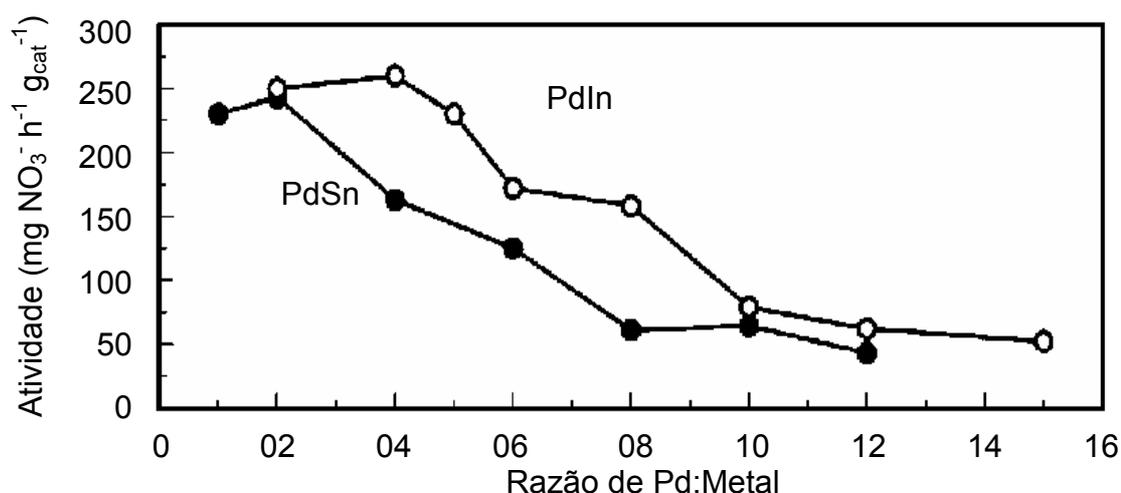


Figura 7. Efeito da variação da razão Pd/Metal sobre a atividade do catalisador Pd(5%)Sn(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd(5%)In(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na redução de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

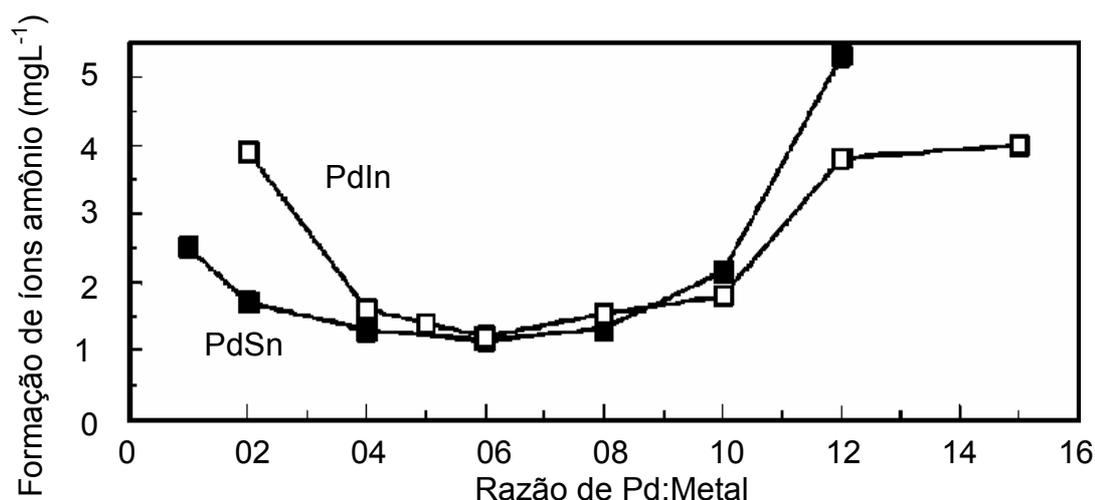


Figura 8. Efeito da variação da razão Pd/Metal na formação de hidróxido de amônio sobre os catalisadores Pd(5%)Sn(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd(5%)In(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de redução de espécies nitrato (PRÜSSE *et. al.*, 2001).

### 2.4.2 Efeito do suporte catalítico sobre a redução de espécies nitrato

Diversos estudos mostraram que o catalisador de redução de espécies nitrato deve ser suficientemente estável para funcionar adequadamente em água por um longo período de tempo (YOSHINAGA *et. al.*, 2002, PINTAR *et. al.* 1998 e LECLOUX *et. al.*, 1999). Isto implica que ele deve apresentar, também, resistência à hidrólise e a tensões mecânicas. Em grande parte dos estudos feitos até hoje, com catalisadores de hidrogenação de espécies nitrato, foram utilizados metais suportados em alumina ou sílica. No entanto, pode-se encontrar, na literatura, trabalhos com zircônia, nióbia e polímeros, entre outros. A otimização da síntese desses suportes tem sido realizada com o objetivo de aumentar ainda mais a atividade do catalisador e sua resistência mecânica (LECLOUX *et. al.*, 1999).

A descoberta, por Vorlop e colaboradores (1989), do catalisador bimetálico Pd-Cu estimulou a investigação sistemática da hidrogenação de espécies nitrato na água (HÖROLD *et. al.*, 1993). Diversos suportes de catalisadores bimetálicos foram examinados, a partir dessa época, entre eles, a alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mereceu atenção especial, uma vez que este suporte é muito utilizado em processos catalíticos, devido às suas propriedades (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

Ao longo do tempo, a síntese da alumina, empregada em catalisadores de hidrogenação de espécies nitrato, foi otimizada através da adição de vários modificadores como zinco, titânio e lantânio, como mostra a Tabela 3 (LECLOUX *et. al.*, 1999). A maior parte dos modificadores estudados conduziu a efeitos negativos sobre a atividade e/ou seletividade dos catalisadores. Por outro lado, resultados promissores foram obtidos com a adição de magnésio ou titânio na alumina. Além disso, a estabilidade contra a tensão e a hidrólise pôde ser significativamente melhorada pelo envelhecimento do gel em água, em vez de álcool isopropílico. Este processo também melhorou a atividade catalítica na decomposição das espécies nitritos e reduziu a seletividade na formação do nitrato de amônio. A superfície específica e os volumes de poros não variaram de modo

Tabela 3. Propriedades de diferentes amostras de alumina desenvolvidas visando à otimização de suas propriedades para emprego como suporte catalítico (LECLOUX *et. al.*, 1999).

Propriedades									
Envelhecido	Tratamento térmico (4 h em ar)	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Indicador de atrito <sup>b</sup>	Redução de nitrato <sup>c</sup>		Redução de nitrito <sup>d</sup>		
					A <sup>e</sup>	S <sup>g</sup>	A <sup>f</sup>	S <sup>g</sup>	
					Alugel padrão				
IPA <sup>a</sup>	600 °C	226	0,74	0,88	3,2	35	45	7	
	900 °C	163	0,68	0,78	2,2	47	34	8	
	1100 °C	84	0,34	0,35	2,1	50	24	12	
Água	600 °C	215	0,70	0,30	2,5	25	65	10	
Alugel impregnado com 1,5 %									
Zr	Água	600 °C	207	0,70	0,26	4,1	52	44	20
La	Água	600 °C	221	0,71	0,23	2,1	54	44	18
Ti	Água	600 °C	213	0,69	0,09	7,5	49	39	39
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Água	600 °C	225	0,69	0,01	2,4	50	29	15
Mg	Água	600 °C	210	0,71	0,13	2,7	58	45	15
Alugel sintetizado com 1,5 %									
Zr	IPA	600 °C	216	0,68	2,2	5,4	29	38	9
Ti	IPA	600 °C	227	0,71	1,3	3,3	53	34	9
Mg	IPA	600 °C	230	0,69	0,5	8,2	33	3	8

<sup>a</sup> Álcool isopropílico

<sup>b</sup> Indicador de atrito: 1g de amostra é agitada por 35 dias em 5 cm<sup>3</sup> de água.

O desaparecimento da banda de água no comprimento de onda de 500 nm é usado como indicador de atrito

<sup>c</sup> Catalisador com 0,9% Pd + 0,22% Cu

<sup>d</sup> Catalisador com 0,9% Pd

<sup>e</sup> A: Atividade expressa em mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> após 6 minutos de reação

<sup>f</sup> A: Atividade expressa em mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup> h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup> após 6 minutos de reação

<sup>g</sup> S: Seletividade de amônio com 50% de conversão

significativo, indicando que as diferenças observadas estão relacionadas com aspectos químicos da superfície do suporte (LECLOUX *et. al.*, 1999). Observou-se que o aumento na temperatura do tratamento do suporte pode aumentar a sua estabilidade às tensões e hidrólise, mas esta melhoria conduziu também a uma redução da superfície específica e ao comprometimento da seletividade, de forma que não se obtém nenhum resultado vantajoso (LECLOUX *et. al.*, 1999), como mostra a Tabela 3.

Esses resultados evidenciam que a atividade do catalisador é sensível à natureza do suporte e à sua morfologia. Yoshinaga e colaboradores (2002) pesquisaram a influência de outros suportes tais como carvão ativado (AC), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) no desempenho catalítico na hidrogenação de espécies nitrato. A quantidade de paládio e cobre foi a mesma em todos catalisadores e a reação foi conduzida a 333 K, usando hidrogênio como redutor. O carvão ativado apresentou o melhor desempenho em relação aos demais suportes. Ele conduziu a uma elevada conversão de espécies nitrato (97,1 %) e uma elevada seletividade a nitrogênio (78,3 %). Os resultados foram ainda melhores em pH ácido (Tabela 4) (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

Tabela 4. Efeito do suporte no desempenho catalítico na reação de redução das espécies nitrato (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

Catalisador <sup>a</sup>	Área superficial específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	pH	Conversão (%)	Seletividade (%)				Quantidade Dissolvida (%)	
				$\text{N}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{O}$	Pd	Cu
Pd-Cu/ $\text{SiO}_2$	278	5,4	95,5	11,6	11,2	77,2	0,0	3,94	10,6
Pd-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	100	5,4	45,7	56,9	30,5	4,7	7,9	0,01	6,3
Pd-Cu/ $\text{ZrO}_2$	68	5,4	84,5	40,4	14,6	45,0	0,0	1,37	26,0
Pd-Cu/AC	1155	5,4	97,1	78,3	0,3	21,4	0,0	0,00	0,1
Pd-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	100	2,3	56,9	45,4	0,0	54,6	0,0	0,00	30,7 <sup>b</sup>
Pd-Cu/AC	1155	2,3	99,9	86,8	0,1	13,1	0,0	0,01	0,1

<sup>a</sup> Pd 5.0% Cu 0,6% (Pd/Cu razão atômica = 5)

<sup>b</sup> 3,7% de Al foi dissolvido

Os suportes com altas áreas superficiais específicas, tais como carvão ativado e sílica, produziram catalisadores que conduziram a um elevado valor de conversão na hidrogenação de espécies nitrato. No entanto, os catalisadores do tipo Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> apresentaram solubilização de metal durante a reação, deixando a solução reagente com coloração amarela. Por outro lado, em pH ácido o catalisador do tipo Pd-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sofre solubilização não apenas do cobre, mas também da alumina. Estes resultados são consistentes com aqueles obtidos por outros autores (PINTAR *et. al.* 1998). A solubilização dos metais também foi observada com catalisadores do tipo Pd-Cu/ZrO<sub>2</sub> (YOSHINAGA *et. al.*, 2002). Em contraste com estes suportes, o carvão ativado se mostrou excelente como suporte de catalisadores bimetálicos de paládio e cobre, uma vez que não só apresentaram elevada atividade e seletividade a nitrogênio, mas também insolubilidade dos componentes metálicos. Além disso, a seletividade a nitrogênio aumentou com a diminuição do valor de pH sobre catalisadores do tipo Pd-Cu suportados em carvão ativado, como mostra a Tabela 4. Dessa forma o carvão ativado vem se mostrando como um suporte adequado para catalisadores de hidrogenação de espécies nitrato (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

Um dos primeiros grupos a relatar o uso de carvão ativado como suporte catalítico nesta reação foi Yoshinaga e colaboradores (2002). O catalisador contendo 5w%Pd-0,6w%Cu suportado em carvão ativado mostrou-se muito promissor conduzindo à conversão de 100 %, após 12 h de reação; a seletividade a nitrogênio ou amônia foi praticamente constante após aproximadamente 5 h. Além disso, as quantidades de óxido de nitrogênio e de espécies nitrito foram baixas, como mostra a Figura 9.

Além do carvão ativado e dos óxidos metálicos, os polímeros também têm recebido muita atenção por parte dos pesquisadores. YOSHINAGA e colaboradores (2002). relataram altas seletividades na redução de espécies nitrito pelo paládio suportado em polivinilpirrolidona (Pd/PVP). Um resultado similar foi obtido pela imobilização de paládio em poli(álcool vinílico), PVAL (PRÜSSE *et. al.*, 2000).

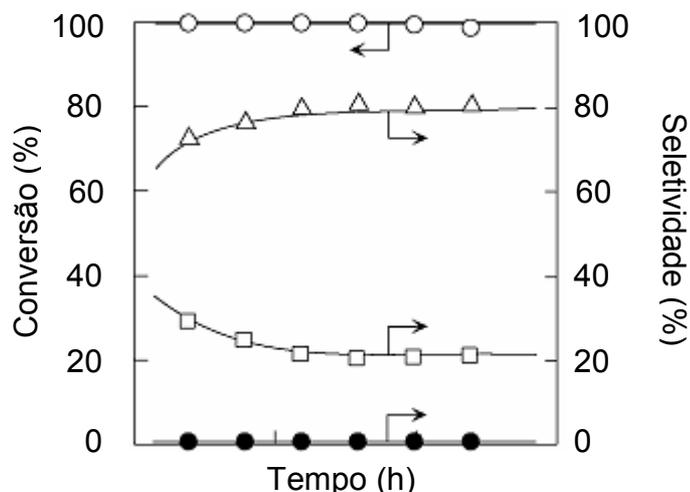


Figura 9. Conversão de espécies nitrato e seletividade do catalisador 5w%Pd-0,6w%Cu/AC às espécies (○) $\text{NO}_3^-$ , (●) $\text{NO}_2^-$ , (Δ) $\text{N}_2$ , e (□) $\text{NH}_3$  (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

Em particular, os polímeros condutores têm despertado um crescente interesse quanto à sua aplicação como suporte catalítico. Embora vários metais já tenham sido introduzidos na sua matriz, por deposição eletroquímica para aplicações em reações electrocatalíticas, poucos trabalhos relatam a utilização de polímeros condutores como suporte de metais nobre para aplicações em catálise (GAUTRON *et. al.*, 2003). Entre esses trabalhos, Gautron e colaboradores (2003) realizaram a deposição de paládio em um polímero condutor, pelo tratamento do pó do polímero em uma solução aquosa de íons  $\text{Pd}^{2+}$ . O estado de oxidação do paládio no polímero foi dependente das condições experimentais (pH e natureza dos íons no sal de paládio) e do polímero (GAUTRON *et. al.*, 2003).

Entre os polímeros condutores intrínsecos com dupla ligação conjugada, o polipirrol é um dos mais promissores devido à sua estabilidade ambiental, fácil síntese e alta condutividade. Além disso, ele pode ser facilmente preparado por polimerização química ou eletroquímica. A polimerização química pode ser conduzida por oxidação, utilizando, por exemplo, íons de metais de transição ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e outros), como oxidantes. O polipirrol, obtido por este método e contendo paládio e cobre, é utilizado

com êxito na hidrogenação de espécies nitrito em água. Estes materiais apresentaram valores de atividade e seletividade mais altos que os catalisadores suportados em óxidos como alumina (GAUTRON *et. al.*, 2003). Entretanto, a aplicação desses catalisadores é limitada a temperaturas inferiores a 100 °C, devido à baixa resistência térmica dos polímeros (DODOUCHE e EPRON, 2007).

Dependendo das condições experimentais, a impregnação de um sal de paládio sobre o polipirrol pode levar à incorporação de alguns átomos de paládio metálico na matriz do polímero, devido à reação de oxidação-redução entre as espécies  $\text{Pd}^{2+}$  e o polímero (HASIK *et. al.*, 2002). Verificou-se que: (i) o teor de paládio absorvido pelo polímero é maior quando o polímero está no seu mais baixo estado de oxidação (HUANG *et. al.*, 1998) e que (ii) a quantidade de paládio metálico depende da acidez do meio de impregnação (HASIK *et. al.*, 2002; HASIK *et. al.*, 2003).

Não apenas os metais apresentam atividade catalítica na hidrogenação das espécies nitrito. Dodouche e Epron (2007) trabalharam com polipirrol e polianilina nesta reação e observaram uma atividade intrínseca do suporte. A Figura 10 mostra que o polímero condutor promove maior redução das espécies nitrito em água, embora o processo não seja independente do tipo de suporte polimérico utilizado. Este resultado confirma que os polímeros condutores possuem atividade intrínseca nesta reação, ao contrário da alumina. Por outro lado, a produção de íons amônio confirma que existe uma reação de redução.

A adsorção de espécies nitrito pelos polímeros desempenha um papel de grande importância na sua remoção, especialmente o suporte de PPy que apresentou cerca de 80 % de abatimento de nitrito nos primeiros minutos de reação. O suporte PPy- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  estava menos oxidado e, portanto, com menos carga positiva que o suporte PPy- $\text{FeCl}_3$ , desta forma, a adsorção ocorre preferencialmente neste último e a hidrogenação do nitrito no suporte PPy- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (DODOUCHE e EPRON, 2007).

A presença de paládio nesses suportes leva a uma completa remoção de espécies nitrito, como mostra a Figura 11. No caso da Amostra Pd/Pani

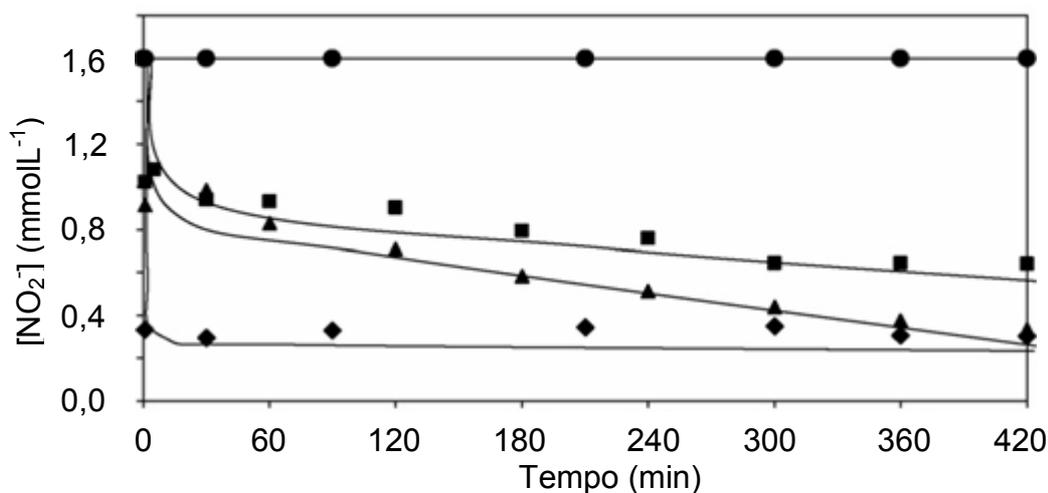


Figura 10. Abatimento de espécies nitrito em presença de diferentes suportes: PPy-FeCl<sub>3</sub>(◆), PPy-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (■), Pani (▲) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) (DODOUCHE e EPRON, 2007).

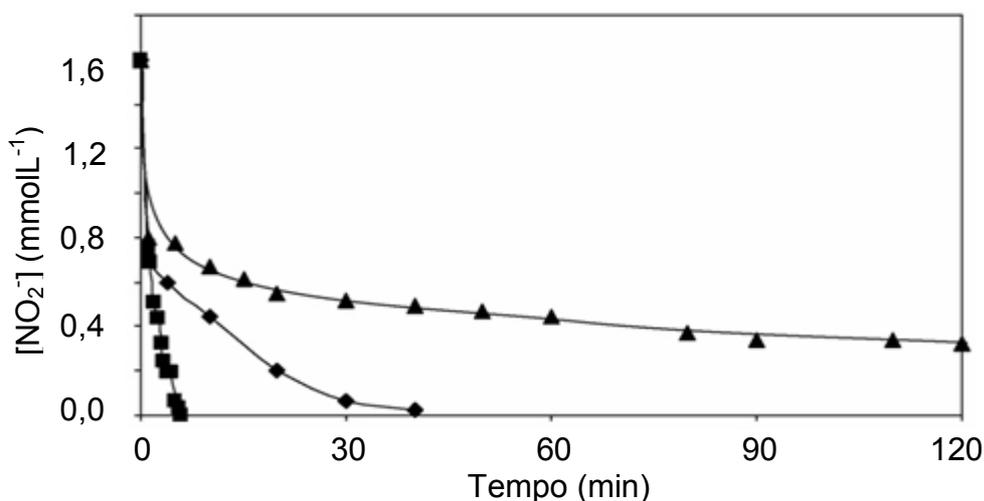


Figura 11. Abatimento de nitrito na presença de diferentes catalisadores: Pd/PPy-FeCl<sub>3</sub>(◆), Pd/PPy-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (■) e Pd/Pani (▲) (DODOUCHE e EPRON, 2007).

isto ocorreu após 300 min de reação. Como o catalisador Pd/PPy-K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> está menos oxidado que os demais, é provável que ele seja mais susceptível à redução dos íons paládio ao estado metálico durante a impregnação, resultando, assim, em uma atividade mais elevada (DODOUCHE e EPRON, 2007).

Por outro lado, a presença de um segundo metal, como o estanho, leva a uma completa remoção das espécies nitrato em até 210 min sendo que, ao fim da reação, a adição de uma solução de cloreto de potássio ( $0,08 \text{ molL}^{-1}$ ) ao meio reacional permitiu a dessorção das espécies nitrato que estavam adsorvidas no polímero. Com este método, foi possível determinar quanto da redução da concentração das espécies nitrato foi decorrente da adsorção. Obteve-se que cerca de 33 e 25 % das espécies nitrato foram adsorvidas nos suportes de polipirrol e polianilina, respectivamente (DODOUCHE *et. al.*, 2009).

Desta forma, os polímeros condutores podem ser vantajosamente usados como suportes de metais nobres tais como paládio, para aplicação no tratamento da água. As propriedades redox do suporte permitem a deposição de uma parte do paládio diretamente no estado reduzido e, também, leva a uma redução parcial das espécies nitrito. Os catalisadores do tipo Pd/polianilina e Pd/polipirrol são muito mais ativos que o catalisador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com uma menor formação de amônio. Este melhor desempenho pode ser explicado pela propriedade redox e de troca iônica do polímero. Uma outra vantagem é que a propriedade de troca iônica do polímero depende de seu estado de oxidação, que está diretamente relacionado com a condição de polimerização, podendo então ser facilmente controlada. Isso abre muitas possibilidades de pesquisa na aplicação destes polímeros condutores como suporte para a hidrogenação das espécies nitrato e nitrito (DODOUCHE e EPRON, 2007).

#### **2.4.3 Efeito do método de preparação do catalisador na remoção de nitrato em meio aquoso**

O fator mais importante para a redução eficiente de espécies nitrato se refere às propriedades do catalisador, que são sensíveis à natureza do suporte e ao procedimento de preparação. O método convencional de preparação desses catalisadores é a impregnação. No entanto, este método não é totalmente reprodutível e pode dar origem à heterogeneidade na distribuição do metal sobre a superfície. Isto pode levar a um desempenho

catalítico inferior quando comparado a um sólido com uma distribuição homogênea de metal na superfície. Dessa forma, muita atenção tem sido dada aos métodos de preparação que produzem uma distribuição homogênea de metais na estrutura dos precursores (WANG *et. al.*, 2007a).

Em um trabalho comparativo, Wang e colaboradores (2007a) prepararam catalisadores empregando hidrotalcitas. Os catalisadores preparados por co-precipitação apresentaram propriedades catalíticas, na redução dos íons nitrato, superiores àqueles preparados por impregnação, suportados. Estes últimos conduziram a conversões mais baixas e apresentaram um aumento contínuo da quantidade de íons nitrito e amônio com o tempo de reação. Por outro lado, os catalisadores preparados por co-precipitação apresentaram conversões mais altas e a quantidade de íons nitrito e amônio mostraram um aumento inicial, atingindo um máximo e, depois, sofrendo um decréscimo. Este comportamento está relacionado aos diferentes procedimentos de introdução dos metais. Pelo método de co-precipitação, os metais paládio e cobre são introduzidos nas camadas de carga positiva da hidrotalcita (BASILE *et. al.*, 2000), o que permite uma elevada dispersão metálica por causa da repulsão eletrostática, apesar da alta temperatura de calcinação. No catalisador obtido pelo método de impregnação, os metais não se situam na estrutura da hidrotalcita, mas sobre a superfície do catalisador (PALOMARES *et. al.*, 2004). Dessa forma, os catalisadores preparados pelo método da coprecipitação são mais homogêneos, o que resulta em uma atividade catalítica mais elevada do que aqueles preparados por impregnação (WANG *et. al.*, 2007a).

Por outro lado, mostrou-se que, com catalisadores bimetálicos do tipo Pt-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o método de preparação leva a diferentes comportamentos no abatimento de íons nitrato, devido à pouca homogeneidade dos metais na superfície do catalisador e à baixa interação entre eles. O método de preparação por redução catalítica, por sua vez, levou à formação de catalisadores mais ativos, em comparação com os métodos clássicos, como co-impregnação, impregnações sucessivas e co-precipitação (EPRON *et. al.*, 2001; GARRON *et. al.*, 2005).

As técnicas mais comuns de preparação de catalisadores bimetálicos são: a co-impregnação, as impregnações sucessivas e a co-precipitação. Além desses, o método de redução catalítica tem sido utilizado para preparar vários catalisadores bimetálicos, tais como Ru-Cu, Pt-Cu, Ru-Pb e Pt-Sn (PIECK *et. al.*, 1995). Nestes sistemas, os metais estão em forte interação entre si. Na redução catalítica, um metal é depositado em um determinado suporte por impregnação. A solução de um segundo metal é adicionada e então reduzido na superfície do primeiro metal pelo hidrogênio pré-adsorvido. Este procedimento é adequado para preparar catalisadores bimetálicos com grande interação entre os dois metais (PIECK *et. al.*, 1995).

Em se tratando da preparação de catalisadores de platina e cobre sobre a superfície de  $\gamma$ -alumina, o método de redução catalítica favorece a deposição de partículas de cobre sobre a platina (EPRON *et. al.*, 2001). Oitenta por cento das partículas isoladas deste catalisador, analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), apresentaram a composição média de todo o conjunto do catalisador, o que confirma a forte interação entre cobre e platina. A dispersão da platina no catalisador (26 %) e a composição das partículas (Cu/Pt = 1) indicaram que a quantidade de cobre depositado é de, aproximadamente, quatro vezes superior à quantidade acessível de platina na superfície. Supondo que cada átomo de cobre adsorvido ocupe um sítio de adsorção de hidrogênio sobre a platina (as dimensões do átomo de platina e do cobre são semelhantes), isto corresponde a um pequeno aglomerado de cobre depositado sobre a platina. Este tipo de deposição pode ocorrer através da geração de elétrons por ionização do hidrogênio sobre metais nobres, de acordo com o esquema mostrado na Figura 12 (EPRON *et. al.*, 2001). Este mecanismo implica que a superfície da platina não é totalmente coberta com cobre e alguns sítios de platina permanecem acessíveis ao hidrogênio. Outra possibilidade envolve a difusão de átomos de cobre nas partículas de platina durante a formação da camada de cobre, uma vez que o cobre e a platina formam uma série de compostos intermetálicos estáveis (EPRON *et. al.*, 2001).

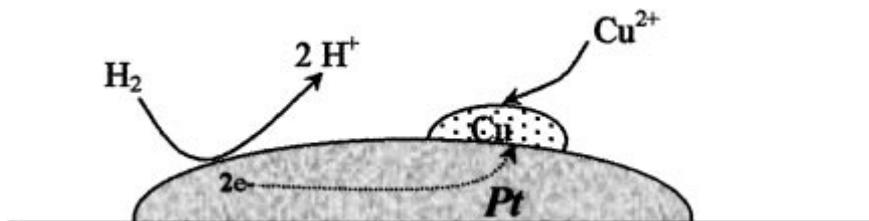


Figura 12. Esquema da deposição de cobre sobre a superfície da platina pelo método da redução catalítica (EPRON *et. al.*, 2001).

Um estudo de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da adsorção de monóxido de carbono deste catalisador mostrou uma banda em  $2055\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao monóxido de carbono ligado linearmente à superfície da platina. Isto confirma que há átomos de platina na superfície e que eles continuam acessíveis aos gases (EPRON *et. al.*, 2001).

Um catalisador preparado por impregnações sucessivas, em contraste com aquele obtido por redução catalítica, apresentou uma composição heterogênea, composta de partículas monometálicas de cobre e platina ou de partículas bimetálicas de platina dopada com cobre ou cobre dopado com platina (EPRON *et. al.*, 2001). A análise de microscopia eletrônica de transmissão deste catalisador confirmou que as amostras são formadas por pequenas partículas de platina ou cobre puros, embora partículas bimetálicas maiores também tenham sido encontradas, como pode ser observado na Figura 13 (EPRON *et. al.*, 2001).

## 2.5 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO

Os copolímeros porosos são amplamente utilizados na preparação de resinas de troca iônica e como adsorventes específicos (OKAY, 1999). O copolímero estireno-divinilbenzeno é bastante comum, produzido a partir de dois monômeros distintos: estireno e divinilbenzeno. Eles foram inicialmente desenvolvidos para a produção de resinas de troca iônica e ainda estão sendo usados para esse fim.

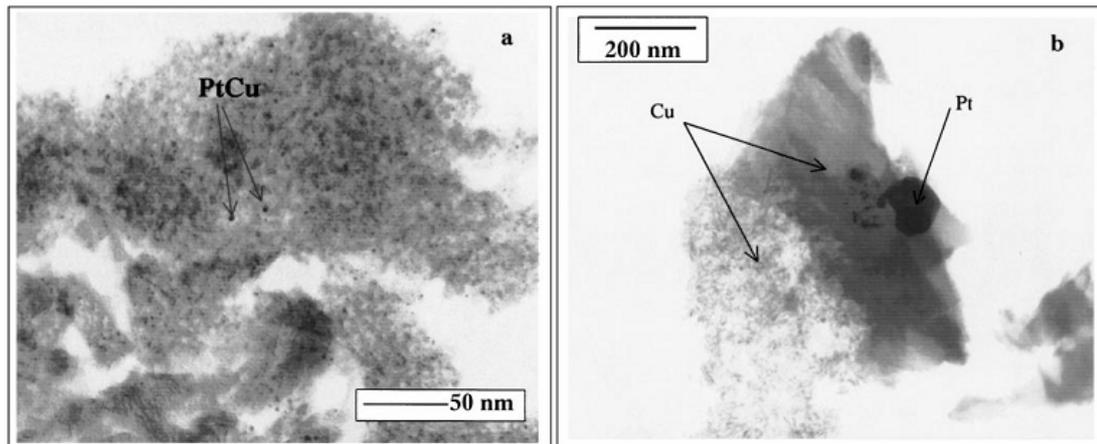


Figura 13. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador 1%Pt–Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com uma razão atômica Cu/Pt = 1 (a) preparado por redução catalítica e (b) preparado por impregnações sucessivas (EPRON *et. al.*, 2001).

O copolímero estireno-divinilbenzeno apresenta uma estrutura reticulada (ligações cruzadas), que é proveniente do divinilbenzeno. Essas reticulações são ligações químicas covalentes que ocorrem entre as cadeias poliméricas da resina, como mostra a Figura 14 (NICHOLSON, 1997). Dependendo das condições de reação e da razão estireno/divinilbenzeno, vários tipos diferentes de polímeros podem ser preparados (DÖRWALD, 2002).

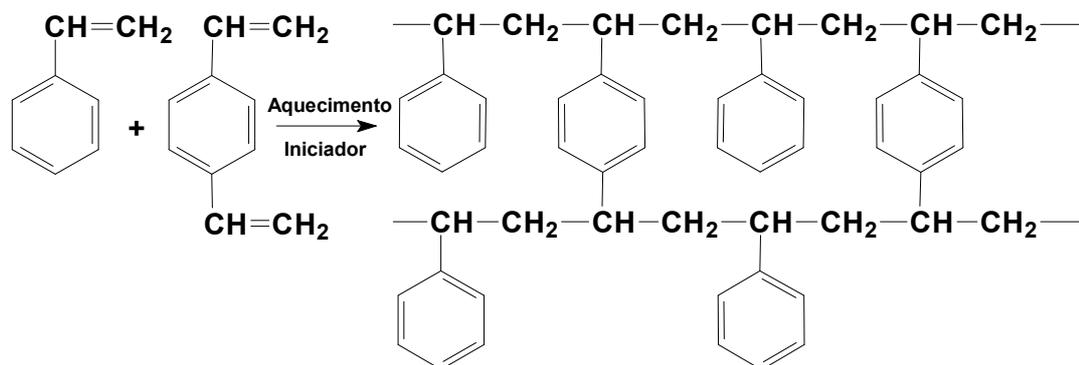


Figura 14. Reação de polimerização do estireno e do divinilbenzeno (DÖRWALD, 2002).

Estes polímeros são essencialmente insolúveis se a quantidade de ligações cruzadas exceder 0,2%, mas podem inchar em uma extensa gama de solventes orgânicos (DÖRWALD, 2002). Sua capacidade de inchar geralmente diminui com o aumento das ligações cruzadas.

O copolímero estireno-divinilbenzeno, normalmente, é sintetizado por polimerização em suspensão em presença de diluentes inertes. Neste processo, são formadas esferas com diâmetro de poros entre 0,04 a 0,15 mm (OKAY, 2000). Os fatores mais importantes, que influenciam a heterogeneidade da estrutura porosa, são o tipo e a quantidade do diluente, bem como a quantidade do agente formador de ligações cruzadas, empregados na síntese do sólido (OKAY, 2000; COUTINHO et al., 1992).

Na polimerização em suspensão, os monômeros e o iniciador (fase orgânica) são dispersos em um meio em que são pouco solúveis, como a água (fase aquosa). Este sistema permanece sob constante agitação mecânica permitindo a formação de esferas de monômeros. Cada uma dessas esferas vai funcionar como um microreator de polimerização em massa e vai se tornando viscosa ao longo do tempo de reação. Para evitar a coalescência das esferas, são adicionados, à fase aquosa, polímeros hidrossolúveis e/ou sais inorgânicos hidrossolúveis. Desta forma, diminui-se a solubilidade dos constituintes da fase orgânica (KUNIN, 1982). O tamanho das esferas pode ser controlado pela alteração da velocidade de agitação ou dos constituintes da fase aquosa (COUTINHO e RABELO, 1992 e RABELO, 1993).

A estrutura porosa do polímero final pode ser alterada pela adição de um ou mais solventes orgânicos, à fase orgânica. Estes solventes devem solubilizar os monômeros mas não podem solubilizar o polímero. Desta forma, serão criados espaços dentro da esfera ocupados pelos solventes em que não haverá cadeias de polímero (HELFFERICH, 1995). A capacidade de solubilização do polímero, nesta mistura de solventes, vai determinar a estrutura porosa do produto final. Além da natureza e composição do solvente o grau de diluição dos monômeros, o grau de reticulação e a temperatura de reação irão também contribuir para a formação da estrutura porosa do polímero (RABELO, 1993)

Depois de sintetizado, o polímero é funcionalizado e, depois, comercializado. A funcionalização permite que ele se torne um trocador iônico. Estes grupos não são apenas localizados na superfície das esferas, mas são uniformemente distribuídos por todo o polímero (DÖRWALD, 2002). Existe uma grande gama de grupos funcionais, que podem ser incorporados ao polímero, sendo que os mais comuns são clorometil, hidroximetil, aminometil, dietilamina, trietilamina e sulfônico. O comportamento das resinas de troca iônica é determinado, principalmente, pelos grupos fixos na matriz polimérica. O número de grupos por unidade de massa, ou de volume, determina a capacidade de troca iônica da resina (HELFFERICH, 1995). Destes grupos funcionais, um dos mais empregados é o sulfônico dando origem a resinas ácidas (COUTINHO e REZENDE, 2001). Esses grupos são introduzidos pelo tratamento do polímero com ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorossulfônico, podendo haver a participação de um solvente para inchar a matrix do polímero (HELFFERICH, 1995).

### **2.5.1 Aplicações do copolímero estireno-divinilbenzeno em catálise**

O copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado é amplamente utilizado como catalisador ácido nas reações em fase líquida. Ele não apresenta uma superfície cataliticamente ativa no sentido convencional, uma vez que sua atividade é dependente da difusão dos reagentes na estrutura porosa do copolímero para acessar sítios ácidos. A este respeito, o seu comportamento pode ser descrito como uma combinação de catalisadores heterogêneos e homogêneos. Ele oferece vantagens, sobre muitos ácidos inorgânicos sólidos, em termos de facilidade de manuseio, uniformidade estrutural e abundância de sítios ácidos (HART, 2002). Eles são, no entanto, limitados na aplicação, devido à sua intolerância a temperaturas superiores a 140-150 °C e seus sítios ácidos são geralmente mais fracos do que aqueles encontrados em catalisadores ácidos sólidos como zeólitas (BROWN, 1997). Devido a essas características, o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado vem sendo estudado, como catalisador ou como suporte catalítico, em diversos tipos de reação como: na produção do bisfenol-A (YADAV,

1997); na dimerização do isobutano (GIROLAMO e MARCHIONNA, 2001); na acilação do anisol (YADAV e RAHUMAN, 2002); na desidratação do 1-pentanol (TEJERO, *et. al.*, 2002); na transesterificação de óleos vegetais (REZENDE, *et. al.*, 2005 e 2008) e na redução catalítica das espécies nitrato em água (GAŠPAROVIČOVÁ *et. al.*, 1999), entre outras.

### **2.5.2 Aplicação do copolímero estireno-divinilbenzeno na reação de redução catalítica das espécies nitrato em água potável**

Gašparovičová e colaboradores (1999) utilizaram o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado como suporte catalítico na reação de redução de espécies nitrato em água. O suporte polimérico foi impregnado com uma solução de acetona e água de 1:1 contendo os sais metálicos de acetato de paládio e acetato de cobre. Após a impregnação, os metais foram reduzidos por dois processos: (i) com hidrogênio por 1 h a 50 °C e 1MPa ou (ii) com uma solução etanólica de boroidreto de sódio por 3 h à temperatura ambiente sob agitação ocasional. O catalisador preparado por coimpregnação e reduzido com hidrogênio apresentou atividade mais elevada e seletividade a amônia e nitrito mais baixa. Foram utilizados catalisadores com 2% paládio e 0,5% cobre, que mostrou uma redução de 53 % de nitrato em 4 h de reação, à temperatura ambiente. Mesmo produzindo uma pequena quantidade de espécies amônia, ela foi superior ao permitido pelas agências reguladoras da qualidade da água potável (Gašparovičová *et. al.*, 1999).

Outros trabalhos foram realizados pelos mesmos autores (GAŠPAROVIČOVÁ *et. al.*, 2006 e 2007) utilizando resinas estireno-divinilbenzeno com grupos trimetilamina (aniônica). Este polímero foi utilizado como suporte do paládio (4%) e cobre (1%), introduzidos por coimpregnação e reduzidos por hidrogênio ou boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>). A maioria dos catalisadores apresentou uma distribuição periférica das partículas metálicas na superfície do suporte. A única amostra que apresentou uma distribuição uniforme foi aquela que conduziu a uma alta taxa de redução das espécies nitrato e a uma baixa produção de espécies

amônia e nitrito. Por outro lado, a amostra com uma distribuição muito periférica apresentou o pior desempenho catalítico. A adição de dióxido de carbono ao meio reacional levou ao aumento da seletividade a nitrogênio, enquanto o aumento da pressão parcial de hidrogênio contribuiu para a diminuição da seletividade a nitrogênio (GAŠPAROVIČOVÁ *et. al.*, 2006).

Essas amostras foram posteriormente comparadas com catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina. Embora os catalisadores suportados em óxidos metálicos apresentem uma alta conversão e seletividade a nitrogênio, esse valor é baixo comparado aos suportados em resina de troca iônica. O desempenho catalítico pode ser explicado pela maior uniformidade da distribuição das partículas metálicas sobre a superfície dos suportes. Os catalisadores suportados em óxido metálico apresentaram uma distribuição mais periférica que os suportados na resina. Foi observado que quanto mais a distribuição das partículas metálicas eram periféricas, maior era o tamanho das mesmas (GAŠPAROVIČOVÁ *et. al.*, 2007).

Mais recentemente, Neyertz e colaboradores (2010) prepararam catalisadores de paládio-cobre e paládio-índio por impregnações sucessivas usando suportes de copolímero estireno-divinilbenzeno com grupos tetralquilamônio (NEYERTZ *et. al.*, 2010). Foram utilizados dois métodos de incorporação dos metais sobre a superfície do suporte: redução catalítica e troca iônica. Observou-se que a maior parte das espécies nitrato consumidas no início da reação foi proveniente da sua adsorção pelo polímero. Esse efeito não foi quantificado por Gašparovičová e colaboradores (2006 e 2007). Mesmo assim, os catalisadores preparados por redução catalítica foram mais ativos que aqueles obtidos por troca iônica. Embora a reação não tenha sido realizada até à total redução das espécies nitrato, o catalisador com 2 % paládio e 0,5 % de cobre foi o que apresentou o melhor desempenho.

# **METODOLOGIA**

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES

- Ácido clorídrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.; P. A.
- Ácido nítrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. P. A.
- Ácido sulfúrico – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.; P. A.
- Biftalato de potássio – Quimibrás Indústrias Químicas S. A.; P. A.
- Cloreto de sódio – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Dicloroetano – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Divinilbenzeno – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio. Grau de pureza comercial.
- Estireno – Nitriflex S. A. Indústria e Comércio. Grau de pureza comercial.
- Etanol – Quimex; P. A.
- Gelatina – Otker Produtos Alimentícios Ltda. Grau de pureza comercial.
- Heptano – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Hidroxietilcelulose – Fluka Chemie AG; P.A.
- Peróxido de benzofla – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Tolueno – VETEC Química Fina Ltda.; P. A.
- Solução ácida de cloreto de paládio 5% (m) HCl 10% (m) – Sigma-Aldrich
- Cloreto de estanho (IV) – Sigma-Aldrich

- Nitrato de índio – Sigma-Aldrich
- Brometo de potássio para FT-IR 99,999 – Fluka
- Nitrato de potássio – Aldrich
- Acetonitrila para HPLC – Fluka
- Diaminohidrogenofosfato – Aldrich
- Octilamina CG – Fluka
- Ácido fosfórico – Aldrich
- Ácido oxálico – Aldrich

O divinilbenzeno e o estireno foram destilados a vácuo, enquanto os demais reagentes e solventes foram utilizados como recebidos.

## **3.2 SÍNTESE DO COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO**

O copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) foi sintetizado por meio de polimerização em suspensão aquosa e em presença de diluentes inertes. Utilizou-se um balão de três bocas, equipado com agitador mecânico, termômetro e condensador, como descrito por Coutinho e Rabelo (1992).

### **3.2.1 Preparação da fase aquosa**

A fase aquosa (FA) foi preparada de forma a corresponder a quatro vezes o volume da fase orgânica. Em seu preparo, foram utilizados 1,326 g de gelatina (0,12% p/v), 4,972 g de hidroxietilcelulose (0,45% p/v) e 6,630 g de cloreto de sódio (0,6% p/v). A gelatina e a hidroxietilcelulose foram dissolvidas separadamente. A gelatina foi dissolvida a quente (~ 50 °C), sob agitação. A hidroxietilcelulose foi dissolvida à temperatura ambiente, sob agitação constante, durante aproximadamente 24 h. A completa dissolução do agente de suspensão permite a obtenção de uma suspensão estável, que será adsorvida nas gotas de monômeros, formando uma barreira contra a

sua coalescência. Após a dissolução, os dois agentes de suspensão foram misturados e o cloreto de sódio foi, então, adicionado à mistura e o volume completado com água.

### 3.2.2 Preparação da fase orgânica

A fase orgânica (FO) foi preparada à temperatura ambiente, sob agitação constante, utilizando-se 13,8 cm<sup>3</sup> de estireno ( $9,6 \times 10^{-2}$  mol) e 96,8 cm<sup>3</sup> de divinilbenzeno ( $5,44 \times 10^{-1}$  mol), como monômeros, 24,8 cm<sup>3</sup> de tolueno e 141,0 cm<sup>3</sup> de heptano como diluentes, além de 1,938 g ( $6,4 \times 10^{-3}$  mol) de peróxido de benzoíla, usado como iniciador. A relação percentual dos monômeros Sty/DVB, expressa em mol foi de 15/85 e a relação percentual dos diluentes tolueno/heptano, expressa em volume foi de 15/85. O volume total de diluentes utilizado foi aquele necessário para se obter um grau de diluição dos monômeros igual a 150 %.

### 3.2.3 Obtenção do copolímero

A fase aquosa foi transferida para o reator, onde permaneceu sob agitação de 400 rpm; após 5 min de homogeneização, foi adicionada à fase orgânica. Essa suspensão foi mantida por 10 min sob agitação e, logo depois, foi iniciada a polimerização, por aquecimento a 70 °C. A reação de polimerização durou 24 h, sob agitação de 400 rpm. Finalizado o tempo de reação, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e as esferas do copolímero foram separadas por filtração, à pressão reduzida.

### 3.2.4 Purificação do copolímero

O copolímero sintetizado foi filtrado e transferido para um béquer, onde foi aquecido a 50 °C, por 1 h e, em seguida, filtrado a quente. Este mesmo procedimento foi repetido duas vezes com água destilada e, depois, com etanol. O volume de água ou etanol, utilizado em cada lavagem, foi

igual a duas vezes o volume do polímero. A lavagem com etanol foi repetida, até que o solvente recolhido na filtração fosse completamente solúvel em água, isto é, livre de monômeros residuais e diluentes. Depois de purificados, os polímeros foram secos, a 70 °C por 12 h e classificados granulometricamente. A faixa de tamanho que apresentou o maior rendimento foi aquela com esferas entre 125 e 250  $\mu\text{m}$ , que foi utilizada neste trabalho.

### **3.3 MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO POR SULFONAÇÃO**

A sulfonação das esferas do copolímero Sty-DVB foi conduzida usando-se ácido sulfúrico concentrado (1 g de polímero/15  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico). A reação foi realizada em presença de dicloroetano (40% do volume de ácido sulfúrico). O ácido sulfúrico foi adicionado ao copolímero e a mistura foi mantida sob agitação durante 30 min, a 70°C. Em seguida, adicionou-se o dicloroetano e a agitação foi mantida por mais 3,5 h adicionais, a 70°C.

Decorrido o tempo necessário para a sulfonação, aguardou-se que a mistura resfriasse até à temperatura ambiente, para que as partículas do copolímero fossem separadas por filtração. Procedeu-se, então, uma lavagem do material com o próprio filtrado, que foi diluído de 10 % a cada nova filtragem, até seu pH se igualar ao da água destilada. A resina de troca iônica obtida foi seca em estufa a 70 °C, por 24 h.

### **3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS**

#### **3.4.1 Síntese dos catalisadores monometálicos**

Na preparação do catalisador monometálico foi adicionado, ao copolímero sulfonado, uma solução ácida (10%) de cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ ). A quantidade de paládio em solução foi calculada para se obter uma concentração de 5 % (m/m) de metal no sólido final. A suspensão da resina

na solução de metal permaneceu sob agitação, por 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi evaporado, a 80 °C, em banho de areia e seco a mesma temperatura em estufa, por 24 h.

### **3.4.2 Preparação dos catalisadores bimetálicos**

O segundo metal (índio ou estanho) foi adicionado ao suporte por dois métodos de preparação: impregnação sucessiva ou por reação controlada à superfície.

#### **3.4.2.1 Preparação dos catalisadores bimetálicos por impregnações sucessivas**

No método das impregnações sucessivas, o catalisador monometálico Pd/Sty-DVB foi suspenso em uma solução de ácido clorídrico (1 %) contendo o segundo metal (cloreto de estanho,  $\text{SnCl}_4$  ou nitrato de índio,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ) e o sistema foi mantido sob agitação, por 2 h, à temperatura ambiente. A quantidade do segundo metal foi calculada de modo a se obter uma quantidade mássica de 0,5, 2 e 4 % no sólido final. Após 2 h, a água foi removida por evaporação em banho de areia, a 80 °C e o sólido foi seco por 24 horas, em estufa na mesma temperatura.

#### **3.4.2.2 Preparação dos catalisadores bimetálicos por redução catalítica**

A redução catalítica permite a obtenção de catalisadores com fortes interações entre os metais. Na preparação das amostras, por esse método, foram utilizados os mesmos sais empregados nas impregnações sucessivas (cloreto de estanho,  $\text{SnCl}_4$  e nitrato de índio,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ). O método de redução catalítica envolve uma reação de oxiredução na superfície do suporte entre um agente redutor adsorvido sobre o metal previamente depositado e um

outro metal, introduzido sob a forma de um sal solúvel, como mostra a Equação 8.



As reações são conduzidas sob fluxo de hidrogênio, o que permite uma renovação de sua quantidade adsorvida no metal previamente depositado. Desta forma torna-se possível depositar uma grande quantidade de metal.

A Figura 15 mostra o esquema de um arranjo típico empregado em experimentos de redução catalítica. Inicialmente, uma quantidade conhecida de catalisador monometálico (Pd/Sty-DVB) é colocada sobre o filtro sinterizado do reator de redução. O reator é, então, mantido sob fluxo de nitrogênio, por 30 min, à temperatura ambiente, para a remoção do oxigênio. Em seguida, o catalisador monometálico é mantido sob fluxo de hidrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ), por 2 h, à temperatura ambiente. Nesta etapa, todo o paládio depositado no catalisador é reduzido, sendo observada uma mudança na cor da resina, de marrom escuro para preto, logo após os primeiros minutos de purga. Enquanto isso, uma solução de ácido clorídrico (1 %) contendo uma quantidade conhecida do segundo metal é introduzida na ampola situada acima do reator de redução. Esta solução é mantida sob fluxo de nitrogênio, por 30 min, para remover o oxigênio dissolvido na solução. Após a redução do catalisador monometálico, essa solução é adicionada sobre o catalisador sob fluxo de hidrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ). Esse fluxo é mantido por 2 h, à temperatura ambiente. Após esse período, a amostra é retirada do reator de redução, que é aquecido a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 h, para secar o catalisador.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.5.1 Caracterização da estrutura química

Na análise dos grupos funcionais no copolímero puro e sulfonado,

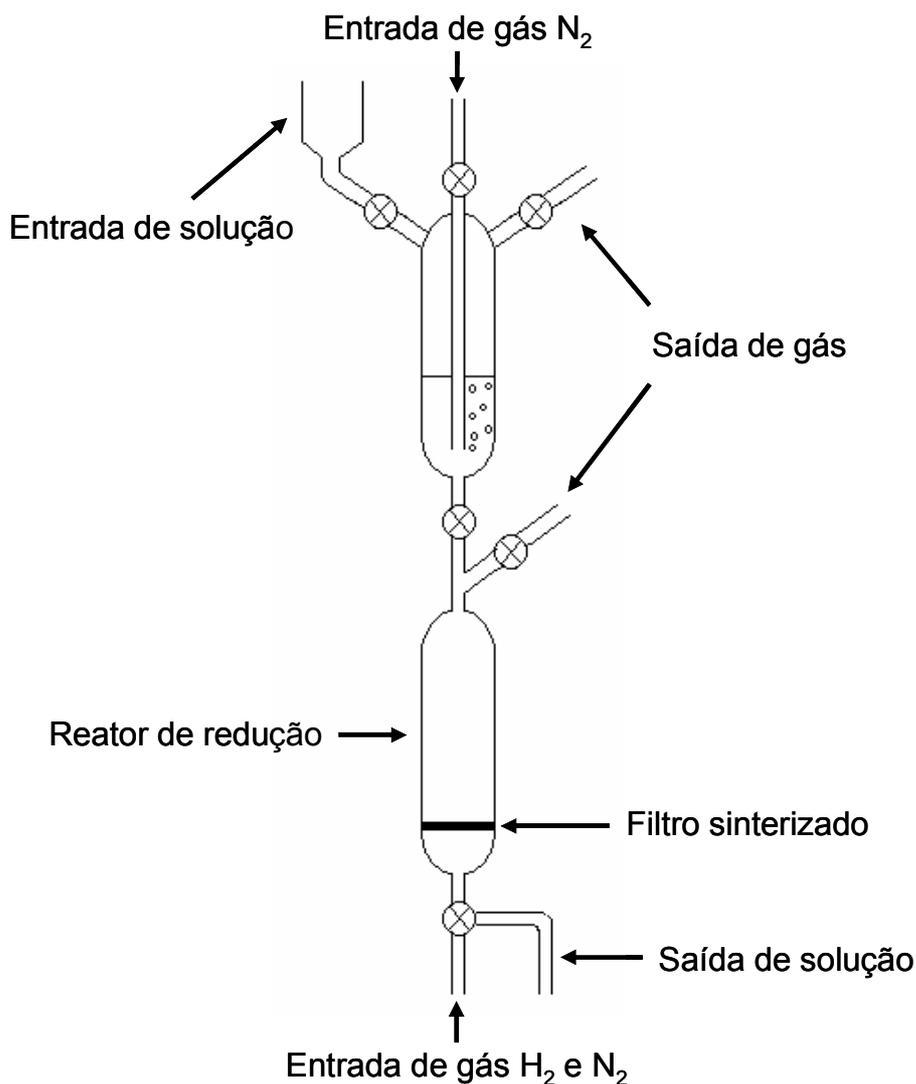


Figura 15. Esquema do arrajo experimental utilizado na preparação dos catalisadores por redução catalítica.

usou-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro da Thermo Nicolet série 5700. As amostras foram previamente secas a 80 °C, por 24 h. Cerca de 0,00150 g de sólido foi triturado em almofariz de ágata com 0,03000 g de brometo de potássio, previamente seco em estufa a 150 °C, por 12 h. Esta mistura foi transferida para um pastilhador e submetida a uma pressão de 5 toneladas, por 2 min. A pastilha foi transferida para um suporte e analisada. Cada espectro obtido foi resultado de 64 acumulações, cada uma com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução.

### 3.5.2 Caracterização da estrutura porosa

A área superficial específica ( $S$ ), o volume total de poros ( $V_p$ ), o diâmetro médio dos poros ( $D_m$ ) e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por meio de adsorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida de dessorção, em um aparelho automático de adsorção física (Micromeritics ASAP-2010). Em cada análise, foi utilizada uma massa de 0,2000 a 0,3000 g de amostra. Inicialmente, as amostras foram tratadas sob vácuo e aquecimento para remover qualquer molécula adsorvida no sólido. Em seguida, a amostra foi resfriada a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e submetida a diferentes pressões relativas de nitrogênio gasoso. A quantidade de nitrogênio adsorvido e dessorvido na amostra versus a pressão relativa foi utilizada para a obtenção dos parâmetros de textura da amostra.

A área superficial específica foi calculada com o auxílio da equação de BET (WEBB e ORR, 1997), mostrada na Equação 9, em que  $a$  é a quantidade de nitrogênio adsorvido à temperatura  $T$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ );  $a_m$  é a quantidade necessária de nitrogênio para cobrir a superfície do adsorvente com uma monocamada;  $P_0$  é a pressão de saturação do nitrogênio líquido;  $P$  é a pressão atmosférica reduzida e  $C$  é a constante de BET.

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{a_m C} + \left( \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \right) \quad (9)$$

O volume total de poros, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH (WEBB e ORR, 1997).

### 3.5.3 Determinação dos teores de metais

O teor dos metais nos catalisadores foi determinado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

(ICP/OES). Pesou-se 0,0100 g de amostra e, em seguida, adicionou-se 3 cm<sup>3</sup> de uma solução de água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico, na proporção de 3:1). As amostras foram dissolvidas mediante aquecimento a 80 °C, por 3 h. Depois de resfriada, a mistura foi recolhida em um balão de 50 cm<sup>3</sup>, que foi avolumado com água deionizada. A solução, assim obtida, foi analisada em um ICP/OES da Perkin-Elmer Optima 2000DV.

### 3.5.4 Análise por difração de raios X

Os catalisadores foram analisados em um difratômetro Bruker, modelo D5005. Foi utilizado o método do pó com um comprimento de onda da radiação X de 0,1541 nm, o que corresponde à emissão K $\alpha$  de um alvo de cobre (K $\alpha$ Cu).

A partir dos difratogramas obtidos foi possível identificar a estrutura cristalina do material, por meio da posição e intensidade relativa dos picos registrados e da equação de Bragg (Equação 10), em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X incidente;  $d$  é a distância interplanar do retículo cristalino do material e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação X.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (10)$$

### 3.5.5 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos catalisadores foi avaliada através de termogravimetria (TG), empregando um equipamento TGA/DTA TA Instruments SDT Q600, em atmosfera de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Aproximadamente 0,0100 g de amostra foi colocada em um porta amostra de alumina e aquecida até 1000 °C, sob fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético. A perda de massa da amostra foi continuamente monitorada, durante o aquecimento, por uma balança de alta precisão e registrada em um gráfico de perda de massa versus temperatura.

### 3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram previamente secas em estufa a 80 °C, durante 2 h e metalizadas com ouro. Em seguida, foram submetidas à análise usando-se o equipamento Jeol modelo JSM 5600 LV, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS, BRUKER X-Flash 4010).

## 3.6 MÉTODO EXPERIMENTAL DE AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REDUÇÃO DE ESPÉCIES NITRATO

### 3.6.1 Montagem do arranjo experimental de avaliação dos catalisadores

A Figura 16 mostra o esquema do arranjo experimental empregado na avaliação dos catalisadores. O sistema pode ser dividido em duas partes: a superior, onde é realizada a remoção do oxigênio dissolvido na solução de espécies nitrato e a inferior, onde está situado o leito catalítico, que receberá essa solução. Na parte inferior do reator, há uma abertura com um septo de borracha por onde é possível inserir a agulha da seringa e remover periodicamente alíquotas para serem analisadas. A temperatura da reação é controlada por um banho termostatizado, no qual o reator fica imerso.

### 3.6.2 Procedimento de avaliação dos catalisadores

Uma massa conhecida do catalisador (64 mg) foi pesada e adicionada ao reator. O sistema foi fechado, introduzindo-se um fluxo de nitrogênio (50 mLmin<sup>-1</sup>), utilizado para remover o oxigênio do reator. O catalisador foi, então, reduzido *in situ* antes do início da reação, sob fluxo de hidrogênio (250 mLmin<sup>-1</sup>), à 27°C, por 30 min. Durante esse período, 100 mL de uma solução contendo espécies nitrato (nitrato de potássio, 1,6 10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>) foram

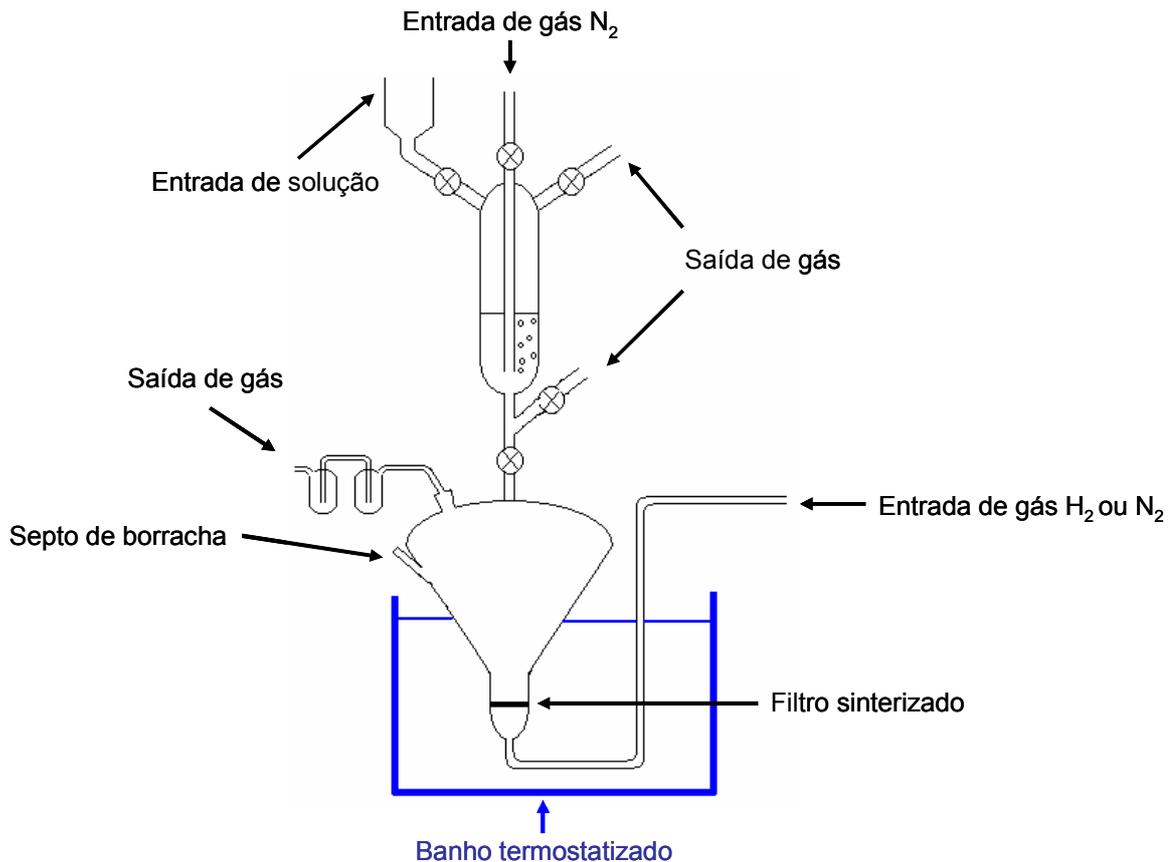


Figura 16. Esquema do arranjo experimental empregado na avaliação dos catalisadores na redução das espécies nitrato em água.

adicionados ao reator, pela parte superior; o sistema foi, então, mantido sob fluxo de nitrogênio ( $50 \text{ mLmin}^{-1}$ ), por 15 min, permitindo a remoção do oxigênio dissolvido. Após a redução *in situ* do catalisador, a solução contendo nitrato foi finalmente adicionada ao catalisador, mantendo-se o fluxo de hidrogênio ( $250 \text{ mLmin}^{-1}$ ). Este momento foi considerado o tempo inicial da reação. Foram coletadas várias alíquotas, até à total redução das espécies nitrato. A reação foi conduzida a  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.6.3 Análise dos produtos da reação

O desempenho dos catalisadores foi acompanhado pela quantificação dos produtos (nitrito e amônia) da reação e do reagente remanescente (nitrato), nas alíquotas coletadas. Esses compostos foram analisados por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). O pH da solução ao final da

reação foi medido por um medidor de pH da marca COLEMAN modelo PHCOL.

### 3.6.3.1 Concentração das espécies nitrato e nitrito

As espécies nitrato e nitrito foram analisadas por um cromatógrafo SpectraSeries equipado com um detector UV modelo UV150, uma bomba peristáltica P100, um amostrador automático AS100 com loop de 20  $\mu\text{L}$  e uma coluna Agilent Technologies ZORBAX Eclipse XDB C18 (250 $\times$ 4,6 mm).

O detector foi programado para operar com um comprimento de onda de 210 nm. O fluxo do eluente foi de 1,2  $\text{mLmin}^{-1}$  e a coluna foi mantida a 40°C durante todo o experimento. A fase móvel foi composta por 150 mL de acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 0,4 g de diaminohidrogenofosfato ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) e 1,65 mL de octilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) diluídos em 1 L de água deionizada. O pH da fase móvel foi ajustado com ácido fosfórico em 6,1. A acetonitrila permitiu diminuir o tempo de retenção, enquanto que octilamina ajudou na separação entre os compostos inorgânicos. Sob estas condições, o tempo de retenção das espécies nitrito e nitrato foram de 1,9 e 2,8 min, respectivamente.

### 3.6.3.2 Concentração das espécies amônia

A espécie amônio foi analisada por um cromatógrafo equipado com um detector de condutividade térmica Shimadzu CDD-10AP vp, uma bomba peristáltica SpectraSeries P200, um amostrador automático AS1000 com loop de 100  $\mu\text{L}$  e uma coluna catiônica universal Alltech (100 $\times$ 4,6 mm) constituída de sílica revestida com polibutadieno/ácido maleico.

A fase móvel utilizada foi composta de ácido oxálico (2  $\text{mmol.L}^{-1}$ ). O detector foi mantido com uma sensibilidade de 1000  $\mu\text{S}$ . O fluxo do eluente foi de 1,2  $\text{mLmin}^{-1}$ . A coluna foi mantida a 30°C durante todo o experimento. Nestas condições experimentais o tempo de retenção da espécie amônio foi de 3,8 minutos.

### 3.6.4 Tratamento dos dados obtidos

O desempenho dos catalisadores foi avaliado de acordo com a conversão das espécies nitrato e a seletividade a espécies nitrito, amônio e nitrogênio.

Esses parâmetros foram calculados em duas ocasiões: (i) ao final da reação (todas as espécies nitrato reduzidas) (ii) e quando o sistema alcançou 75 % de conversão. Esse valor foi escolhido, pois nem todos os catalisadores alcançaram 100 % de conversão, sendo 75 % o valor comum a todos os catalisadores permitindo assim, a comparação do desempenho das diferentes amostras

A conversão, a seletividade e a atividade foram calculadas de acordo com as Equações 11, 12, 13, 14 e 15, em que:  $[\text{NO}_3^-]_i$  é a concentração de espécies nitrato no início da reação;  $[\text{NO}_3^-]_f$  é a concentração de espécies nitrato no fim da reação;  $[\text{NO}_2^-]_t$  é a concentração de espécies nitrito no tempo  $t$  durante a reação;  $[\text{NH}_4^+]_t$  é a concentração de espécies amônio no tempo  $t$  durante a reação;  $m_{\text{cat}}$  é a massa do catalisador;  $t$  é o tempo de reação;  $n\text{NO}_3^-_i$  é o número de mol de espécies nitrato no início da reação e  $n\text{NO}_3^-_f$  é o número de mol de espécies nitrato no fim da reação.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_f}{[\text{NO}_3^-]_i} \times 100 \quad (11)$$

$$\text{Seletividade a nitrito (\%)} = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_f} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{Seletividade a amônio (\%)} = \frac{[\text{NH}_4^+]_t}{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_f} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Seletividade a nitrogênio (\%)} = \frac{\{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_f\} - \{[\text{NO}_2^-]_t + [\text{NH}_4^+]_t\}}{[\text{NO}_3^-]_i - [\text{NO}_3^-]_f} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{Atividade } (\mu\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}) = \frac{n\text{NO}_3^- \text{ i} - n\text{NO}_3^- \text{ f}}{m_{\text{cat}} \times t} \times 1000000 \quad (15)$$

### **3.7 MÉTODO EXPERIMENTAL DE AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS CATALISADORES**

#### **3.7.1 Método de avaliação da capacidade de adsorção das espécies nitrato e nitrito dos catalisadores**

A avaliação da capacidade de adsorção das espécies nitrato e nitrito, pelos catalisadores, foi conduzida no mesmo equipamento usado na avaliação dos catalisadores, seguindo o protocolo descrito nos itens 3.6.1 e 3.6.2. No entanto, para evitar a ocorrência da reação de redução catalítica (item 3.6.2) o fluxo de hidrogênio (250 mLmin<sup>-1</sup>) foi substituído por nitrogênio. Desta forma, observou-se apenas o efeito da adsorção. A adsorção de espécies nitrato ou nitrito foi acompanhada empregando-se uma solução inicial de 1,6 10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup> (nitrato ou nitrito de potássio), que foi mantida em contato com o catalisador durante 420 min. A concentração das espécies nitrato e nitrito foram avaliadas conforme a metodologia descrita no item 3.6.3.

#### **3.7.2 Método de avaliação da capacidade de adsorção das espécies amônio dos catalisadores**

Na determinação da quantidade de espécies amônio adsorvidas durante a reação foi adicionado uma solução de cloreto de potássio (0,08 mol L<sup>-1</sup>) após o fim da reação. Após 10 min sob fluxo de nitrogênio (250 mLmin<sup>-1</sup>), uma alíquota da solução foi removida e a concentração das espécies amônio foi analisada segundo a metodologia descrita no item 3.6.3.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE

Ao fim da etapa de polimerização (item 3.2.3) obteve-se um material de forma esférica, de cor branca, hidrofóbico e opaco. Essa opacidade é característica de polímeros macroporosos e é consequência do espalhamento da luz nos poros do polímero (COUTINHO e LUZ, 1993). Foram obtidas esferas de tamanhos variados, mas, neste trabalho utilizou-se apenas aquelas na faixa de 125 a 250  $\mu\text{m}$ , que apresentou o maior rendimento. A quantidade de produto, nesta faixa, foi correspondente a 71 % da massa de monômeros utilizada na síntese.

O copolímero sintetizado apresentou área específica ( $489 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), diâmetro médio de poros (12 nm) e volume total de poros ( $0,95 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) característicos de copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) mesoporoso.

A Figura 17, mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero Sty-DVB obtido. Pode-se observar bandas de deformação axial de C-H aromático em  $3058 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico de C-H do grupo  $\text{CH}_2$  em  $2922 \text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico de C-H do grupo  $\text{CH}_2$  em  $2851 \text{ cm}^{-1}$ , deformação axial de C=C do anel aromático em  $1601 \text{ cm}^{-1}$ , deformação angular de C-H de alceno no plano de  $1492$  a  $1451 \text{ cm}^{-1}$ , deformação angular de C-H no plano de  $1068$  a  $1028 \text{ cm}^{-1}$ , deformação angular fora do plano do grupo vinil em  $904 \text{ cm}^{-1}$ , deformação angular fora do plano de =CH em  $697 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas estão em concordância com trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2007 e BARBOSA, 2007).

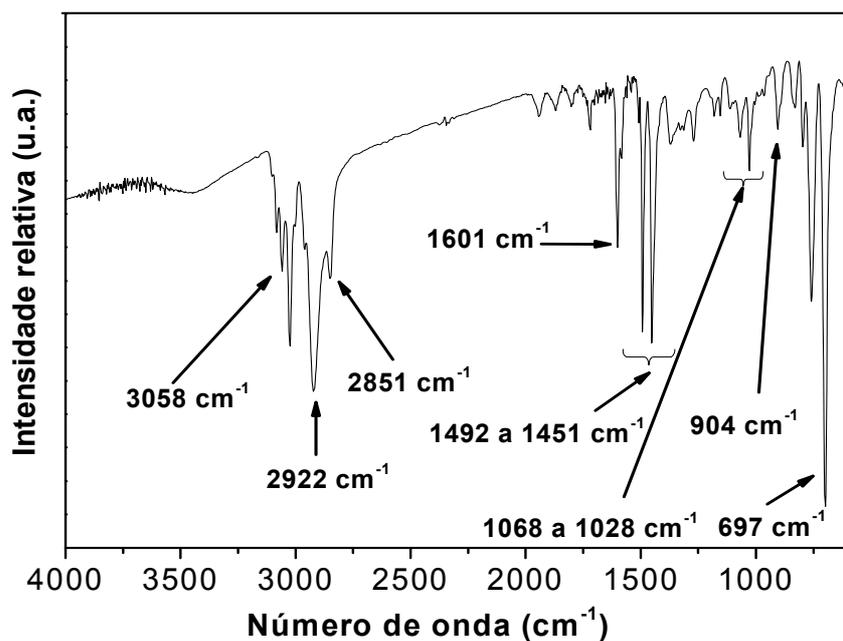


Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno-divinilbenzeno.

Durante o processo de funcionalização (sulfonação) do copolímero estireno-divinilbenzeno, houve uma mudança na cor das esferas; poucos segundos após a adição do ácido sulfúrico, o copolímero mudou a cor de branco para marrom escuro. Essa mudança de cor evidencia o processo de sulfonação e foi a única alteração visível, detectada durante a funcionalização. O dicloroetano foi utilizado nesta reação pois ele apresenta um maior grau de solvatação da cadeia polimérica do que outros solventes. Desta forma, ele permeia entre as cadeias poliméricas, aumentando o acesso do ácido sulfúrico aos anéis benzênicos e facilitando a sulfonação. O esquema do copolímero modificado está apresentado na Figura 18. Após a sulfonação, o copolímero torna-se hidrofílico, permitindo a entrada de soluções aquosas nos poros da resina e a troca iônica. Os cátions hidrogênio (H<sup>+</sup>) presentes na resina, após a funcionalização, são facilmente trocados em meio aquoso.

O controle do pH da água, durante o procedimento de lavagem, é muito importante para manter a integridade física das esferas do copolímero. Caso haja uma mudança brusca no pH, as esferas podem se romper devido

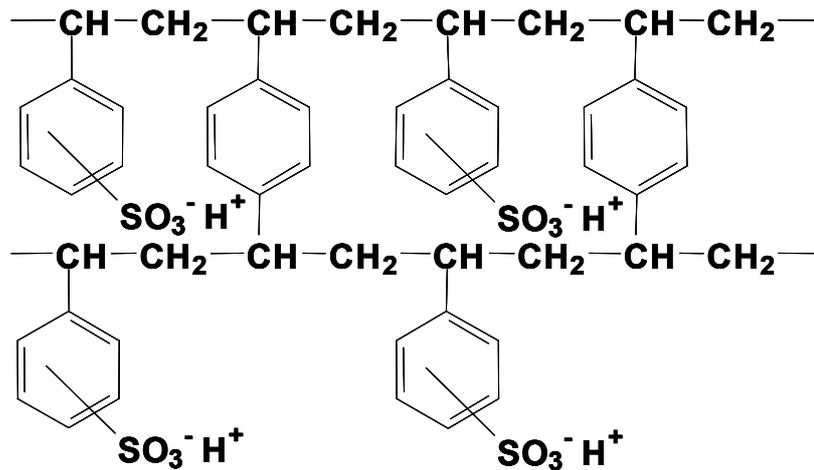


Figura 18. Esquema da estrutura do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HELFFERICH,1995).

ao choque osmótico. O procedimento de sulfonação torna o copolímero mais frágil, pois as esferas são inchadas com dicloroetano. Desta forma, torna-se necessário lavar as esferas com ácido sulfúrico, usado na reação. Após a retirada do ácido por filtração, adiciona-se 5 % de água em relação ao volume da solução ácida, de modo que o pH não se altere muito. Essa solução é novamente utilizada na lavagem da resina e cada vez que ela é recuperada, adiciona-se mais 5 % de água até atingir pH 2. A partir deste pH, a diluição é feita com 10 % de água até pH 3 e em seguida com 20 % até pH 5.

Depois de lavada e seca, a resina apresenta uma cor marrom menos intensa que quando úmida. A sua opacidade indica que a estrutura porosa não foi totalmente comprometida durante a sulfonação.

O espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (Figura 19) apresentou bandas em  $1217$  a  $1162 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento simétrico de grupos  $\text{—S=O}$  e em  $3427 \text{ cm}^{-1}$  correspondente aos grupos  $\text{OH}$  de água, visto que a resina sulfonada possui grupos hidrofílicos ( $\text{—SO}_3\text{H}^+$ ). Esse espectro foi semelhante àquele obtido em trabalhos anteriores, com a mesma resina sulfonada (REZENDE et al.,2005; OLIVEIRA, 2007 e BARBOSA, 2007).

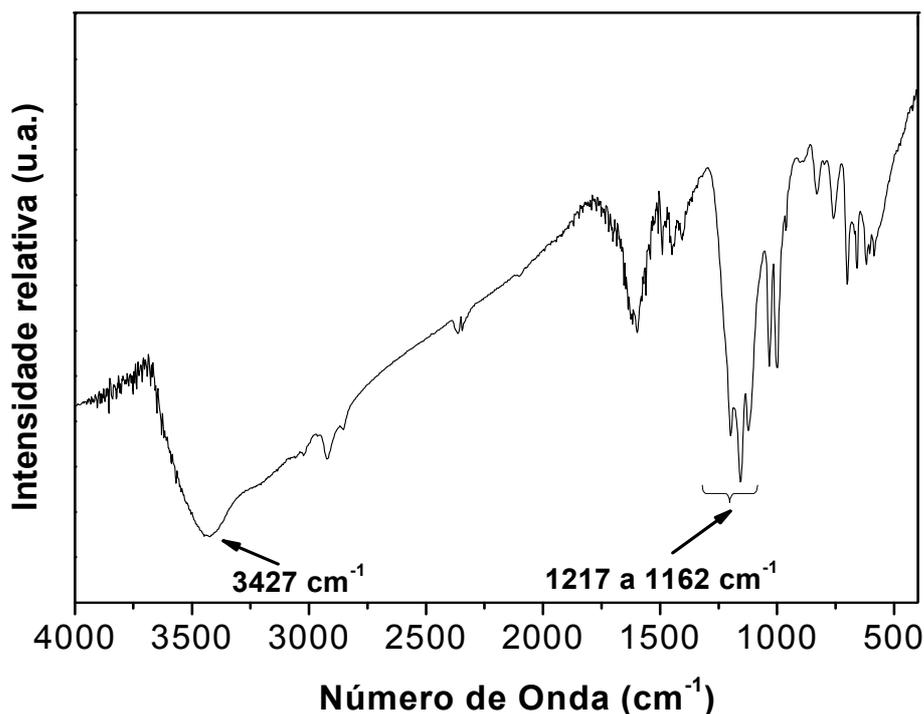


Figura 19. Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado.

A sulfonação altera não apenas os grupos funcionais na superfície do copolímero mas também suas propriedades texturais (DÖRWALD, 2002). Há, tipicamente, uma diminuição da área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e do volume de poros ( $V_p$ ) e a manutenção dos microporos ( $S_{MIC}$ ). As propriedades físico-químicas do copolímero estireno-divinilbenzeno, antes e após a sulfonação, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do copolímero estireno-divinilbenzeno antes e após a sulfonação.

Copolímero	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{MIC}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )
Não sulfonado	489	0	0,95
Sulfonado	260	0	0,70

O decréscimo da área específica e do volume total de poros são conseqüências do colapso parcial da estrutura porosa da resina. Esse colapso é decorrente da reorganização das cadeias poliméricas depois da

remoção do agente solvatante (dicloroetano). As cadeias se aproximam entre si e o sólido fica mais compacto após a sulfonação, o que leva ao aumento da densidade aparente. Isso torna o processo de sulfonação irreversível (OLIVEIRA, 2007 e BARBOSA, 2007).

As curvas de isoterma de adsorção e distribuição de tamanho de poros do copolímero antes e após a sulfonação são apresentadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas antes e após a sulfonação são semelhantes e são características de material mesoporoso, podendo ser classificadas como isotermas do tipo IV. O copolímero sulfonado apresenta um volume adsorvido menor que o não sulfonado, Figura 20. As duas amostras apresentam perfis similares de curva de distribuição de poros com uma diminuição no volume de poros, preferencialmente na região abaixo de 15 nm, no caso da amostra sulfonada, Figura 21. Essas diferenças, observadas nas Figuras 20 e 21, são devido à diminuição da área superficial específica e do volume de poros, provocado pelo colapso dos poros sofrido durante a sulfonação (OLIVEIRA, *et. al.*, 2007).

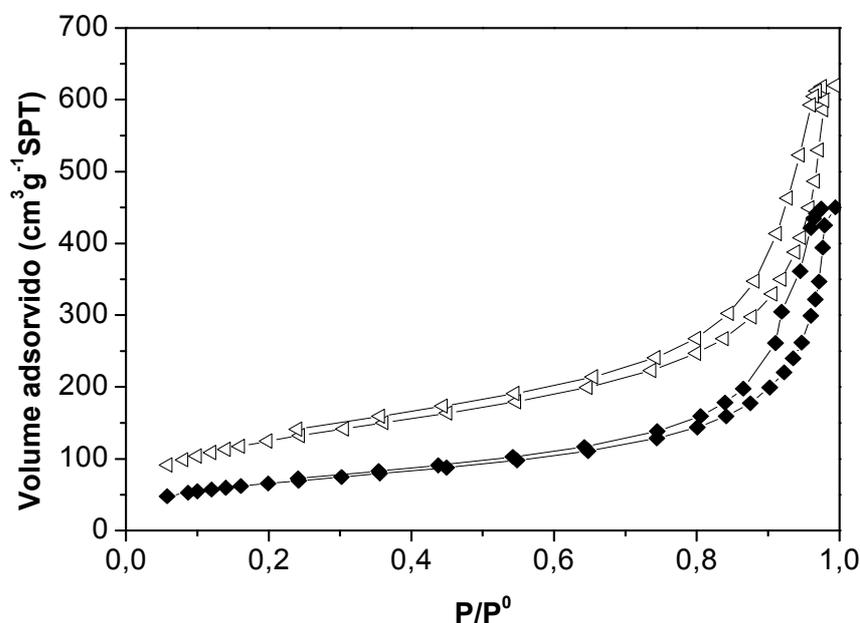


Figura 20. Isotermas de adsorção do copolímero estireno-divinilbenzeno não-modificado (◁) e sulfonado (◆).

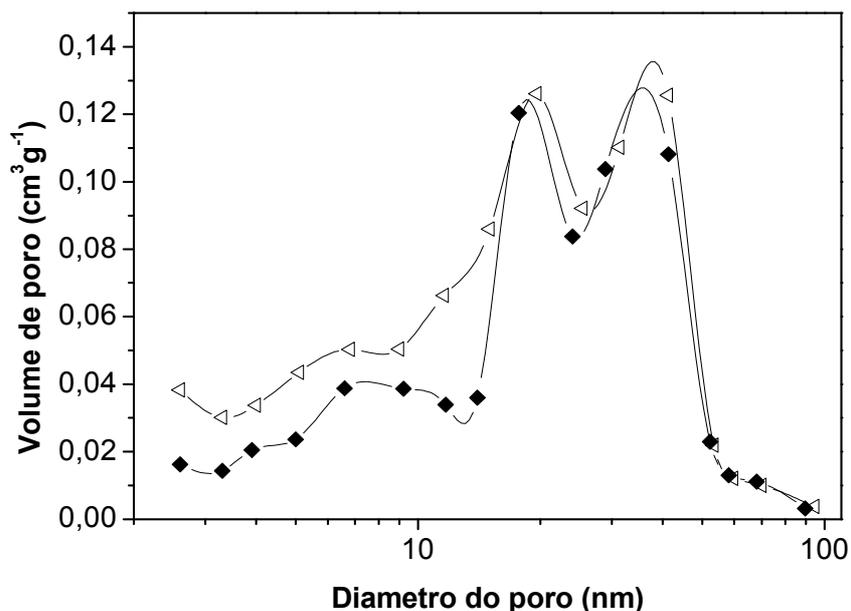


Figura 21. Curvas de distribuição de tamanhos de poros do copolímero estireno-divinilbenzeno não-modificado (◁) e sulfonado (◆).

O difratograma de raios X do copolímero sulfonado é apresentado na Figura 22. Ele não apresenta nenhum pico de difração, apenas a existência de dois halos amorfos, de baixa intensidade, relacionado à tendência de organização da cadeia carbônica do copolímero (LI, *et. al.*, 2002 e OLIVEIRA, *et. al.*, 2007).

O aquecimento do copolímero sulfonado em ar sintético até 900°C levou à total decomposição da amostra. As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do copolímero sulfonado são apresentadas na Figura 23. Pode-se identificar quatro regiões de perda de massa, em 60, 260, 340 e 480°C. A primeira com 18 % de perda de massa é referente à dessorção ou eliminação de água. A segunda e terceira, correspondem a 22 % de perda de massa, podem ser associada à eliminação dos aditivos usados durante a síntese do polímero e dos grupos sulfônicos, respectivamente (YEN *et. al.*, 2000). A quarta, relacionada a 59 % de perda de massa, é decorrente da combustão da matriz polimérica (OLIVEIRA, *et. al.*, 2007; KOCIRIK *et. al.*, 2001; VLAD *et. al.*, 2003 e BRATEK, *et. al.*, 2002).

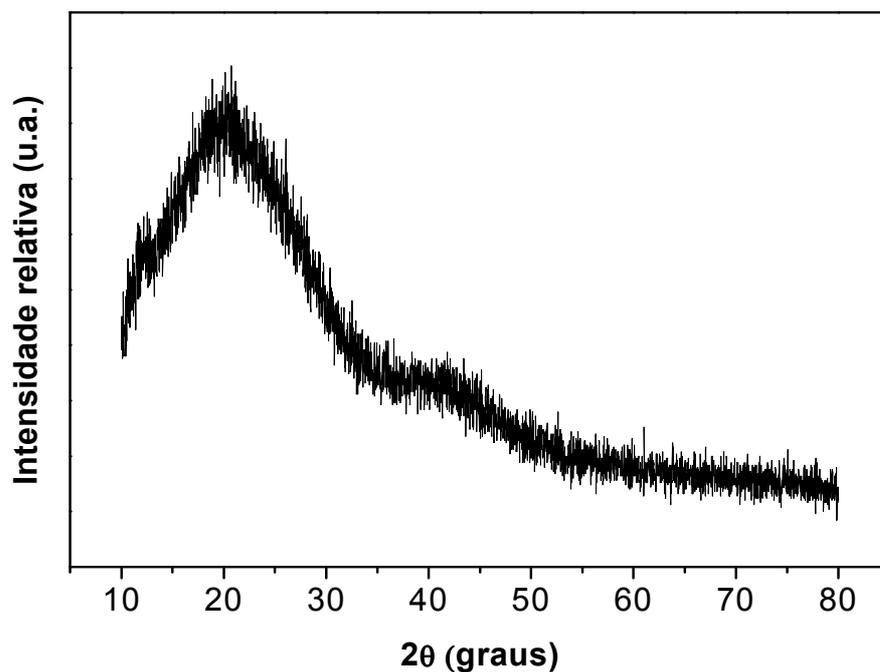


Figura 22. Difratoograma de raios X do copolímero sulfonado.

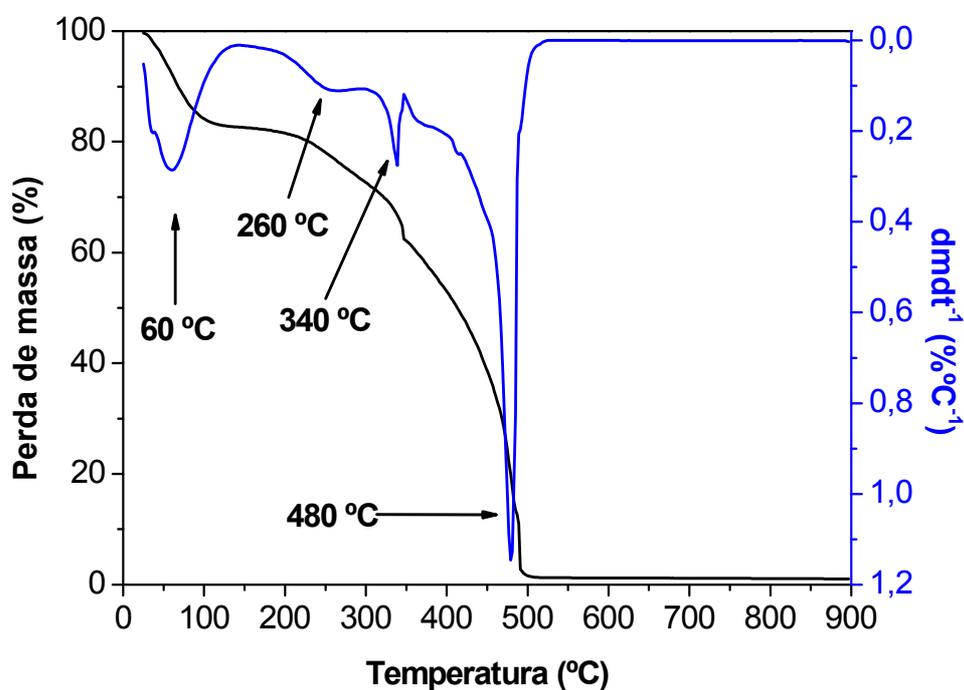


Figura 23. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do copolímero sulfonado.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR MONOMETÁLICO

No preparo do catalisador monometálico, a resina sulfonada foi colocada em contato com a solução de ácido clorídrico (10 %) contendo cloreto de paládio. Com a evaporação do solvente, o sal de paládio se depositou na superfície do suporte. Não foi observado mudança na coloração da resina, após a completa evaporação da solução de paládio. A análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), comprovou que a quantidade de paládio incorporado no copolímero foi igual ao nominal (5 % mássico).

Após a impregnação do paládio houve uma redução na área superficial específica e do volume de poros e um aumento da quantidade de microporos, como mostra a Tabela 6. Esse aumento dos microporos está relacionado com o preenchimento dos mesoporos com metal, reduzindo-os ao tamanho de microporos. Na curva de distribuição de poros (Figura 24) pode-se observar o colapso dos poros de pequeno diâmetro com o seu quase total desaparecimento no catalisador monometálico. A área superficial específica desta amostra é referente aos macroporos e microporos.

O difratograma de raios X do catalisador monometálico apresentou picos de difração em  $2\theta$  de  $39,86^\circ$  e  $46,52^\circ$ , que são característicos do paládio metálico na fase cristalina cúbica de face centrada (JCPDS 87-0643). É conhecido que (BOUDART e HWANG 1975), mesmo à temperatura ambiente, o paládio pode ser facilmente reduzido. Esses picos se tornaram mais intensos, após a redução do catalisador monometálico com fluxo de

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado antes e após a impregnação de paládio.

Copolímero	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{MIC}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )
Sulfonado	260	0	0,70
Sulfonado com Pd	190	50	0,67

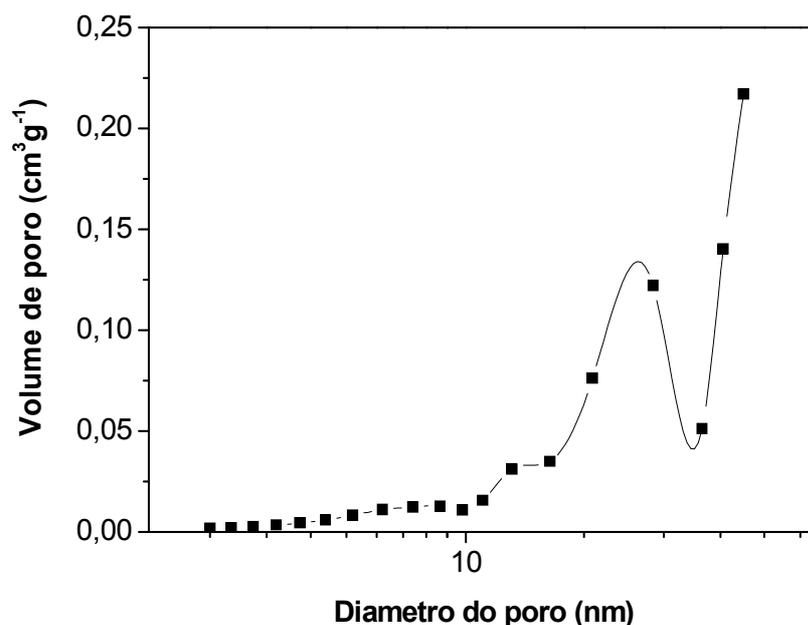


Figura 24. Curva de distribuição de tamanho de poros do catalisador monometálico.

hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ ) por 30 min à temperatura ambiente (Figura 25). Neste caso, o difratograma de raios X apresentou picos em  $2\theta$  de  $39,86^\circ$ ,  $46,52^\circ$ ,  $68,12^\circ$  e  $81,92^\circ$ , que são característicos de paládio metálico. O tamanho médio dos cristalitos metálicas, calculado pela equação de Scherrer, do catalisador antes e após a redução foi de 18,3 e 5,2 nm, respectivamente.

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do catalisador monometálico são apresentadas na Figura 26. Elas são semelhantes às curvas do copolímero sulfonado. Há quatro regiões de perda de massa, 70, 230, 280 e 330 °C. A 70 °C tem-se 13 % de perda de massa, devido à dessorção ou eliminação de água, enquanto que a 230 e 280 °C, tem-se 12 % de perda de massa, associada à eliminação dos aditivos usados durante a síntese do polímero e dos grupos sulfônicos, respectivamente (YEN *et. al.*, 2000). A 330 °C tem-se 70 % de perda de massa, decorrente da combustão da matriz polimérica. A curva de DTG demonstra um ombro no pico principal também relacionado a este tipo de degradação (COSTA *et. al.*, 2010 e VLAD *et. al.*, 2003). Pode-se observar

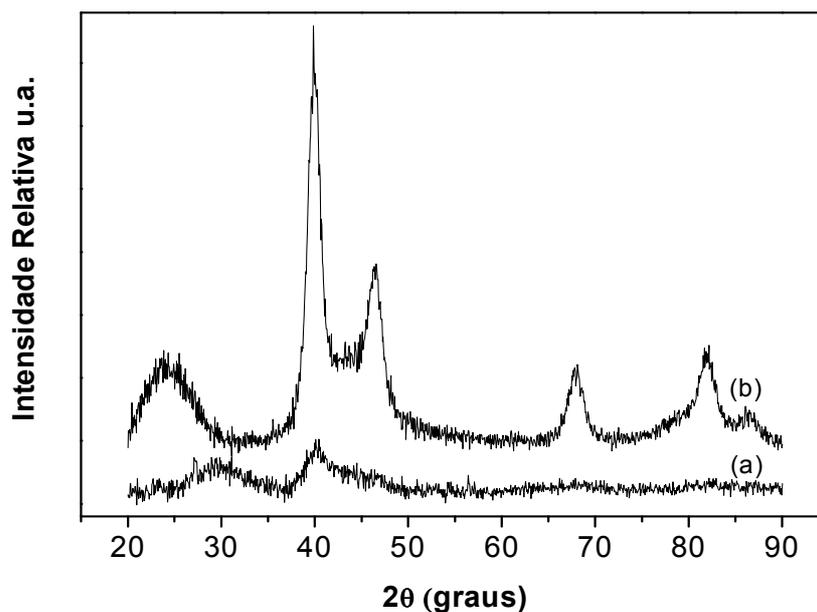


Figura 25. Difratoograma de raios X do catalisador monometálico antes (a) e após (b) a redução com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , por 30 min, temperatura ambiente).

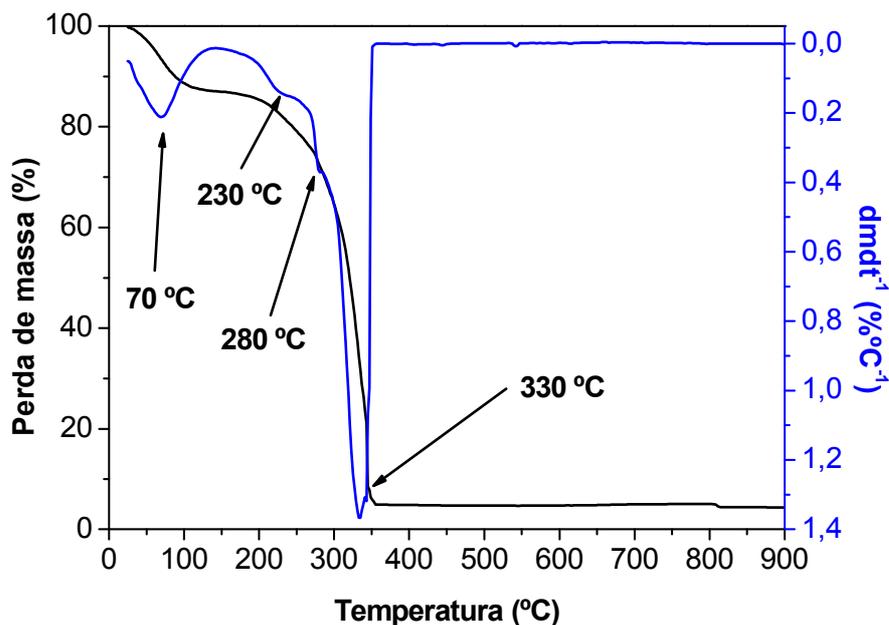


Figura 26. Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) do catalisador monometálico.

que a presença do paládio catalisa a eliminação dos grupos sulfônicos e a combustão da matriz polimérica. Esse efeito é notadamente observado na temperatura de combustão do polímero que foi  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  mais baixa que aquela do sulfonado. A eliminação dos grupos sulfônicos pode ser

observada como um ombro na inflexão da combustão da matriz do polímero (Figura 26).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS

Os resultados da análise elementar, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) dos metais presentes nos catalisadores estão apresentadas na Tabela 7. A quantidade de paládio incorporado no copolímero foi igual à nominal (5% mássico) para todos os catalisadores. Por outro lado, a quantidade incorporada do segundo metal não foi igual à quantidade nominal de nenhum dos metais, nos catalisadores preparados por diferentes métodos (Tabela 7). De forma geral, a quantidade do segundo metal incorporado no catalisador monometálico foi mais baixa nos sólidos obtidos por redução catalítica (RC) que naqueles preparados por impregnações sucessivas (IS). Somente os catalisadores contendo 4% do segundo metal apresentaram um teor mais elevado do segundo metal no sólido obtido por redução catalítica, em relação àquele preparado por impregnações sucessivas.

Tabela 7. Teores nominais e obtidos de estanho e índio ( $\pm 0,02$  %) nos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas (IS) e redução catalítica (RC).

Porcentagem nominal do segundo metal	Método de preparação do catalisador			
	IS		RC	
	Sn (%)	In (%)	Sn (%)	In (%)
0,5	0,25	0,42	0,21	0,33
2,0	1,25	1,58	1,04	1,50
4,0	2,56	3,20	3,70	3,36

A impregnação do segundo metal, sobre o catalisador monometálico, levou à redução da área superficial específica e do volume de poros com o

aumento do teor metálico. Essa redução poderia ser atribuída à incorporação do segundo metal nos poros do suporte; no entanto, as diferenças observadas estão dentro do erro da medida (cerca de 10 %), o que dificulta estabelecer qualquer correlação. A Tabela 8 mostra as propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos, preparados por impregnações sucessivas e do catalisador monometálico. Pode-se observar que os valores foram similares, independentemente da natureza do segundo metal (estanho e índio) e do método de preparação utilizados (impregnação sucessiva e redução catalítica).

Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas e do catalisador monometálico.

Catalisadores	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{MIC}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )
5%Pd/Sty-DVB	190	50	0,67
5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB	184	35	0,68
5%Pd2%Sn/Sty-DVB	179	39	0,64
5%Pd4%Sn/Sty-DVB	172	40	0,61
5%Pd0,5%In/Sty-DVB	189	40	0,67
5%Pd2%In/Sty-DVB	182	39	0,65
5%Pd4%In/Sty-DVB	173	40	0,64

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador bimetálico (paládio-estanho) preparado por impregnações sucessivas são mostradas na Figura 27. Observa-se que as curvas são similares, podendo ser classificadas como isotermas do tipo (IV), como no caso dos catalisadores monometálicos; dessa forma, o aumento da quantidade do segundo metal não altera essas curvas. No entanto, há uma diminuição do volume adsorvido de hidrogênio, devido ao preenchimento dos poros pelos metais. Esse colapso da estrutura porosa pode ser observado nas curvas de distribuição de poros (Figura 28). Da mesma forma que no caso do

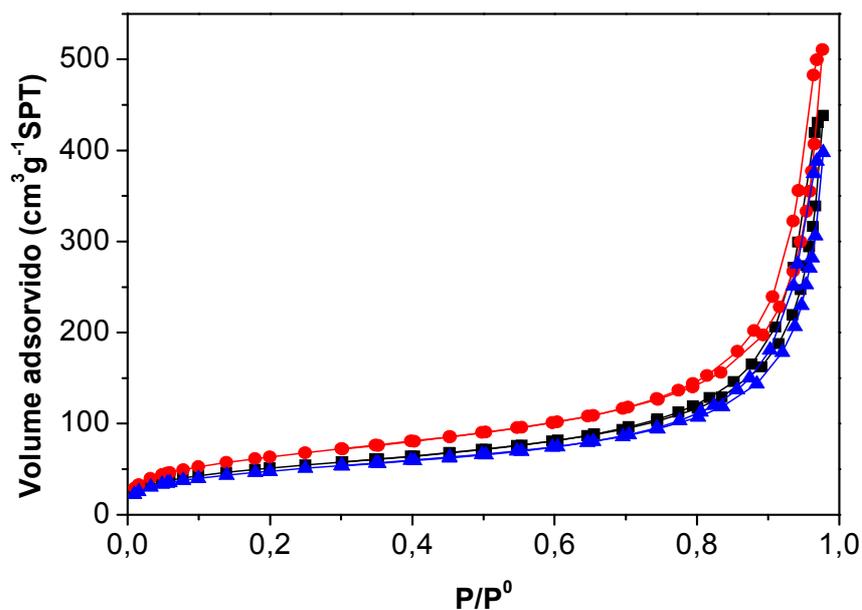


Figura 27. Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho preparados por impregnações sucessivas: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (●), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (■) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (▲).

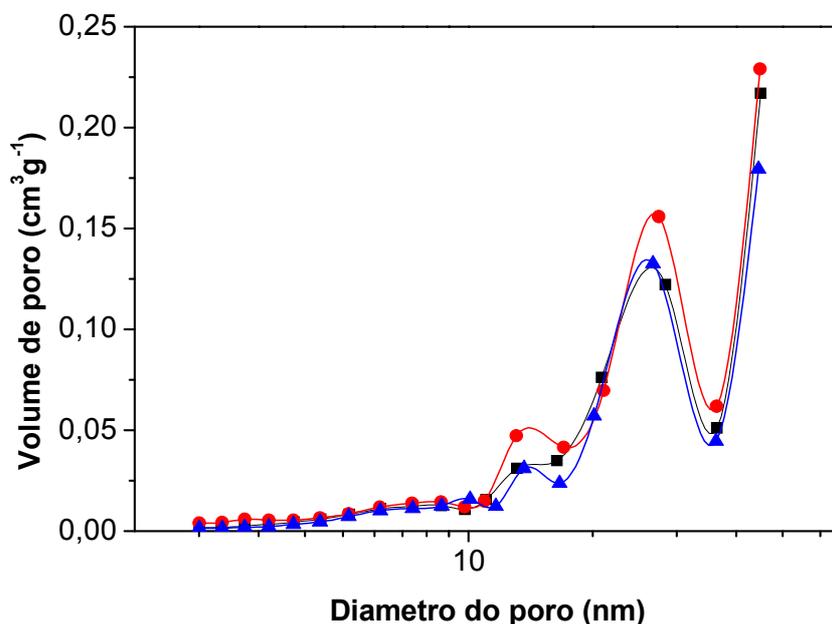


Figura 28. Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho, preparados por impregnações sucessivas: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (●), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (■) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (▲).

catalisador monometálico, o bimetálico apresenta uma redução da quantidade de mesoporos comparado com o suporte sulfonado. Há uma redução na quantidade de volume de poros à medida que a quantidade do segundo metal aumenta (Figura 28).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos e reduzidos sob hidrogênio são apresentados nas Figuras 29 a 32. Todos os difratogramas dos catalisadores bimetálicos Pd-Sn e Pd-In apresentaram picos em  $2\theta$  de  $39,86^\circ$ ,  $46,52^\circ$ ,  $68,12^\circ$  e  $81,92^\circ$  que são característicos de paládio metálico (JCPDS 87-0643). O método de preparação empregado (impregnação sucessiva ou redução catalítica) também não influenciou nos perfis dos difratogramas obtidos. Mesmo nos catalisadores com elevada quantidade de estanho ou índio, não foram observados picos de fase segregada, uma vez que a quantidade de segundo metal está abaixo do limite de detecção da técnica. À medida que se aumentou a quantidade do segundo metal nos catalisadores, observou-se um aumento da intensidade dos picos de difração. Isto pode estar relacionado ao aumento do tamanho dos cristalitos devido à deposição do segundo metal sobre o paládio.

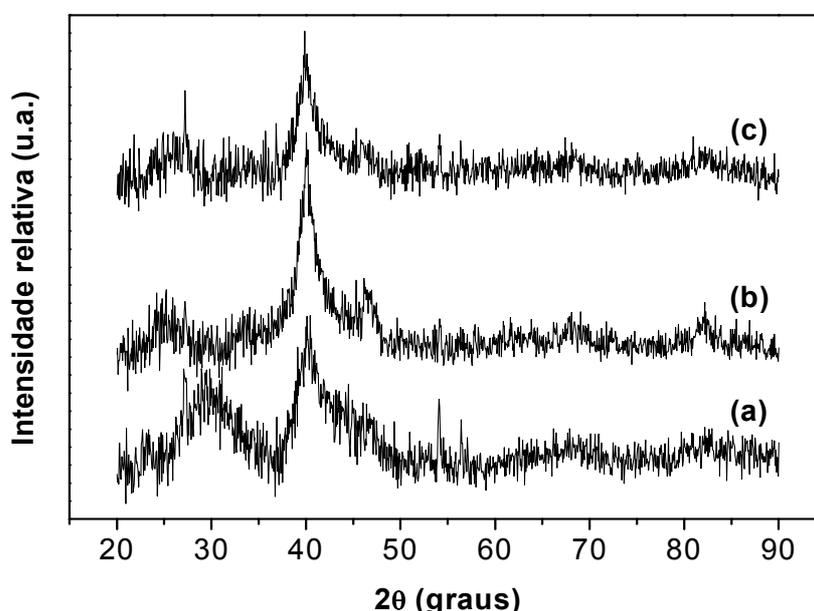


Figura 29. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (a); 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (c) preparados por impregnações sucessivas e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente).

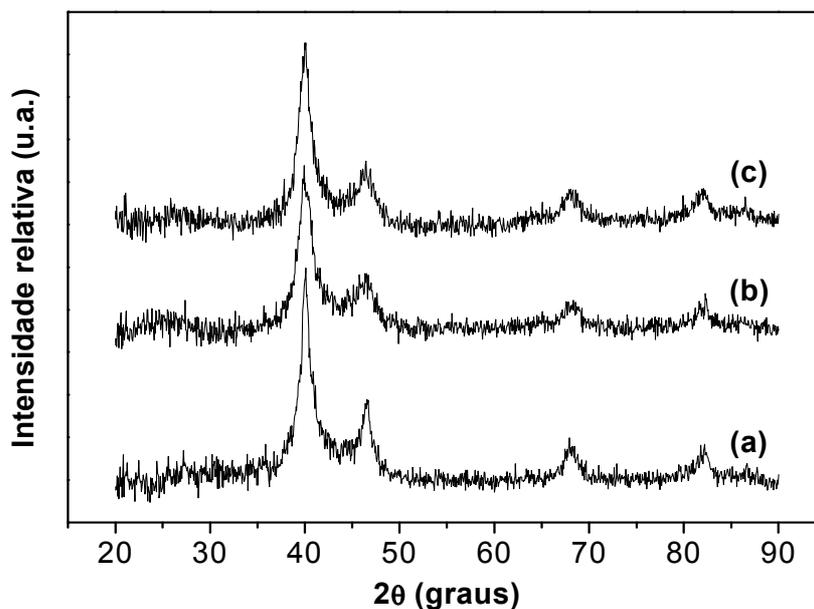


Figura 30. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (a); 5%Pd2%In/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (c) preparados por impregnações sucessivas e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente).

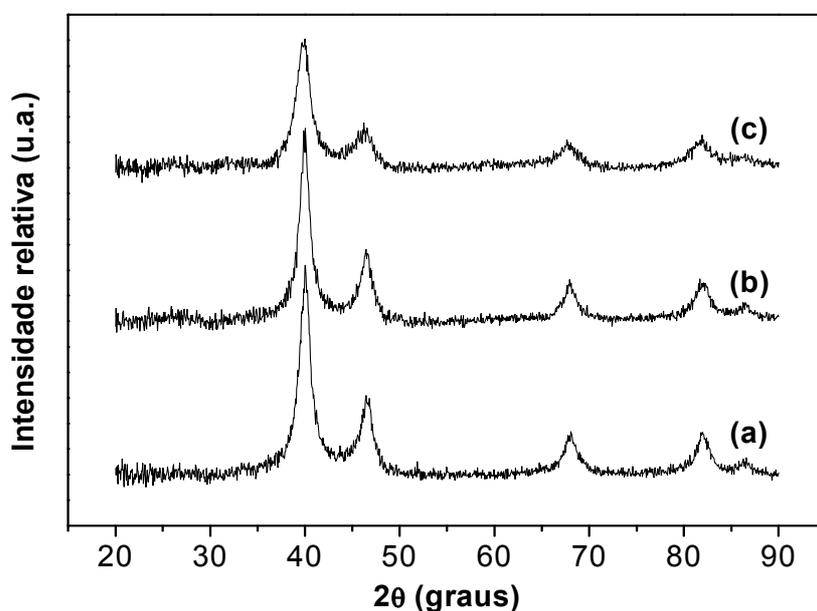


Figura 31. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (a); 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (c) preparados por redução catalítica e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente).

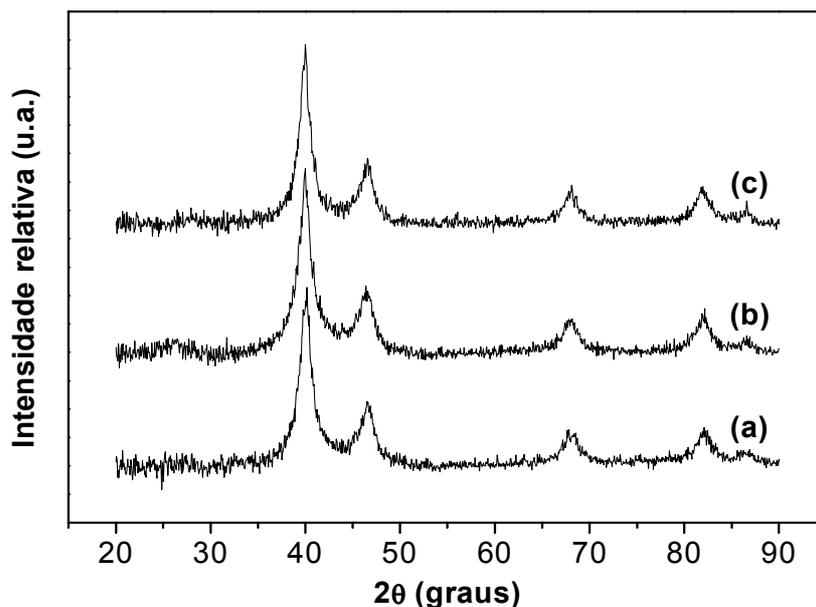


Figura 32. Difratogramas de raios X dos catalisadores bimetálicos: 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (a); 5%Pd2%In/Sty-DVB (b) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (c) preparados por redução catalítica e reduzidos com hidrogênio ( $250 \text{ mL min}^{-1}$ , 30 min, temperatura ambiente).

Os diâmetros médios dos cristalitos dos catalisadores bimetálicos, calculados pela equação de Scherrer, são apresentados na Tabela 9. Nos sólidos obtidos pelos dois métodos de preparação observou-se que, à medida que se aumentou o teor do segundo metal, o tamanho médio dos cristalitos aumentou. Os catalisadores preparados por redução catalítica apresentaram maior tamanho médio dos cristalitos quando comparado com as amostras preparadas por impregnações sucessivas. Isto pode ser explicado admitindo-se que, ao contrário do método de redução catalítica, o método de impregnações sucessivas favorece o depósito de partículas tanto sobre o metal quanto sobre o suporte, permitindo a formação de partículas pequenas bimetálicas.

As curvas de termogravimetria (TG), na Figura 33, e termogravimetria diferencial (DTG), na Figura 34, dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas foram semelhantes àquelas obtidas com o catalisador monometálico. De modo similar, a presença do metal catalisou a

Tabela 9. Diâmetro médio das partículas metálicas, calculado pela equação de Scherrer, dos catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas (IS) e redução catalítica (RC).

Amostra	D (nm)	
	IS	RC
5%Pd0,5%Sn	3,8	5,1
5%Pd2%Sn	3,9	6,1
5%Pd4%Sn	4,8	6,5
5%Pd0,5%In	4,6	5,0
5%Pd2%In	5,9	7,9
5%Pd4%In	6,4	7,9

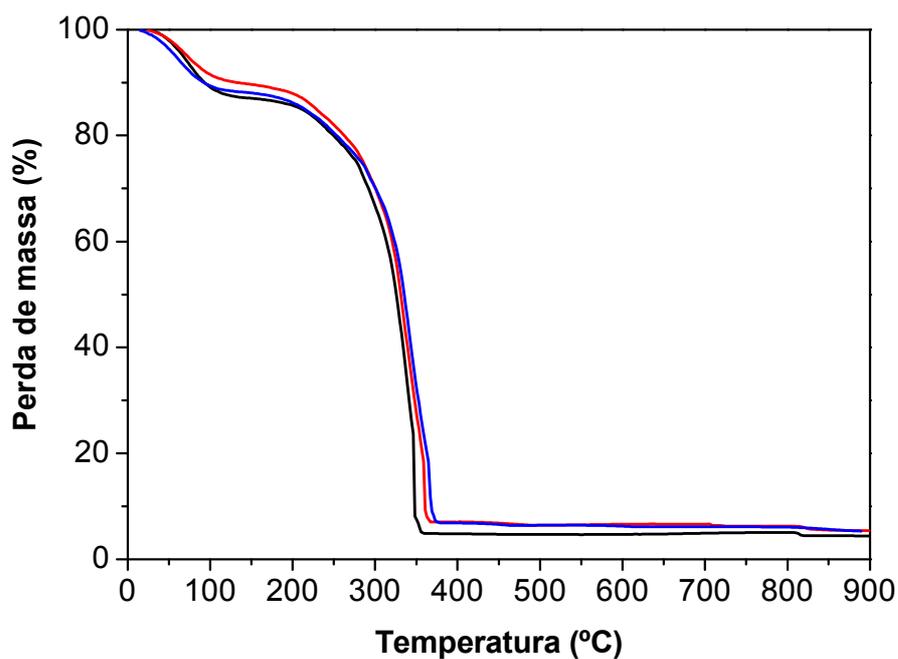


Figura 33. Curvas de termogravimetria (TG) dos catalisadores mono e bimetálicos: 5%Pd/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—).

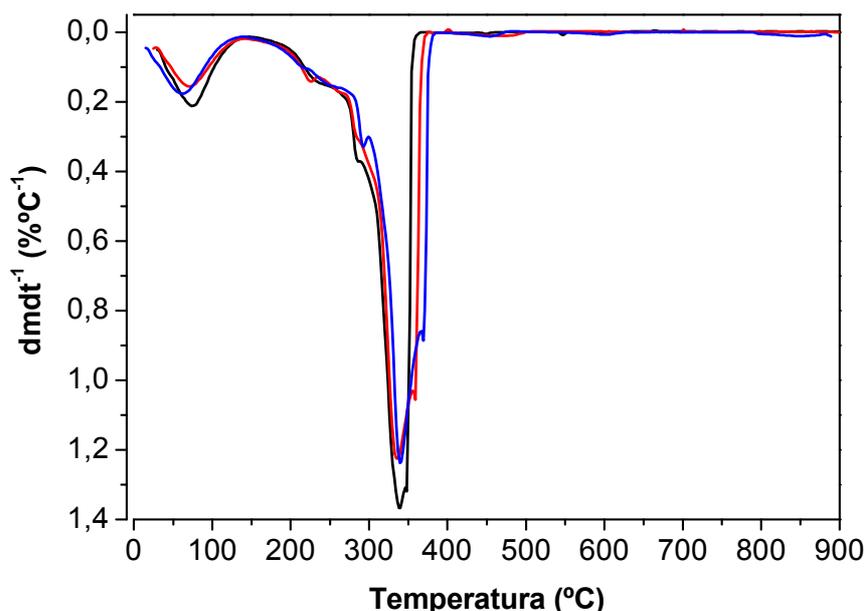


Figura 34. Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos catalisadores mono e bimetalicos: 5%Pd/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—).

decomposição da cadeia polimérica do suporte. A dessorção ou eliminação de água ocorreu por volta de 70 °C, em todos os catalisadores analisados. A eliminação dos grupos sulfônicos e de aditivos usados durante a síntese do polímero ocorreu em 229 e 285 °C, respectivamente (YEN *et. al.*, 2000). A combustão da matéria orgânica ocorreu em 337 °C, no caso da amostra 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB e em 296 e 345 °C na amostra 5%Pd0,5%In/Sty-DVB. A curva de DTG demonstra um ombro no pico principal também relacionado a este tipo de degradação (COSTA *et. al.*, 2010 e VLAD *et. al.*, 2003). A diferença de temperatura dos eventos, entre os catalisadores bimetalicos e monometalicos, foram inferiores a 15 °C. Os resultados da termogravimetria dos catalisadores preparados por redução catalítica foram semelhante àqueles preparados por impregnações sucessivas.

Os catalisadores bimetalicos, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica com 0,5 % do segundo metal (índio ou estanho) foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e os metais foram mapeados na superfície dos catalisadores por EDS. As micrografias e os mapeamentos estão apresentadas nas Figuras 35 a 38.

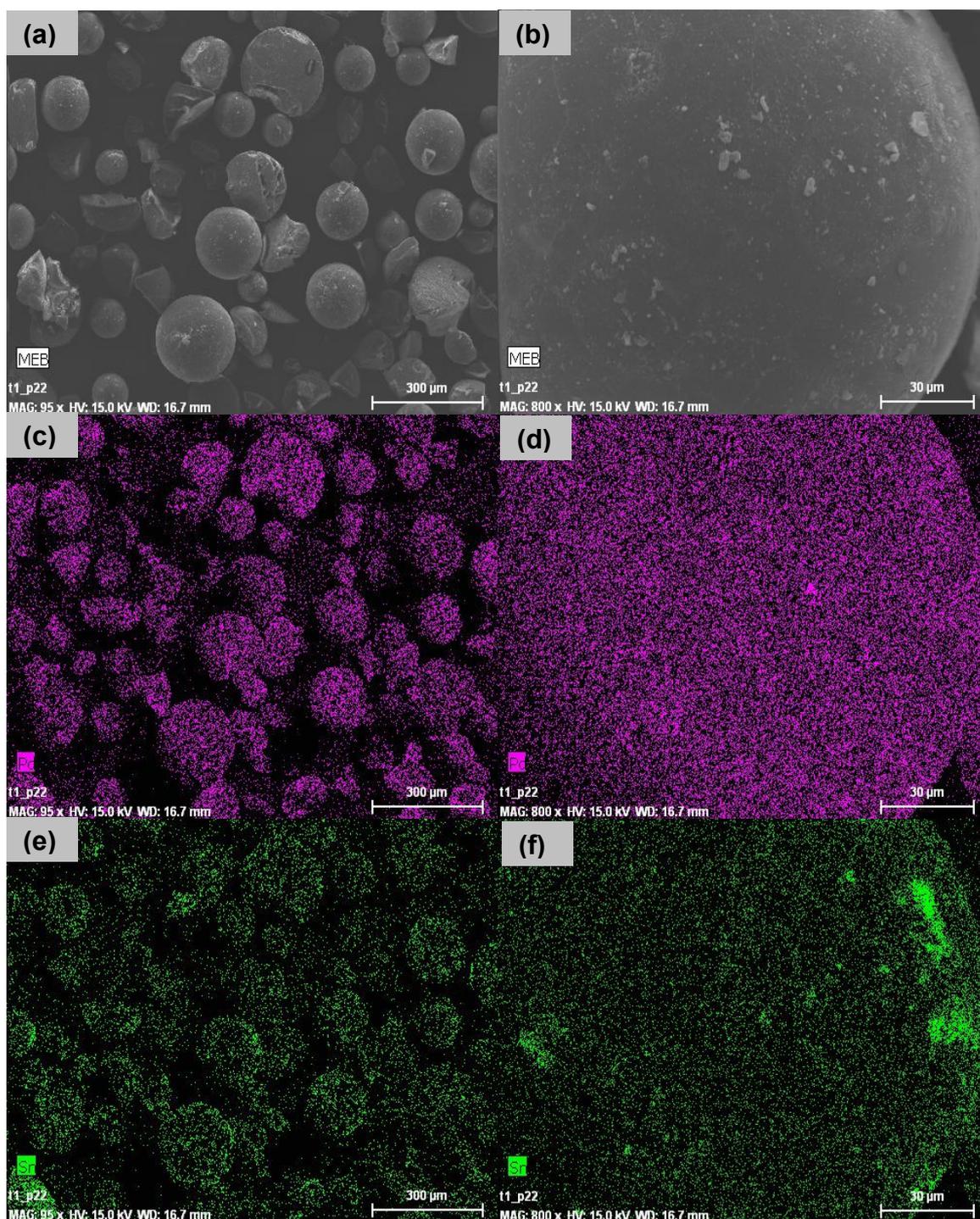


Figura 35. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas. (a) e (b) imagens obtidas com elétrons secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 95x: (a), (c) e (e); magnificação de 800x: (b), (d) e (f).

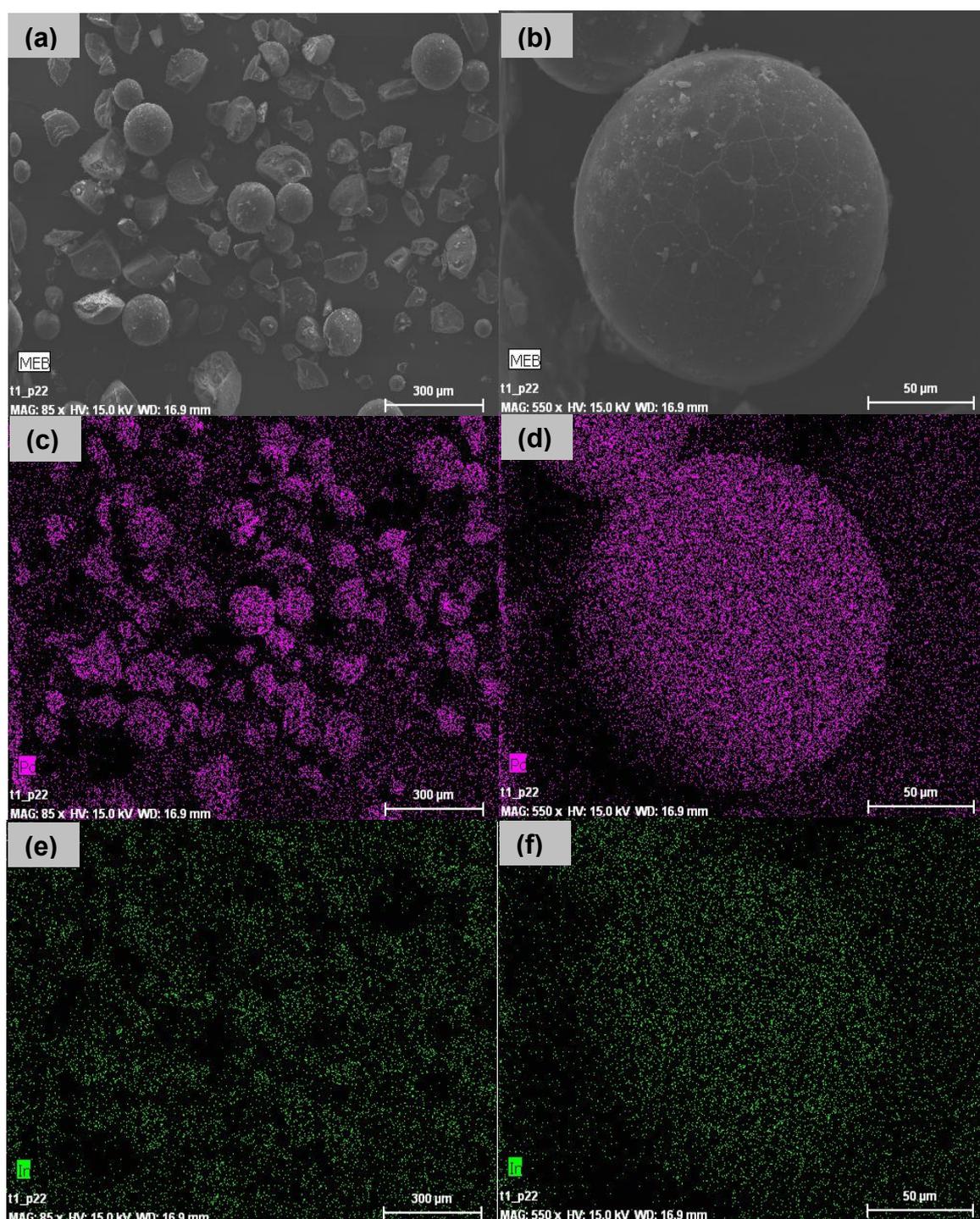


Figura 36. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas. (a) e (b) imagens obtidas com elétrons secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do índio. Magnificação de 85x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f).

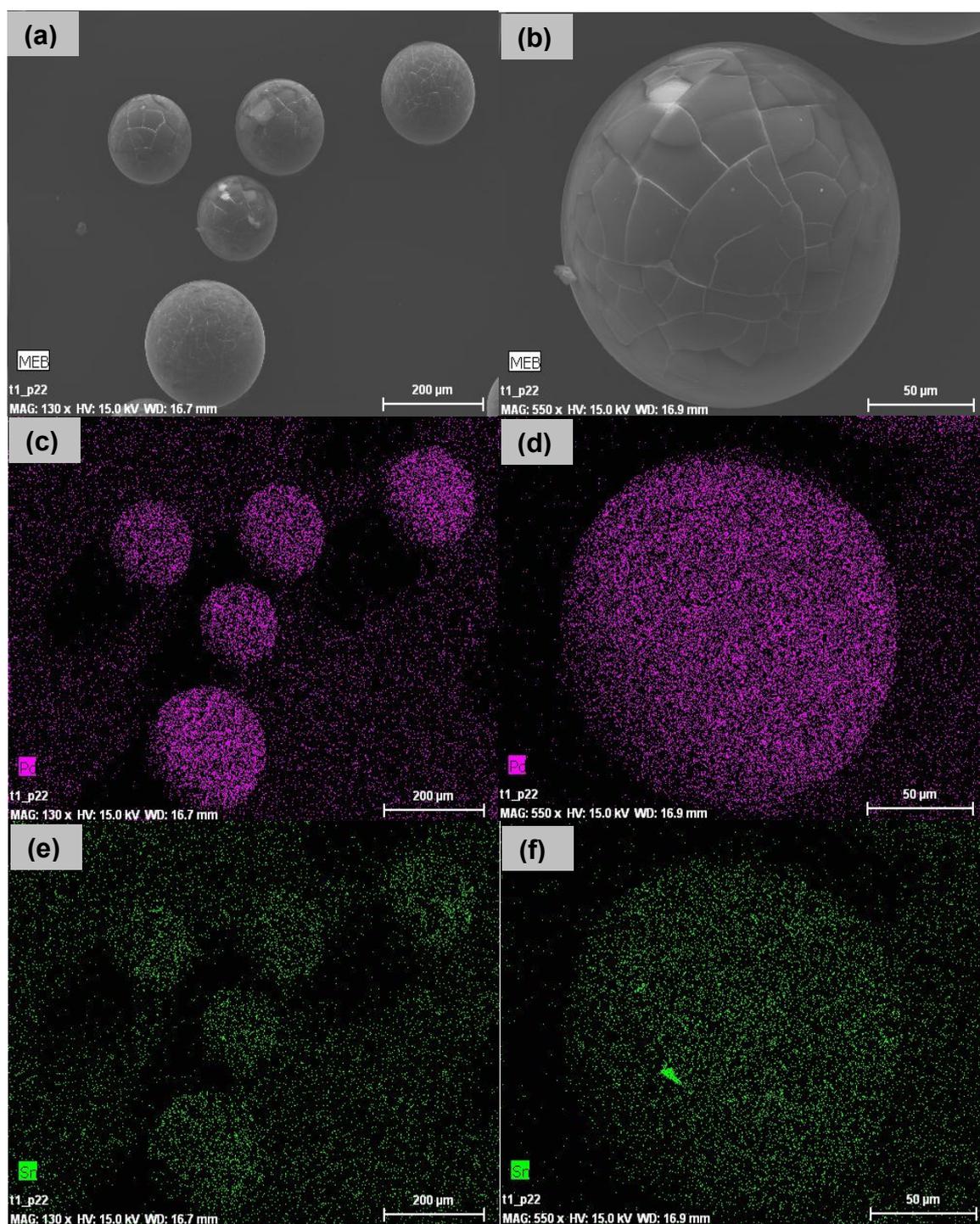


Figura 37. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado, por redução catalítica. (a) e (b) imagens obtidas com elétrons secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do estanho. Magnificação de 130x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f).

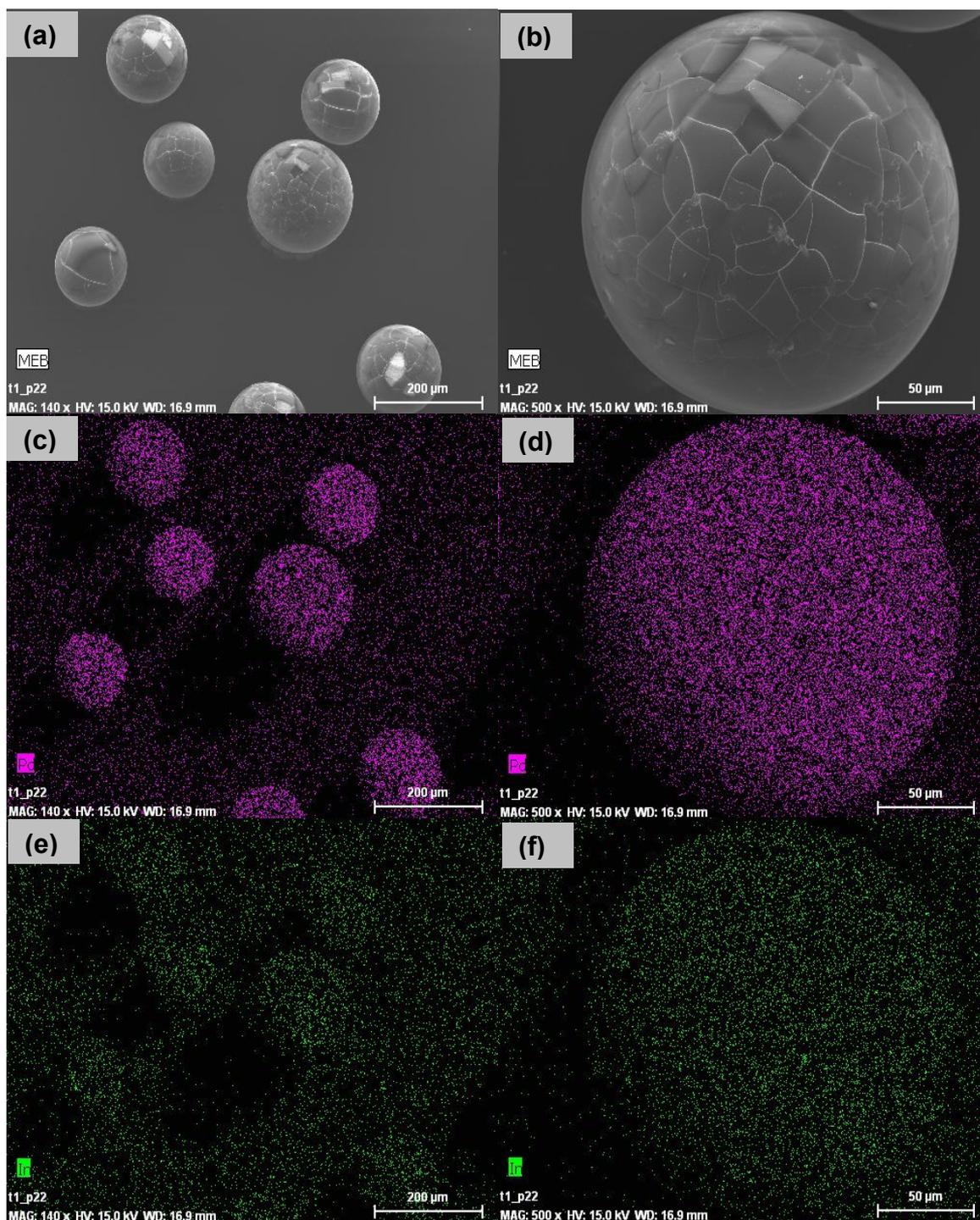


Figura 38. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por redução catalítica. (a) e (b) imagens obtidas com elétrons secundários, (c) e (d) mapeamento do paládio e (e) e (f) mapeamento do índio. Magnificação de 140x: (a), (c) e (e); magnificação de 550x: (b), (d) e (f).

Pode-se observar que nem todas as esferas dos catalisadores foram preservadas, sendo que os catalisadores preparados por impregnação sucessiva apresentaram uma superfície mais lisa que aqueles obtidos por redução catalítica (Figuras 35b e 36b). Essas últimas apresentaram fissuras formando blocos separados na superfície do catalisador (Figuras 37b e 38b). Esse desgaste na superfície do catalisador pode ter ocorrido durante o tratamento de redução; as Figuras 37b, e 38b ilustram melhor esse efeito. As análises do mapeamento dos metais (paládio, estanho e índio) (Figuras 35 a 38) mostraram que os metais, de uma forma geral, estão bem distribuídos sobre a superfície do suporte. As amostras preparadas com estanho, seja por impregnação sucessiva ou redução catalítica, apresentam pontos de aglomeração de metal (Figuras 35f e 37f); as amostras preparadas por redução catalítica formaram menos pontos de aglomeração que as amostras preparadas por impregnação sucessiva. Não foram observadas aglomerações do paládio.

Nas Figuras 39 a 42, são ilustradas as micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores bimetálicos dos locais onde foram realizados as análises elementares. As Figuras 39 e 40 correspondem às amostras preparadas por impregnações sucessivas enquanto que as Figuras 41 e 42 aos sólidos obtidos por redução catalítica. Os resultados das análises elementares são mostrados nas Tabelas 10 a 13.

Em todas as amostras analisadas por EDS (Tabelas 10 a 13), pode-se observar quantidades considerável de enxofre, oxigênio e carbono; os dois primeiros estão associados aos grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-$ ) e o último à matriz polimérica. Os átomos de cloro são oriundos do cloreto de paládio utilizado na preparação dos catalisadores bimetálicos; pode-se observar que os teores variam de 0,001 a 1,15 %, sendo que, boa parte deste cloro foi eliminada durante a redução com hidrogênio.

As razões paládio:segundo metal obtidas por EDS (Tabelas 10 a 13) foram distintas dos valores obtidos por ICP/OES (Tabela 7), indicando que a distribuição das partículas metálicas é heterogênea. O catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas (Tabela 11), foi o único que apresentou um teor de paládio mais próximo do encontrado

por ICP/OES (5 %), indicando ser o sólido mais homogêneo, em termos de distribuição desse metal. Por outro lado, a amostra 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparada por redução catalítica, apresentou uma região com aglomeração de paládio. No entanto, a maioria dos regiões analisadas apresentou um teor de paládio inferior ao valor esperado. Os catalisadores com estanho, independentemente do método de preparação, apresentaram regiões com teores de estanho superiores àquele determinado por ICP/OES (Tabelas 10 e 12); os aglomerados observados na amostra preparada por impregnações sucessivas (Tabela 10) foram maiores que na amostra preparada por redução catalítica (Tabela 12). Nas amostras preparadas com índio, não foram observadas regiões com teores superiores àqueles obtidos por ICP/OES.

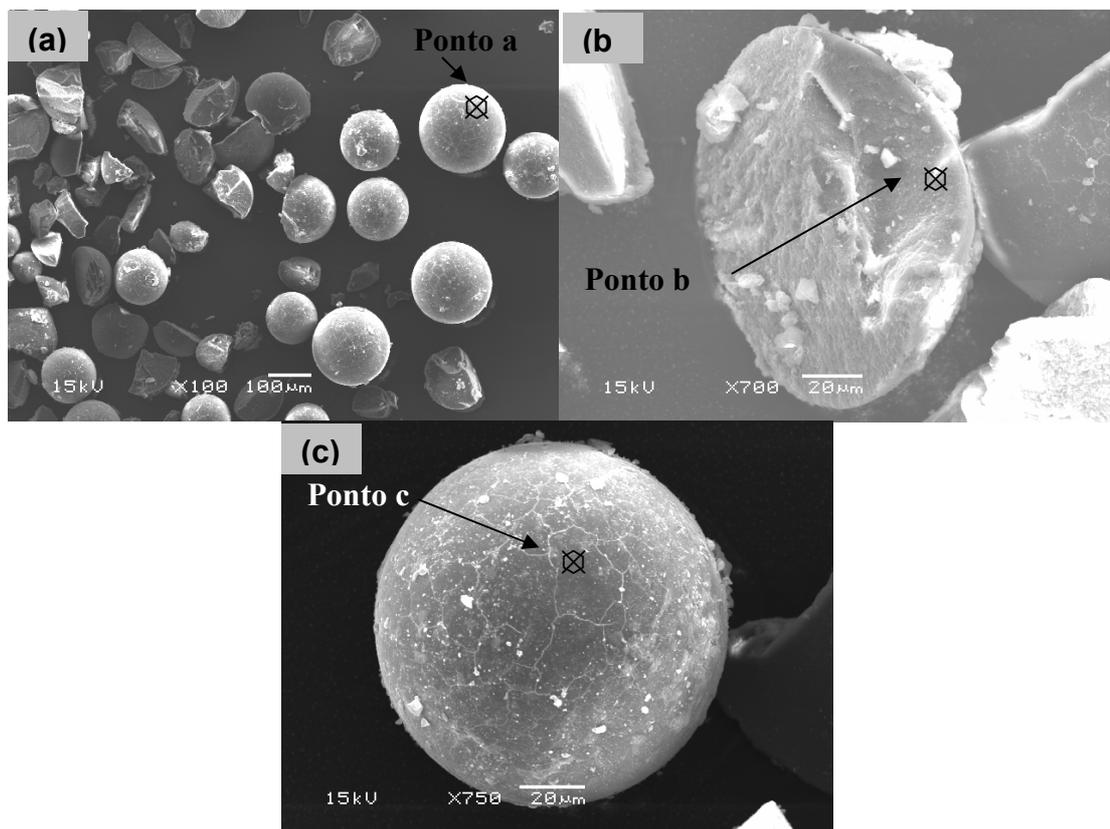


Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 100x (a); magnificação de 700x (b) e de 750x (c).

Tabela 10. Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB preparado por impregnações sucessivas.

Elementos	% (massa)		
	Ponto a	Ponto b	Ponto c
Enxofre	6,10	6,23	6,95
Cloro	0,34	0,72	0,87
Carbono	79,51	56,90	78,40
Oxigênio	10,92	25,57	9,98
Paládio	2,41	4,08	3,65
Estanho	0,71	6,50	0,13

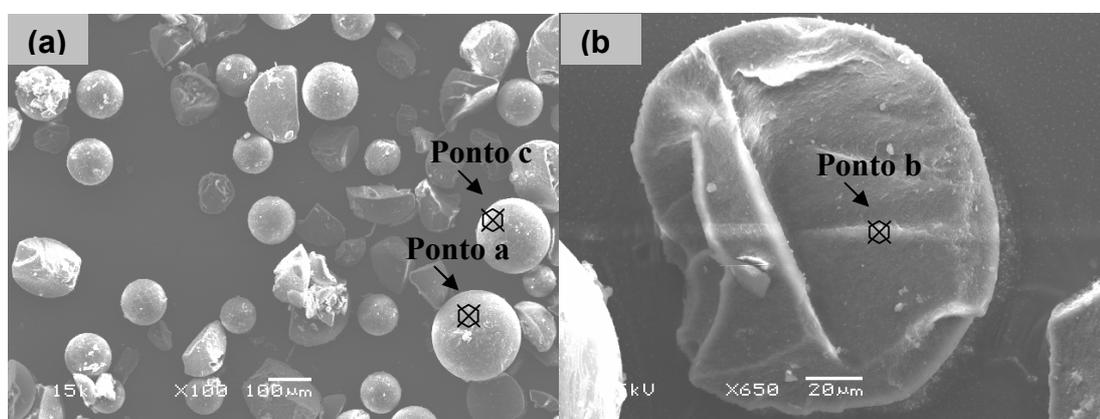


Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por impregnações sucessivas, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 100x (a); magnificação de 650x (b).

Tabela 11. Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB preparado por impregnações sucessivas.

Elementos	% (massa)		
	Ponto a	Ponto b	Ponto c
Enxofre	7,87	5,29	6,22
Cloro	1,03	0,69	1,15
Carbono	73,74	69,09	74,00
Oxigênio	11,96	20,22	13,59
Paládio	5,09	4,60	4,88
Índio	0,32	0,12	0,17

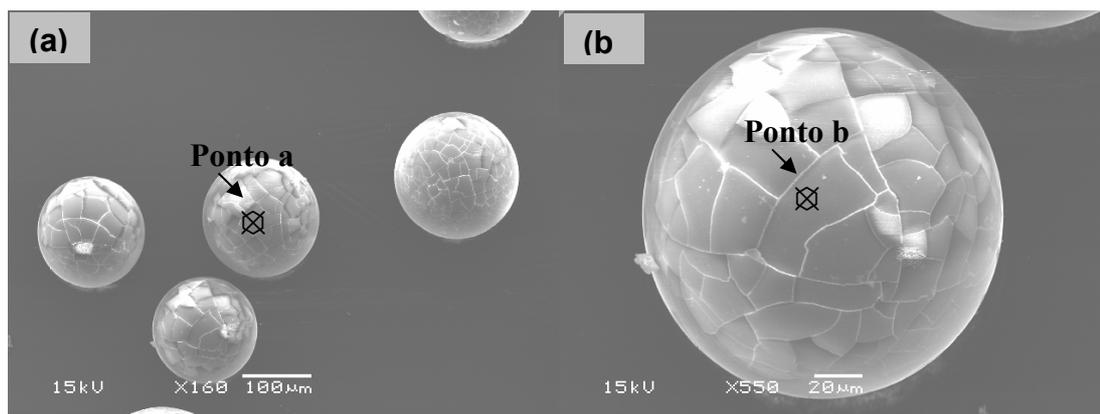


Figura 41. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, preparado por redução catalítica, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 160x (a); magnificação de 550x (b).

Tabela 12. Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB preparado por redução catalítica.

Elementos	% (massa)	
	Ponto a	Ponto b
Enxofre	6,19	10,53
Cloro	0,43	0,98
Carbono	67,68	64,09
Oxigênio	22,13	18,81
Paládio	3,55	5,66
Estanho	0,44	0,91

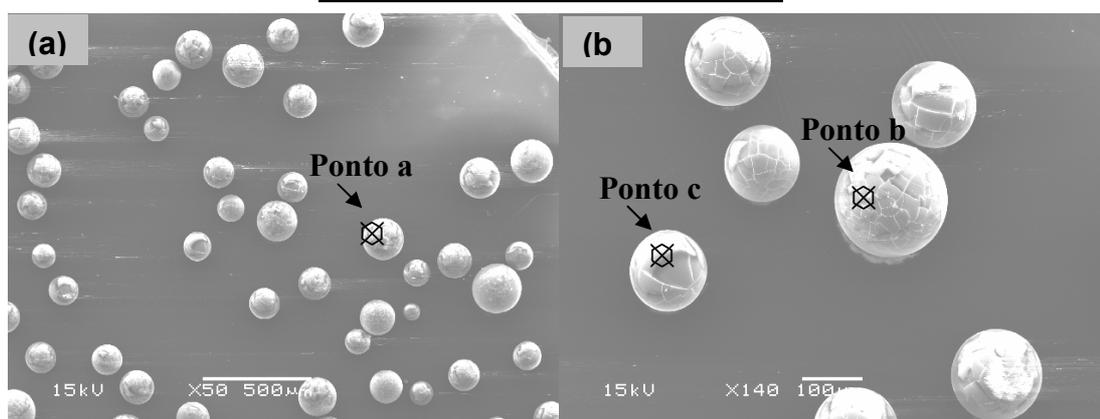


Figura 42. Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por redução catalítica, mostrando os locais onde foram realizadas as análises elementares. Magnificação de 50x (a); magnificação de 140x (b).

Tabela 13. Resultados de análise elementar, realizada por EDS, do catalisador 5%Pd0,5%In/Sty-DVB preparado por redução catalítica.

Elementos	% (massa)		
	Ponto a	Ponto b	Ponto c
Enxofre	6,51	7,35	7,07
Cloro	0,001	0,001	0,001
Carbono	89,64	88,53	88,82
Paládio	3,70	3,92	3,94
Índio	0,08	0,11	0,11

## 4.4 REDUÇÃO CATALÍTICA DAS ESPÉCIES NITRATO EM ÁGUA

### 4.4.1 Atividade catalítica do suporte

O suporte copolímero estireno-divinilbenzeno não é capaz de reduzir as espécies nitrito, tampouco as espécies nitrato, como mostra a Figura 43. Isto se deve ao fato da resina não ter a capacidade de se oxidar promovendo, assim, a redução das espécies nitrato em solução. Desta forma, a concentração das espécies nitrato permanece constante, ao longo do tempo de reação, como mostra a Figura 43. O mesmo resultado foi observado no experimento de adsorção das espécies nitrato na resina. A resina possibilita apenas a troca de cátions. Desta forma, a adição da resina em uma solução com ânions (espécies nitrito ou nitrato) não vai resultar na diminuição da concentração destas espécies. O único efeito observado foi a diminuição do pH da solução de nitrato de potássio. Essa solução apresenta o pH da água deionizada ( $\approx 5$ ) e após a adição de 0,064 g da resina, esse valor diminui para cerca de 3. Isto significa que a resina adsorve os íons potássio da solução e libera cátions hidrogênio para a solução, levando à diminuição do pH. Desta forma, o suporte não exerce nenhum efeito na redução das espécies nitrato em água, seja por redução catalítica ou por adsorção.

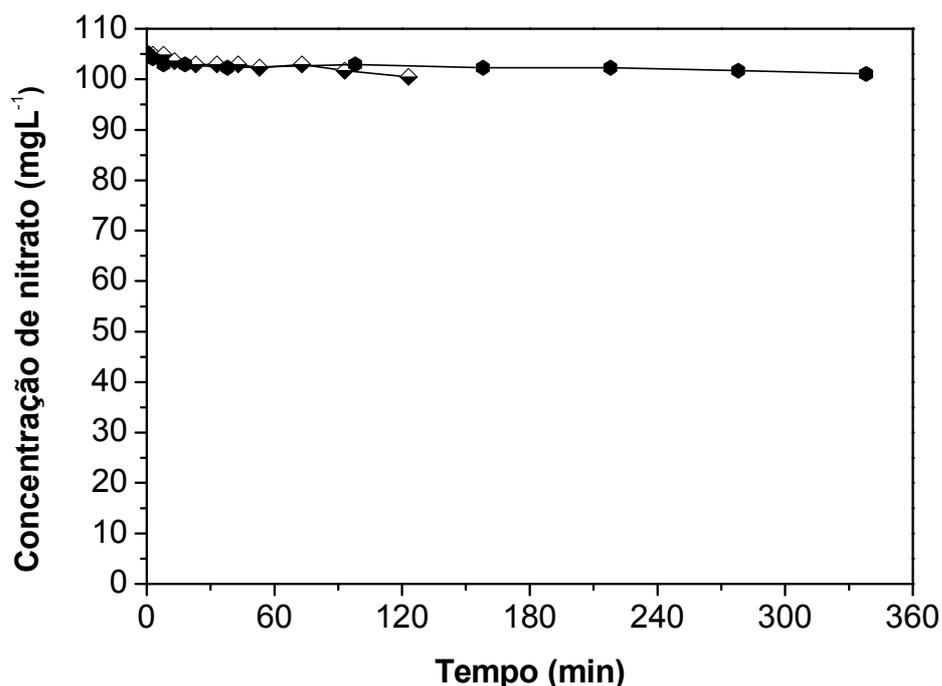


Figura 43. Concentração das espécies nitrato em função do tempo: de adsorção (◆) e de redução catalítica das espécies nitrato (●).

#### 4.4.2 Atividade do catalisador monometálico de paládio

O catalisador monometálico, da mesma forma que o suporte, não apresentou atividade na redução catalítica das espécies nitrato em água ou mesmo adsorção destas espécies, como mostra a Figura 44. No entanto, pode-se observar que o tempo de 90 min é suficiente para reduzir todas as espécies nitrito ( $70 \text{ mgL}^{-1}$ ), presentes na solução. A redução da concentração dessas espécies está relacionada apenas à atividade catalítica, pois o suporte não adsorve ânions. Como o catalisador monometálico apresenta apenas sítios de paládio metálico, conclui-se que ele é ativo apenas na redução das espécies nitrito. Além disso, não houve formação de espécies amônio durante a reação. Portanto, a seletividade a nitrogênio gasoso é de 100 %.

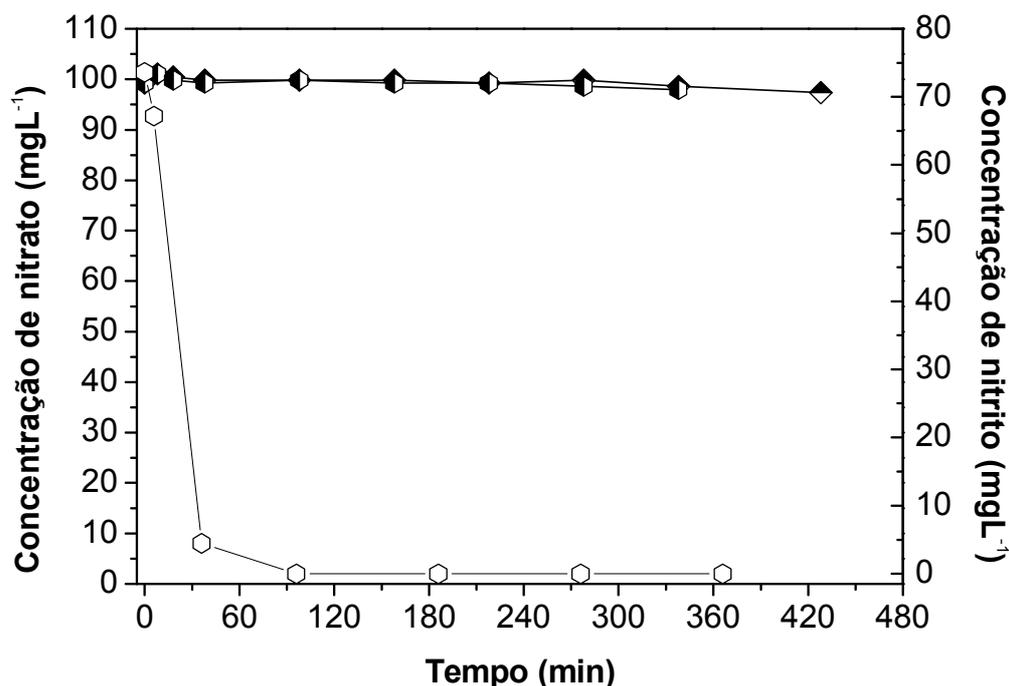


Figura 44. Concentração das espécies aniônicas em função do tempo: de adsorção de nitrato (◆), de redução catalítica das espécies nitrato (◐) e de redução catalítica das espécies nitrito (◑).

#### 4.4.3 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho

A maioria dos catalisadores bimetálicos, preparados com estanho (Pd-Sn/Sty-DVB), não reduziu toda a quantidade de espécies nitrato da solução, mesmo após longos tempos de reação (2300 min  $\approx$  38 h). O aumento da quantidade do segundo metal, o uso de dióxido de carbono e os diferentes métodos de preparação contribuíram para aumentar a conversão, mas apenas o catalisador com 4 % de estanho conduziu à total redução das espécies nitrato. Desta forma, o desempenho desses catalisadores foi comparado a uma conversão de 75 %, tendo em vista que, este valor foi comum a todos eles.

Ao final da reação, foi adicionada uma solução de cloreto de potássio ( $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ ), a fim de provocar a dessorção de espécies amônio que poderiam estar nos catalisadores (metodologia, item 3.7.2). Com nenhum catalisador foi observada alteração na concentração das espécies amônio,

antes ou após a adição do cloreto de potássio, indicando que não houve adsorção dessas espécies pelo catalisador.

#### **4.4.3.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato**

Com os catalisadores preparados por impregnações sucessivas, observou-se que à medida que se aumentou a quantidade do estanho, houve uma diminuição mais acentuada da concentração das espécies nitrato (Figura 45). Esse fato pode ser associado ao aumento da quantidade de sítios bimetálicos responsáveis pela redução das espécies nitrato. Na Figura 45, pode-se observar que o catalisador 5%Pd4%Sn/Sty-DVB foi o único que alcançou a 100 % de conversão, nessas condições (aos 1266 min  $\approx$  21 h). Isto pode ser explicado considerando que, nas impregnações sucessivas, o segundo metal é distribuído uniformemente na superfície tanto do suporte quanto do paládio e, assim, nem todos os átomos de estanho formam sítios catalíticos. À medida que se adicionou maiores quantidades do segundo metal, mais sítios bimetálicos foram sendo formados. Dessa forma, nos primeiros minutos da reação observou-se uma redução rápida, a partir da qual a reação ficou mais lenta. Essa diminuição da atividade coincide com o aumento da concentração das espécies amônio, como mostra a Figura 46. É conhecido (PRÜSSE *et. al.*, 2000; e LECLoux, 1999 e MAIA *et. al.*, 2007), no caso dos catalisadores bimetálicos, que a atividade diminui e a seletividade a espécies amônio aumenta, à medida que o pH da solução aumenta. Neste trabalho, independente do catalisador, o pH no início da reação foi de aproximadamente 3 e ao longo da reação, esse valor aumentou. Com os catalisadores contendo estanho e preparados por impregnações sucessivas, o pH final foi de quase 9 (Tabela 14). Este aumento do pH explica a perda da atividade e o aumento da produção de espécies amônio, ao longo da reação.

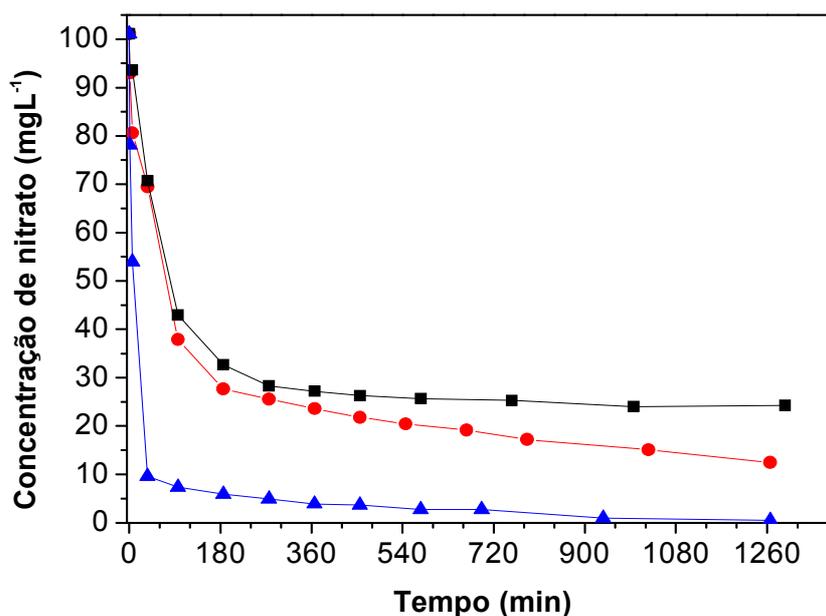


Figura 45. Curvas da concentração de nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas.

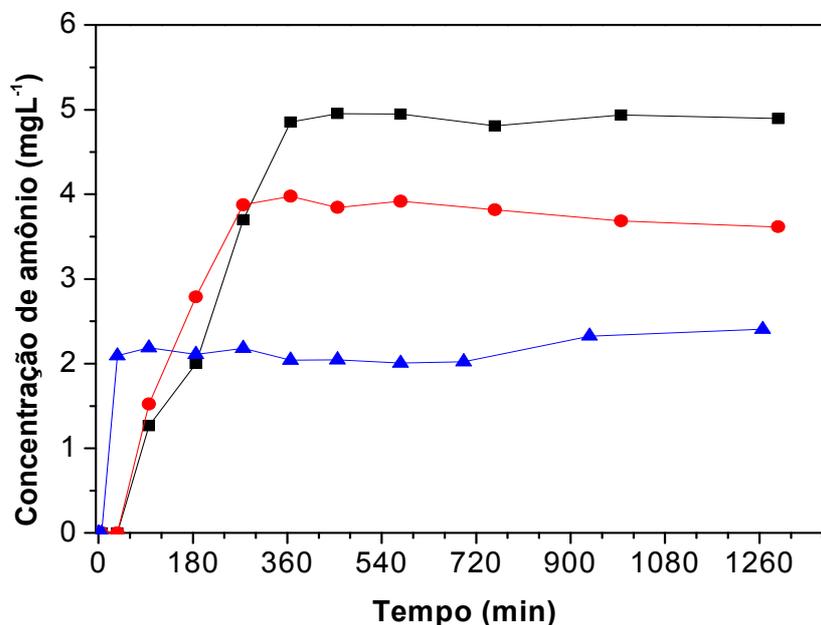


Figura 46. Curvas da concentração de amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas.

Tabela 14. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por impregnações sucessivas (75 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Atividade (μmol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	0,5	0,4	19,5	4,3	22,5	80	8,35
5%Pd2%Sn	0	0	13,0	2,7	52,1	87	8,97
5%Pd4%Sn	2,0	1,1	7,0	1,5	739,5	91	8,39

Não somente a atividade aumentou com o teor de estanho, mas também a seletividade a nitrogênio gasoso. Por outro lado, a produção de íons amônio foi favorecida, em baixas concentrações de estanho (Figura 46). Sugere-se o efeito de sensibilidade estrutural (Figura 47) para explicar esse resultado (YOSHINAGA *et. al.*, 2002). De acordo com esse efeito, as arestas dos cristais de paládio são mais ativas a uma rápida hidrogenação das espécies nitrito produzindo íons amônio, enquanto nos planos a redução é mais lenta para produzir nitrogênio gasoso. O segundo metal, ao ser adicionado, tende a se depositar preferencialmente nas arestas dos cristais de paládio, provocando a diminuição da formação de espécies amônio, durante a reação.

Por outro lado, o aumento da quantidade de nitrito está associado à diminuição da quantidade de sítios monometálicos com o aumento do teor de estanho, como mostra a Tabela 14. Ao final de 1296 min (≈ 21 h) os catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB e 5%Pd2%Sn/Sty-DVB atingiram 75,9 e 77,4 % de conversão (Tabela 14). Mesmo o catalisador com 4 % de estanho, com menos sítios bimetálicos que os demais, não produziu uma grande quantidade de espécies nitrito ao longo da reação (Figura 48). Como ele reduz as espécies nitrato mais rapidamente que nos outros catalisadores, os sítios monometálicos ficam imediatamente livres para reagir, fazendo com que a concentração destas espécies comece a diminuir aos 300 min de reação.

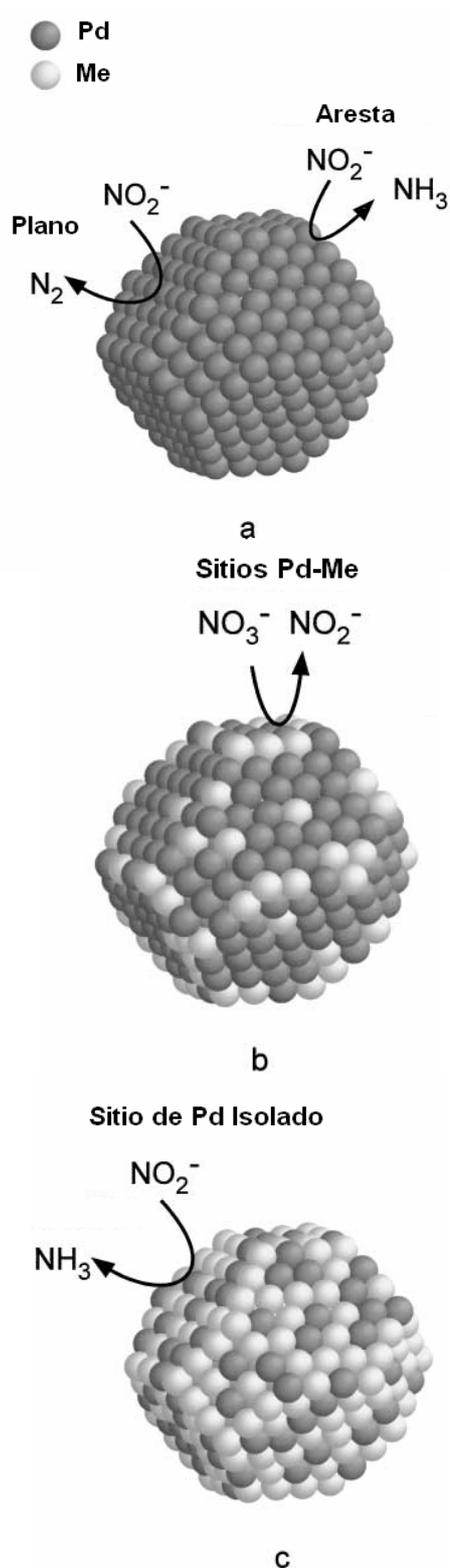


Figura 47. Modelo proposto para as partículas de Pd e Pd-Cu: (a) 5 % Pd, (b) 5 % Pd-0,5 % Me, (c) 5 % Pd-X % Me,  $X > 0,5$  % (YOSHINAGA *et. al.*, 2002).

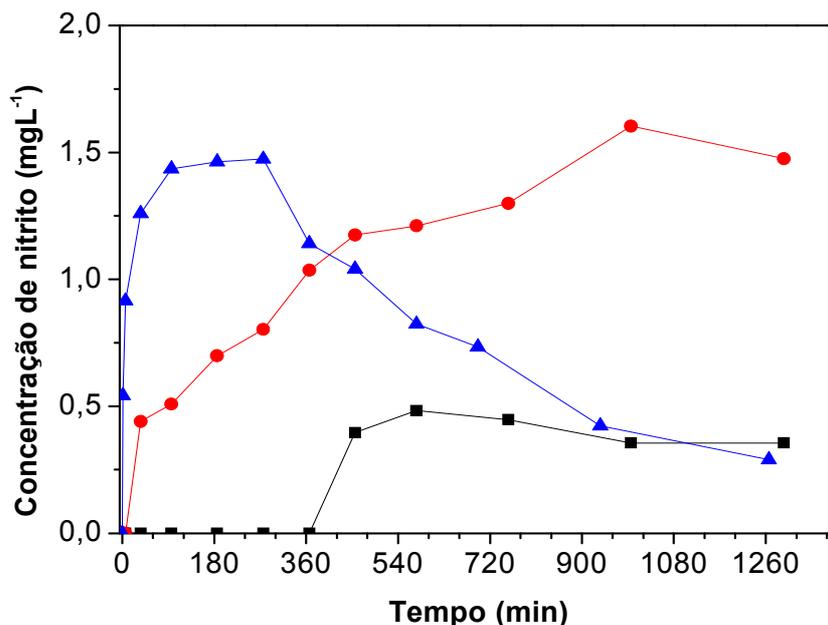


Figura 48. Curvas da concentração de nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas.

#### 4.4.3.1.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono

Quando esses catalisadores foram avaliados na redução catalítica em presença de dióxido de carbono ( $50 \text{ mLmin}^{-1}$ ), nas mesmas condições empregadas anteriormente (hidrogênio  $200 \text{ mLmin}^{-1}$ ), eles apresentaram conversões mais elevadas que aquelas observadas na reação conduzida em presença de hidrogênio, como mostra a Figura 49. Nestas condições, os catalisadores também foram se tornando mais ativos, à medida que se aumentou a quantidade de estanho (Tabela 15), devido ao aumento de sítios bimetálicos. Este aumento favorece a diminuição dos sítios monometálicos e, conseqüentemente, a produção de espécies nitrito, como mostram a Tabela 15 e a Figura 50. Em presença de dióxido de carbono, a quantidade

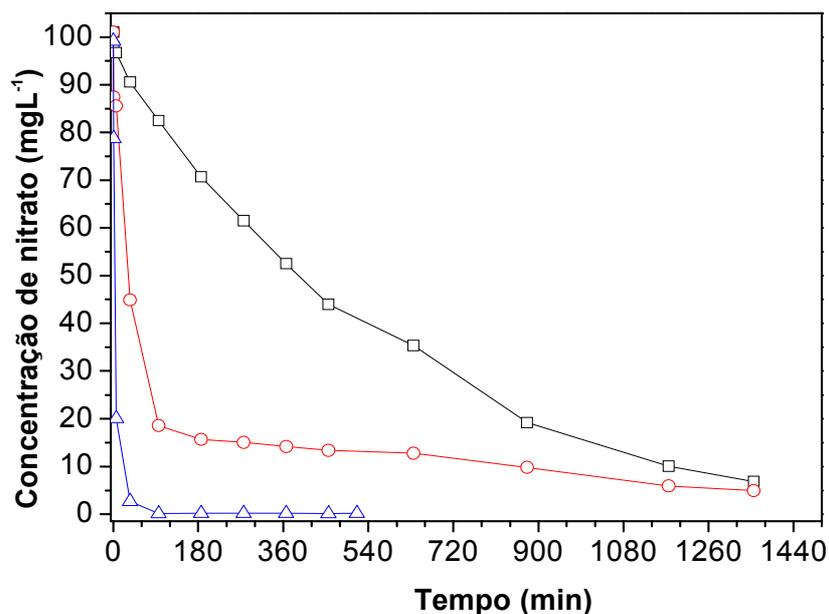


Figura 49. Curvas da concentração de nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas.

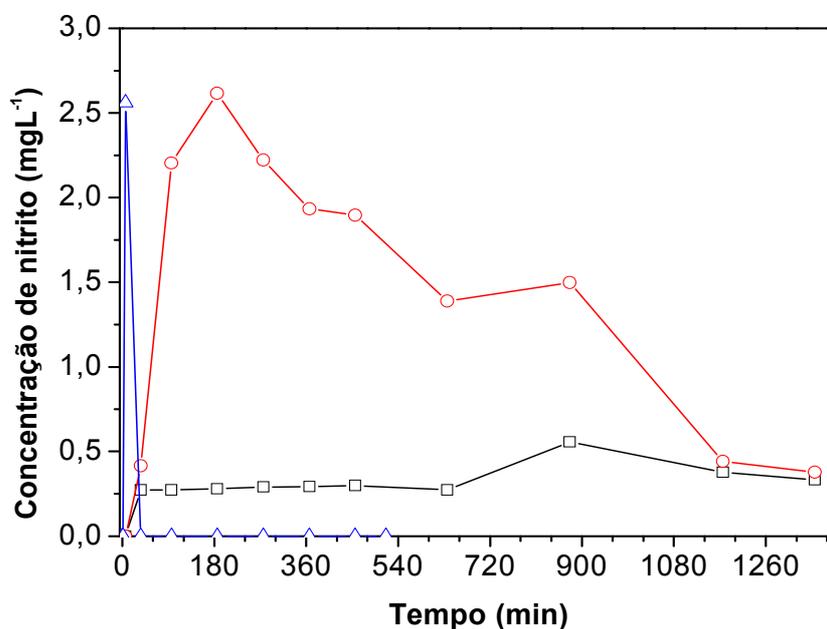


Figura 50. Curvas da concentração de espécies nitrito formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas.

Tabela 15. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por impregnações sucessivas (75 % de conversão) na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.

Amostra	Seletividade a $\text{NO}_2^-$		Seletividade a $\text{NH}_4^+$		Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Seletividade a $\text{N}_2$ (%)	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	2,5	1,3	4,5	0,9	23,6	93	6,2
5%Pd2%Sn	3,3	1,8	4,7	1,0	234,5	92	6,9
5%Pd4%Sn	4,2	2,4	4,8	1,0	3114,6	91	6,2

de íons amônio formado foi menor sobre todos os catalisadores, o que pode ser atribuído ao efeito do tamponamento da solução promovido pelo dióxido de carbono, que pode reagir com as espécies hidroxila produzidas na reação formando espécies bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ . O pH no final da reação foi, em média, duas unidades mais baixo que na reação conduzida apenas com hidrogênio, como mostrado nas Tabelas 14 e 15. A seletividade a nitrogênio gasoso, do catalisador com teor metálico mais baixo, foi mais elevada, devido à menor formação de espécies nitrito (Tabela 15).

Somente o catalisador 5%Pd4%Sn/Sty-DVB conduziu a 100 % de conversão. Esse catalisador conduziu a 75 % de conversão em apenas 6 min e com uma seletividade a íons amônio de 4,8 %. Aos 36 min de reação (98 % de conversão), a seletividade as espécies amônio atingiu 35,2 % (Figura 51) e, assim, permaneceu até o final da reação. Aos 36 min iniciais, da reação, grande parte das espécies nitrato havia sido reduzida, produzindo uma grande quantidade de íons hidroxila. Essa alta concentração gerou um gradiente de pH na superfície do catalisador. Devido à velocidade da reação, e aos limites difusionais, o dióxido de carbono provavelmente não conseguiu se dispersar ou neutralizar todas as espécies hidroxila formadas nos primeiros minutos da reação, levando a uma queda rápida da seletividade a nitrogênio gasoso e ao aumento na concentração das espécies amônio. Acredita-se que as espécies hidroxila formadas na reação possam ser adsorvidas na superfície do catalisador, impedindo a aproximação de íons

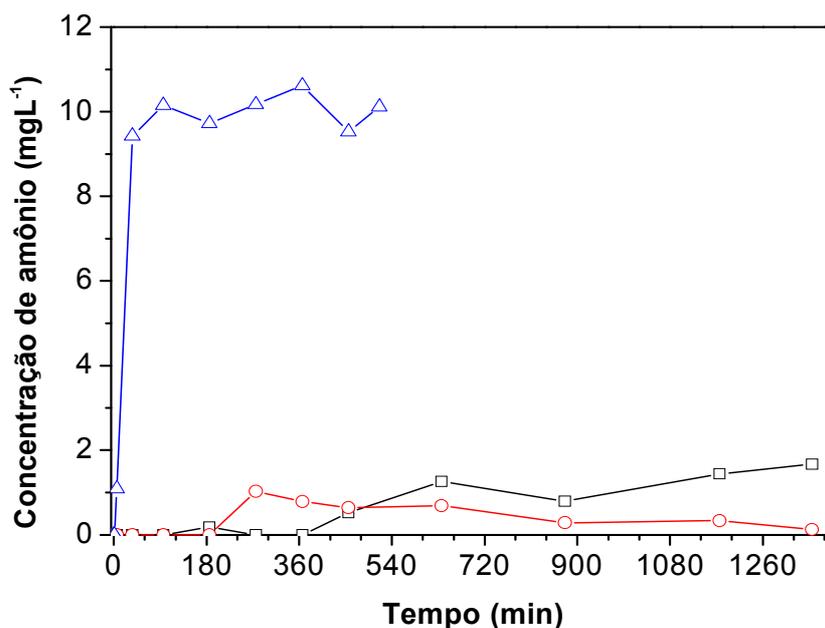


Figura 51. Curvas da concentração de espécies amônio formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas.

nitrato e nitrito ou, até mesmo, impedindo que dois átomos de nitrogênio recém formados na superfície do catalisador se unam formando nitrogênio gasoso, favorecendo assim a formação de íons amônio (LECLOUX, 1999 e PRÜSSE *et. al.*, 2001).

#### 4.4.3.2 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato

A Figura 52 mostra as curvas de concentração de espécies nitrato em função do tempo de reação, sobre os catalisadores preparados por redução catalítica. Nenhum deles conduziu a 100 % de conversão, obtendo-se um máximo de 95 % (Figura 52).

A atividade máxima foi apresentada pelo catalisador com 2 % de estanho, como mostra a Figura 52 e Tabela 16. Este resultado está de acordo com um trabalho anterior, conduzido por Berndt e colaboradores

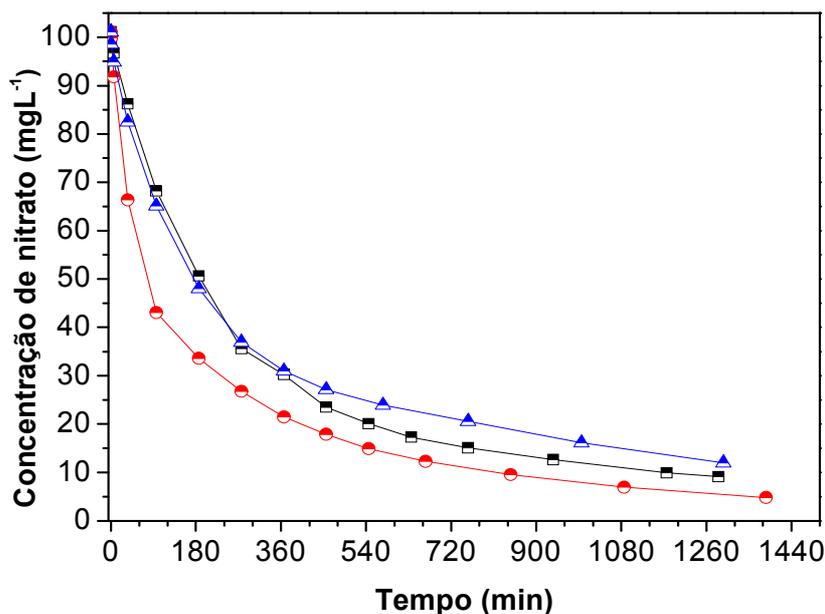


Figura 52. Curvas da concentração de nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica.

Tabela 16. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por redução catalítica (75 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Atividade (μmol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	3,9	2,1	9,1	1,9	9,7	43,9	87
5%Pd2%Sn	10,6	5,9	17,4	3,8	9,2	62,2	72
5%Pd4%Sn	4,3	2,3	6,7	1,5	9,3	35,9	89

(2001). A introdução de estanho no catalisador monometálico favorece, inicialmente, a deposição deste nas arestas dos cristais de paládio o que resulta no aumento da atividade e da seletividade a nitrogênio gasoso. No entanto, há um máximo de atividade, por volta de 2 % de estanho. O aumento da quantidade do segundo metal a partir deste teor favorece a diminuição da atividade e da seletividade a nitrogênio gasoso. Como o aumento do teor de estanho permite a sua deposição sobre os planos dos

cristais de paládio, acredita-se que isto leva a dissolução dos sítios monometálicos, dificultando a interação dos átomos de nitrogênio recém formados na superfície do catalisador de se unirem formando nitrogênio gasoso, Figura 47 (BERNDT *et. al.*, 2001).

Segundo o trabalho de Berndt e colaboradores (2001), o catalisador mais ativo deveria ser o menos seletivo a espécies amônio e nitrito. Entretanto, este comportamento não foi observado em 75 % de conversão (Tabela 16). No entanto, ao final da reação observou-se que o catalisador mais ativo (5%Pd2%Sn/Sty-DVB) passou a ser menos seletivo a nitrito (Figura 53) e deixou de ser o mais seletivo a amônio (Figura 54). As amostras com 0,5 e 4 % de estanho, ao final da reação, conduziram a uma alta produção de espécies nitrito, enquanto o catalisador com 2 % converteu as espécies formadas durante a reação. Como os primeiros são menos seletivos, a quantidade de espécies amônio continua aumentando, enquanto que, com 2 % de estanho a concentração destas espécies ficou constante, desde 400 min de reação. No final da reação (1286 min), o catalisador com 2

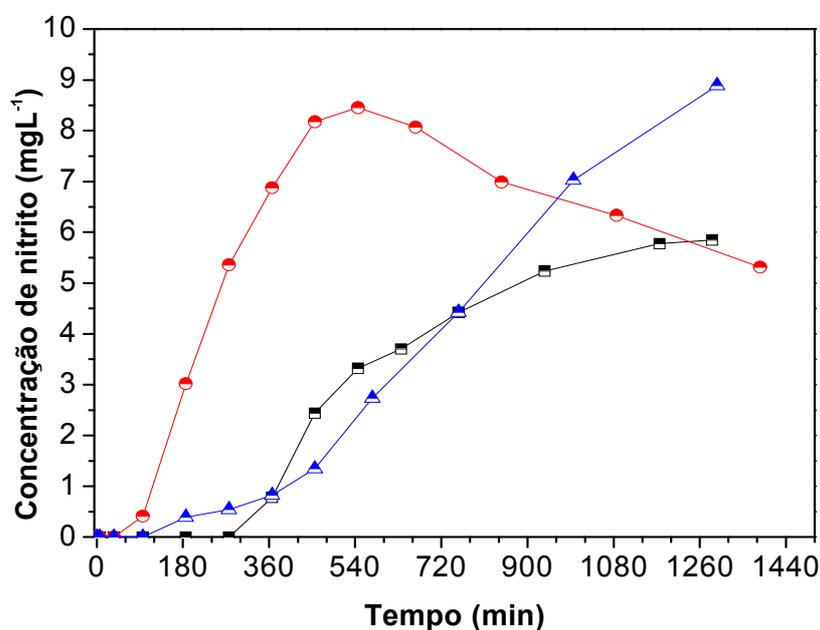


Figura 53. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica.

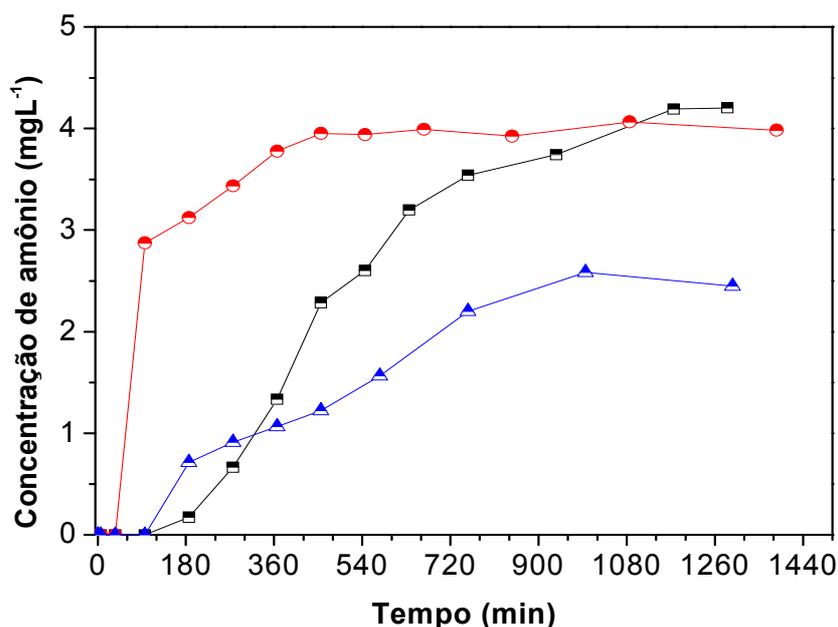


Figura 54. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por redução catalítica.

% de estanho conduziu à conversão mais elevada (95 %), enquanto os demais conduziram a 91 % (5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB) e 88 % (5%Pd4%Sn/Sty-DVB) (Tabela 17).

Tabela 17. Valores de pH final, seletividade e conversão, aos 1286 min de reação, dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica na reação de redução catalítica das espécies nitrato.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	Conversão (%) a 1286 min	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	8,4	5,8	15,6	4,2	76	91	9,7
5%Pd2%Sn	7,6	5,3	14,4	3,9	78	95	9,2
5%Pd4%Sn	13,5	8,9	9,5	2,4	77	88	9,3

#### 4.4.3.2.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo estanho obtido por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono

Quando esses catalisadores foram avaliados na redução de espécies nitrato, em presença de dióxido de carbono, o catalisador com 2 % de estanho continuou sendo o mais ativo que os demais (Figura 55 e Tabela 18). Ele também foi o catalisador com seletividade mais baixa, ao final da reação (Figuras 56 e 57 e Tabela 19). O aumento da concentração das espécies nitrito está relacionada à diminuição dos sítios monometálicos. O catalisador com 2 % de estanho apresentou a mesma atividade que na reação conduzida na ausência de dióxido de carbono (Tabela 18).

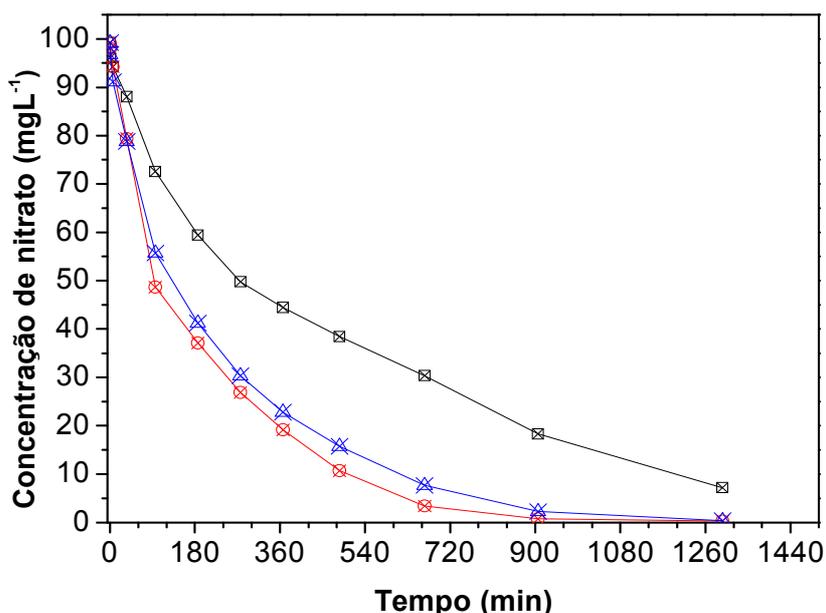


Figura 55. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por redução catalítica.

Tabela 18. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por redução catalítica (75 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.

Amostra	Seletividade a $\text{NO}_2^-$		Seletividade a $\text{NH}_4^+$		Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	Seletividade a $\text{N}_2$ (%)	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	0,6	0,3	50,4	10,9	6,6	24,1	49
5%Pd2%Sn	1,2	0,7	20,8	4,5	6,8	62,3	78
5%Pd4%Sn	1,6	0,9	14,4	3,1	7,8	54,8	84

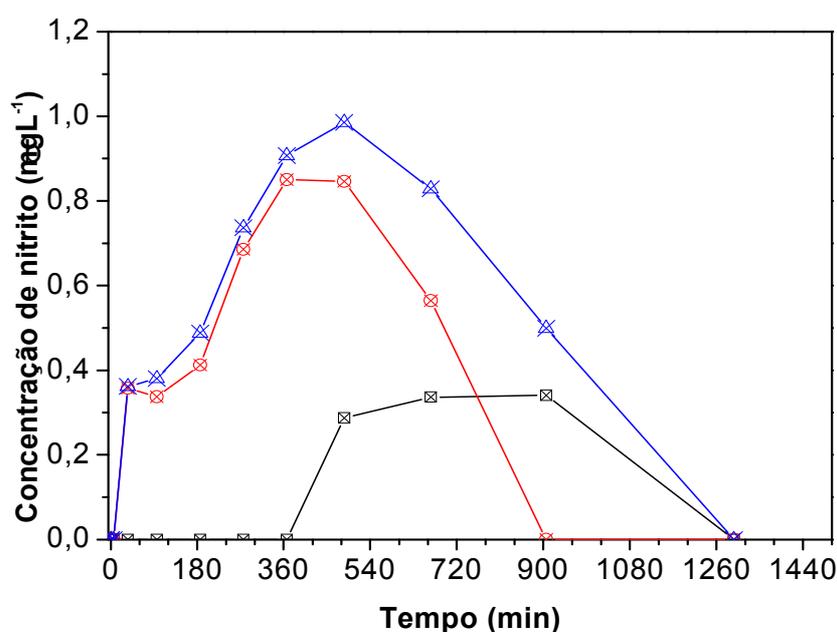


Figura 56. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (— $\square$ —), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (— $\otimes$ —) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (— $\times$ —), preparados por redução catalítica.

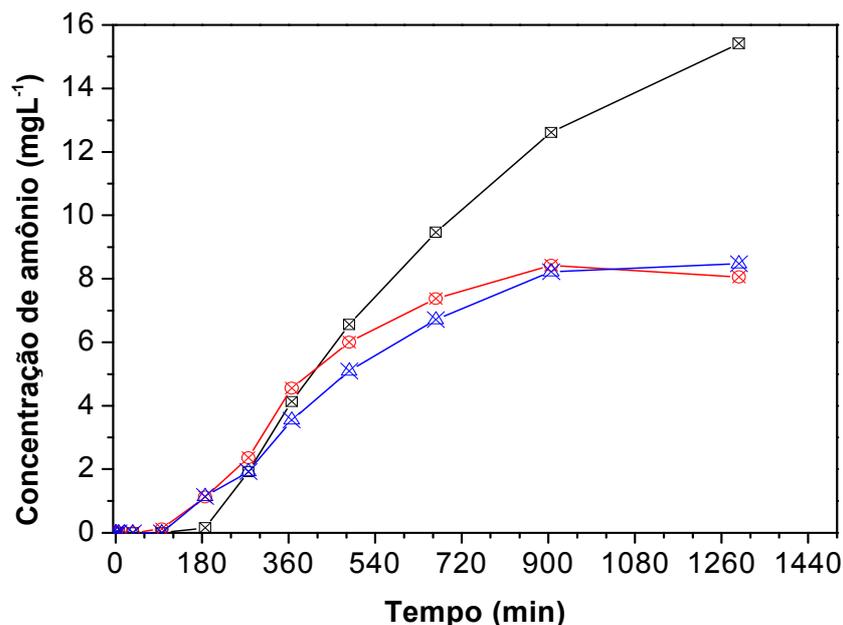


Figura 57. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊠—) e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por redução catalítica.

Tabela 19. Valores de pH final, seletividade e conversão, aos 1286 minutos de reação, dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	Conversão a 1286 min	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%Sn	0	0	58,0	15,4	42	93	6,6
5%Pd2%Sn	0	0	28,0	8,0	72	100	6,8
5%Pd4%Sn	0	0	30,0	8,4	70	100	7,8

Após 1296 min (21 h) de reação, somente os dois catalisadores com carga metálica mais elevada alcançaram 100 % de conversão das espécies nitrato; o catalisador com 2% de estanho foi o que apresentou conversão e seletividade a nitrogênio gasoso mais alta e menor produção de íons amônio (Tabela 19). O pH da solução, ao final da reação, foi de cerca 3 unidades

mais baixo que na reação sem dióxido de carbono. No entanto, o controle do pH não favoreceu a uma menor formação de íons amônio.

#### **4.4.4 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio**

Os catalisadores bimetálicos contendo índio (Pd-In/Sty-DVB) atingiram 100 % de conversão, independente do método de preparação e do uso de dióxido de carbono. Desta forma, os resultados da avaliação desses catalisadores foram comparados quando a conversão das espécies nitrato atingiu 100 %.

Com estes catalisadores, também não foi observado mudança na concentração das espécies amônio ao final da reação, após a adição da solução de cloreto de potássio (conforme descrito na metodologia, item 3.7.2). Estes catalisadores, da mesma forma que aqueles contendo estanho, não adsorveram espécies amônio durante a reação de redução das espécies nitrato.

##### **4.4.4.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato**

A Figura 58 mostra as curvas de concentração das espécies nitrato em função do tempo de reação, em presença dos catalisadores com índio, preparados por impregnações sucessivas. À medida que se aumentou a quantidade do segundo metal nos catalisadores, sua atividade também aumentou. Nota-se que todos os catalisadores conduziram a 100 % de conversão. Os valores de seletividade às espécies nitrito, amônio e nitrogênio gasoso estão mostradas na Tabela 20, enquanto as Figuras 59 e 60 mostram as seletividades às espécies nitrito e amônio. Como esperado, o aumento no teor de índio nos catalisadores aumentou a formação de espécies nitrito, relacionada à diminuição dos sítios monometálicos. As espécies amônio apresentam um comportamento inverso (Figura 60) devido

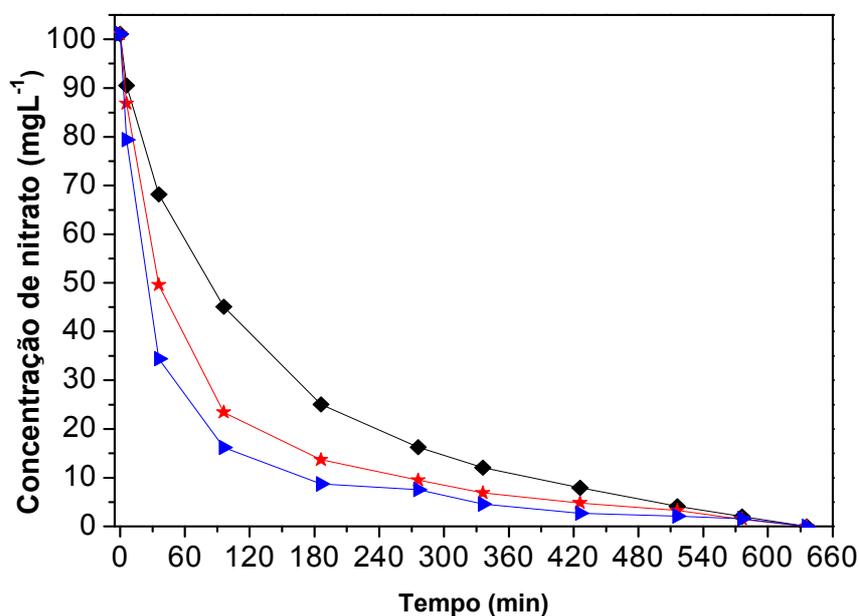


Figura 58. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo de reação da redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas.

Tabela 20. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB, preparados por impregnações sucessivas (100 % de conversão), na reação de redução das espécies nitrato.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	Atividade (μmol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%In	3,1	2,1	33,9	9,5	63	36,8	9,86
5%Pd2%In	19,0	13,7	8,0	2,2	73	38,1	9,31
5%Pd4%In	28,0	20,8	3,0	0,9	69	39,9	8,24

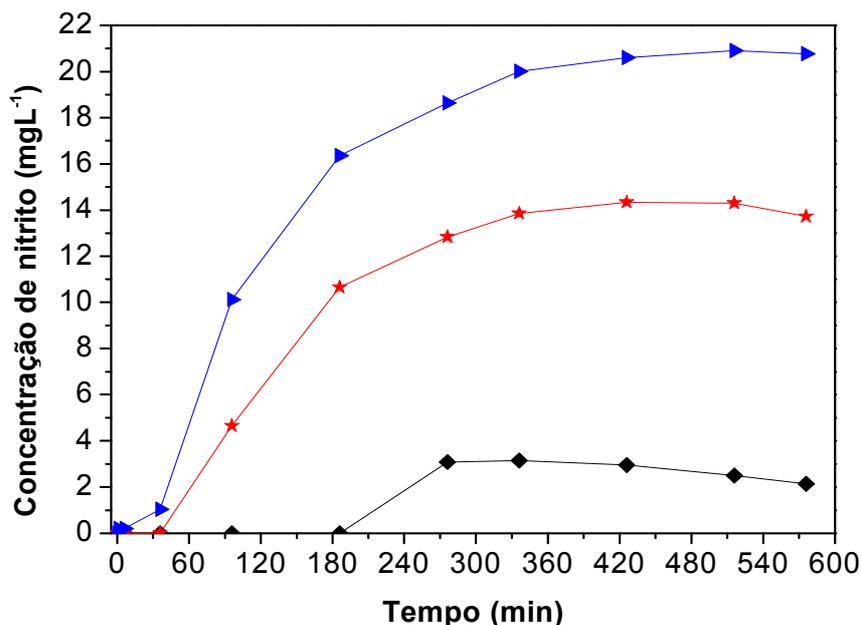


Figura 59. Curvas da concentração de espécies nitrito formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/ Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/ Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/ Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas.

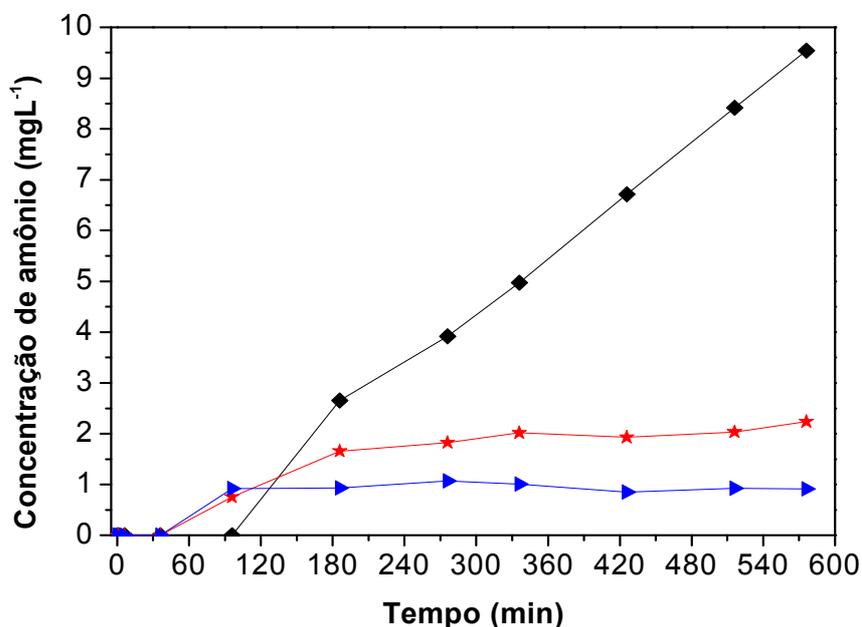


Figura 60. Curvas da concentração de espécies amônio formadas em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/ Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/ Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/ Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas.

aos efeitos de sensibilidade estrutural, conforme discutido no caso dos catalisadores contendo estanho e preparados por impregnações sucessivas.

#### 4.4.4.1.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por impregnações sucessivas na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono

Em presença de dióxido de carbono no meio reacional, os catalisadores apresentaram o mesmo comportamento que na ausência desse gás. Os catalisadores com índio, e preparados por impregnações sucessivas, apresentaram uma elevação na atividade com o aumento no teor metálico (Figura 61 e Tabela 21). Este aumento favorece a formação de espécies nitrito pois diminui-se a quantidade de sítios monometálicos, assim como a formação de espécies amônio, devido ao efeito de sensibilidade estrutural (Figuras 62 e 63).

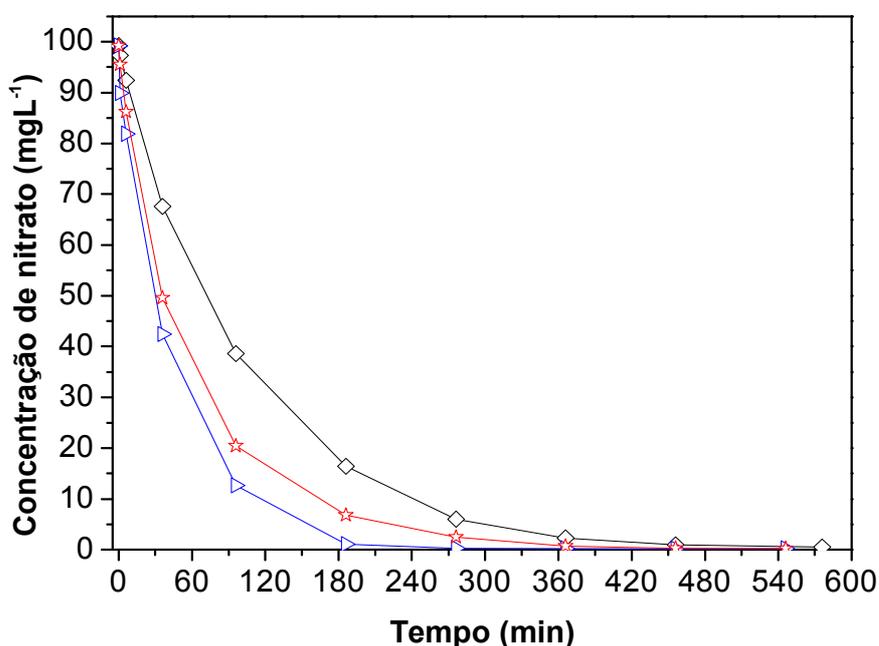


Figura 61. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▷—), preparados por impregnações sucessivas.

Tabela 21. Valores do pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por impregnações sucessivas (100 % de conversão) na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.

Amostra	Seletividade a $\text{NO}_2^-$		Seletividade a $\text{NH}_4^+$		Seletividade a $\text{N}_2$ (%)	Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%In	0	0	50,0	14,2	50	43,0	6,2
5%Pd2%In	0	0	42,0	12,0	58	45,6	6,3
5%Pd4%In	1,0	0,8	34,0	9,8	65	45,6	5,9

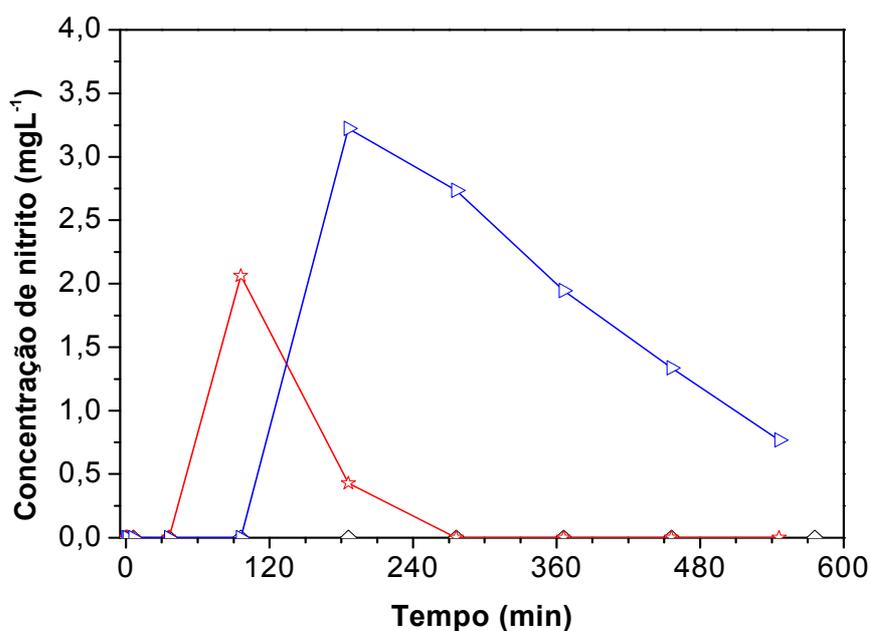


Figura 62. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▷—), preparados por impregnações sucessivas.

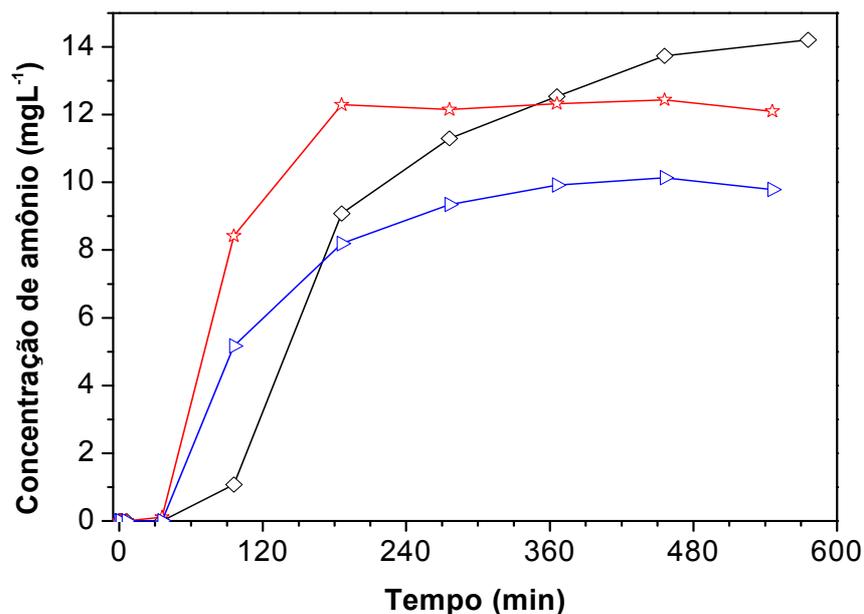


Figura 63. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução catalítica das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—☆—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▷—), preparados por impregnações sucessivas.

#### 4.4.4.2 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato

Os catalisadores contendo índio, preparados por redução catalítica, apresentaram atividade mais baixa e seletividade mais alta a espécies amônio, que aqueles obtidos por impregnações sucessivas. As amostras com 0,5 e 4 % de índio apresentaram atividades similares, e aquele com 2 % de índio foi mais ativo (Figura 64 e Tabela 22). Pode-se considerar que o catalisador com 4 % de índio possui poucos sítios monometálicos o que dificulta a redução das espécies nitrito formadas, como mostra a Figura 65; este catalisador apresenta a concentração mais alta de espécies nitrito. Os catalisadores com 0,5 e 2 % de índio conduziram à baixa formação de espécies nitrito; no entanto, este último apresentou a concentração mais elevada das espécies amônio, em relação ao demais catalisadores.

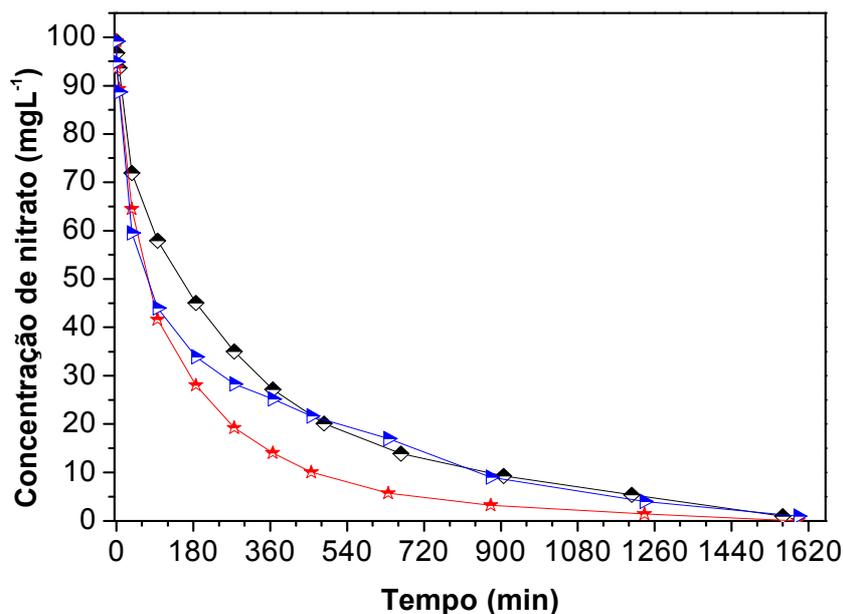


Figura 64. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/ Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/ Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/ Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica.

Tabela 22. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/ Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/ Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/ Sty-DVB preparados por redução catalítica (100 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato.

Amostra	Seletividade a NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		Seletividade a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	Atividade (μmol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%In	2,3	1,5	8,7	2,5	89	18,7	9,5
5%Pd2%In	7,6	5,3	43,4	12,2	49	19,9	9,4
5%Pd4%In*	38,6	26,8	19,4	5,3	42	19,0	9,0

\* Catalisador com apenas 94% de conversão

Dessa forma, sugere-se que a concentração de 0,5 % de índio seja suficiente para cobrir as arestas dos cristais de paládio, contribuindo para uma diminuição da seletividade a amônio. Com o aumento do teor de índio para 2 % não somente as arestas estão ocupadas mas também os planos, o que dificulta a formação de nitrogênio gasoso. (Figuras 65 e 66).

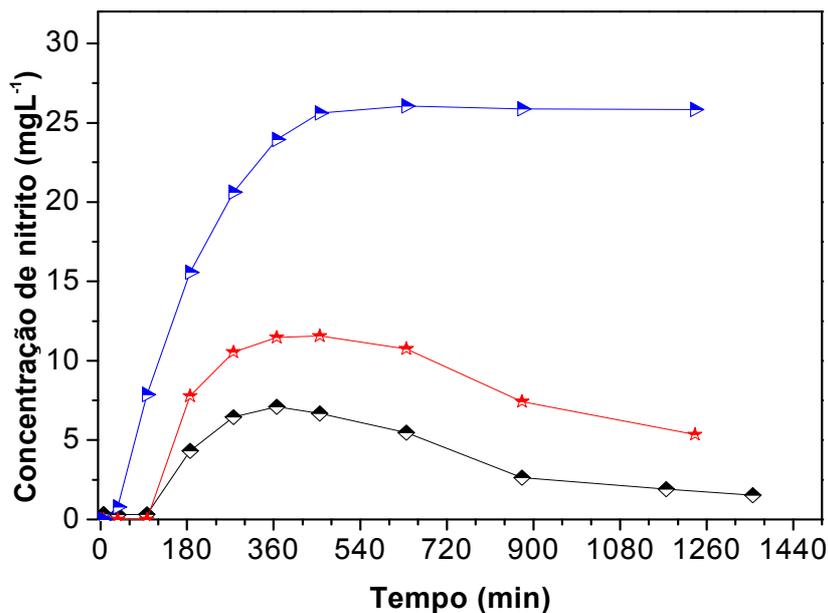


Figura 65. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores %Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica.

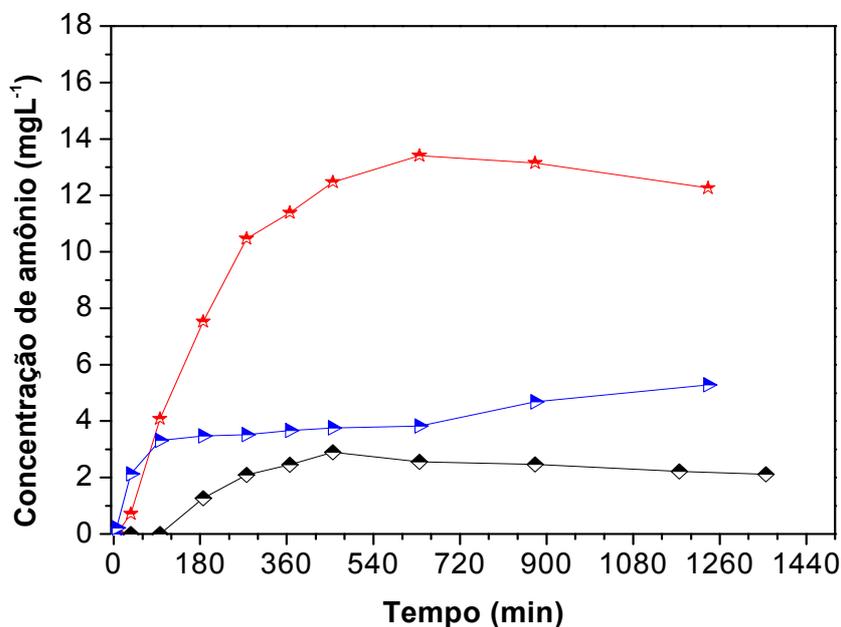


Figura 66. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores %Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por redução catalítica.

#### 4.4.4.2.1 Atividade dos catalisadores bimetálicos contendo índio obtidos por redução catalítica na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono

Em presença do dióxido de carbono, os catalisadores bimetálicos com índio apresentaram um comportamento similar àquele na reação, conduzida na ausência desse gás. O catalisador com 2 % de índio foi o mais ativo, como mostra a Figura 67. O aumento da formação de espécies nitrito, sobre os diferentes catalisadores (Figura 68), foi associado à diminuição da quantidade de sítios monometálicos pelo aumento do teor do segundo metal. Quanto à formação de espécies amônio, os catalisadores apresentaram um comportamento similar entre si, sendo que aquele com 0,5 % de índio formou mais espécies amônio que os demais (Figura 69 e Tabela 23). O pH da reação foi em torno de três unidades menor que na reação conduzida na ausência de dióxido de carbono, mas esta redução no pH não resultou em aumentos na seletividade a nitrogênio gasoso.

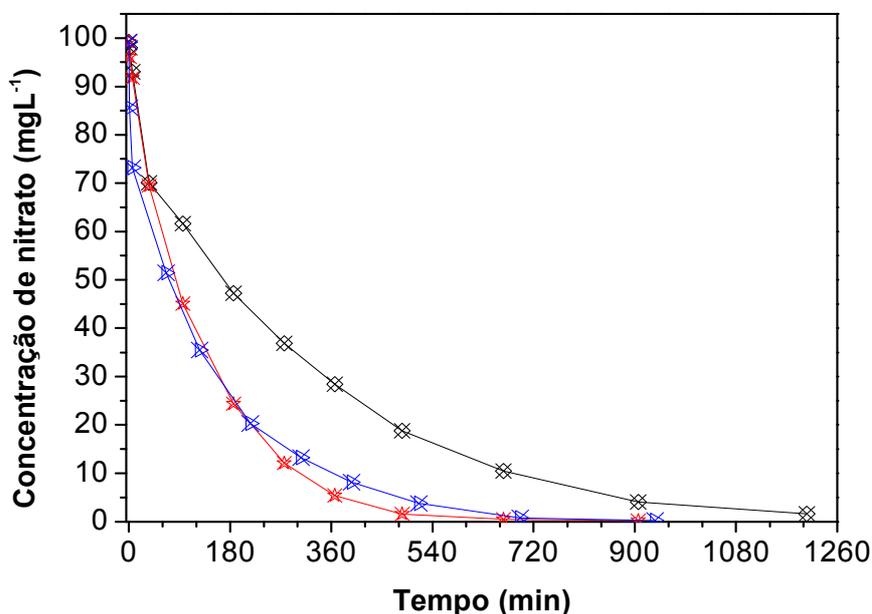


Figura 67. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença de dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—\*—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—X—), preparados por redução catalítica.

Tabela 23. Valores de pH final, seletividade e atividade dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB, 5%Pd2%Sn/Sty-DVB e 5%Pd4%Sn/Sty-DVB preparados por redução catalítica (100 % de conversão), na reação de redução catalítica das espécies nitrato em presença de dióxido de carbono.

Amostra	Seletividade a $\text{NO}_2^-$		Seletividade a $\text{NH}_4^+$		Seletividade a $\text{N}_2$ (%)	Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	pH final
	%	ppm	%	ppm			
5%Pd0,5%In	0	0	56,0	15,8	44	20,3	6,2
5%Pd2%In	0	0	51,0	14,7	49	27,4	5,7
5%Pd4%In	0,6	0,4	47,4	13,4	52	26,6	6,8

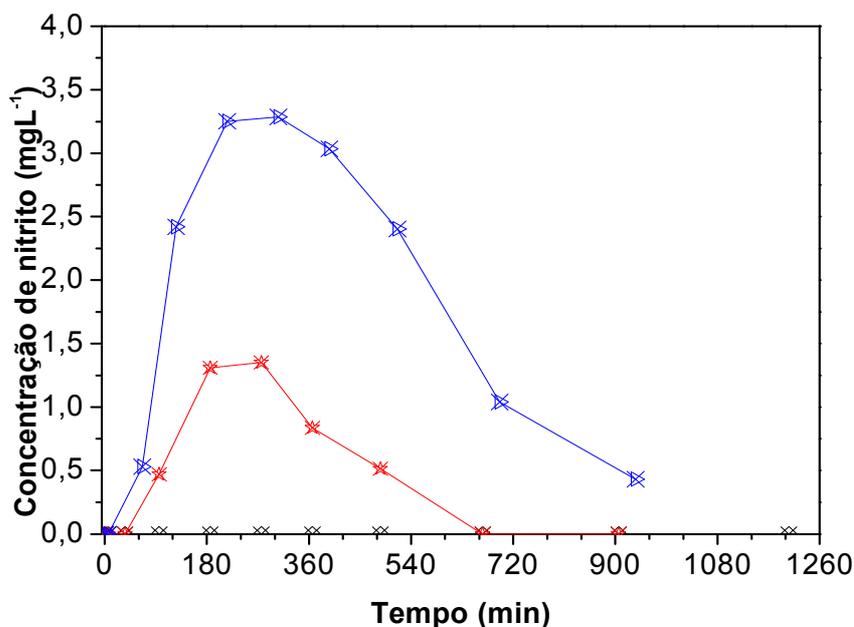


Figura 68. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—x—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—\*—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—x—), preparados por redução catalítica.

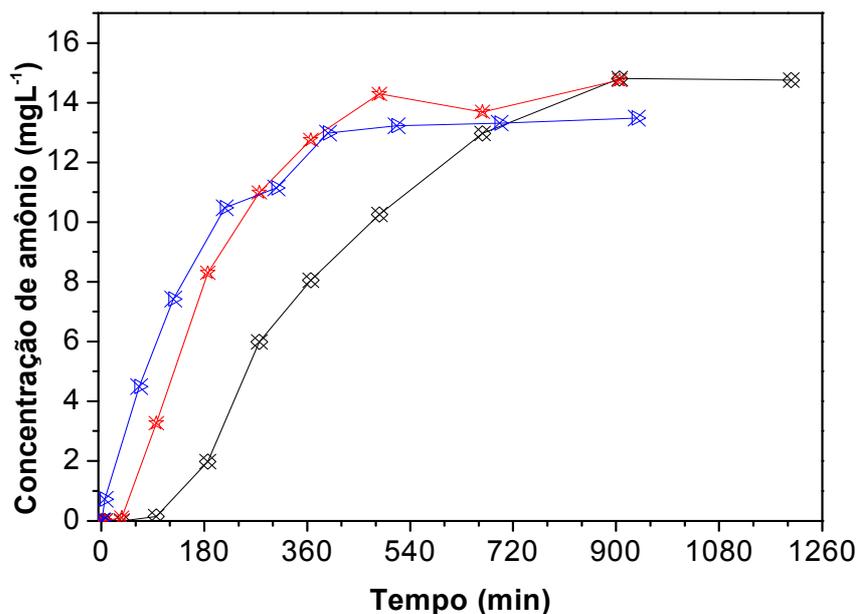


Figura 69. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—x—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—\*—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—x—), preparados por redução catalítica.

#### 4.4.5 Efeito da natureza dos metais (estanho e índio) sobre o desempenho de catalisadores do tipo Pd/Sty-DVB na redução de espécies nitrato

Trabalhos anteriores (PRÜSSE *et. al.*, 1997, 2000 e 2001), usando a alumina e o poli(álcool vinílico) como suportes, mostraram que, de forma geral, os catalisadores contendo índio são mais ativos e menos seletivos a amônio que aqueles contendo estanho, na redução de espécies nitrato. Entretanto, a performance depende do método de preparação, da quantidade dos metais e da interação entre eles. Em concordância com esses trabalhos, no presente estudo, os catalisadores contendo índio também foram mais ativos que aqueles com estanho, tanto em presença como na ausência de dióxido de carbono.

Os catalisadores preparados com índio atingiram 100 % de conversão de espécies nitrato, independente do método de preparação e da presença

de dióxido de carbono; por outro lado, o máximo de conversão observado sobre os catalisadores contendo estanho variou de 76 a 100 %. As Figuras 70 a 73 mostram as curvas da concentração das espécies nitrato em função do tempo da reação para os catalisadores preparados com estanho e índio. Pode-se observar que os catalisadores contendo índio apresentaram um desempenho catalítico superior àqueles contendo estanho, independente do método de preparação.

As Figuras 74 a 77 mostram as curvas de formação das espécies nitrito e as Figuras 78 a 81 as curvas de formação das espécies amônio, na reação conduzida em presença e em ausência de dióxido de carbono. Os catalisadores de índio, de forma geral, apresentaram seletividades à formação de amônio mais altas que aqueles contendo estanho. Desta forma, os catalisadores preparados com estanho apresentaram uma seletividade mais alta a nitrogênio gasoso.

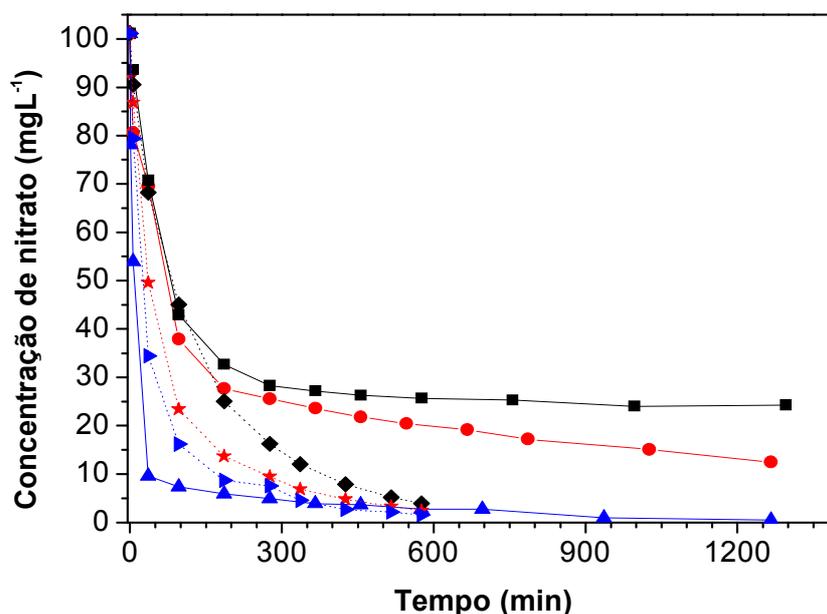


Figura 70. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

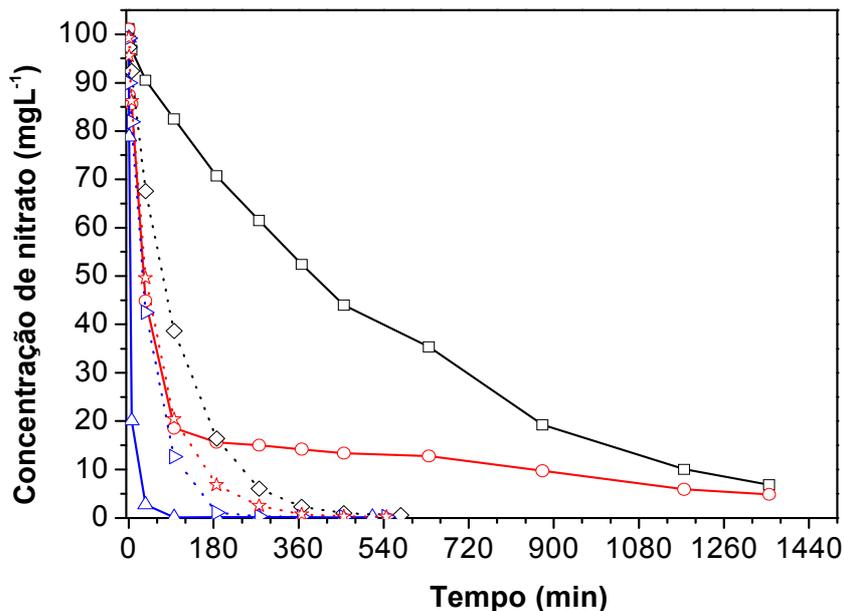


Figura 71. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

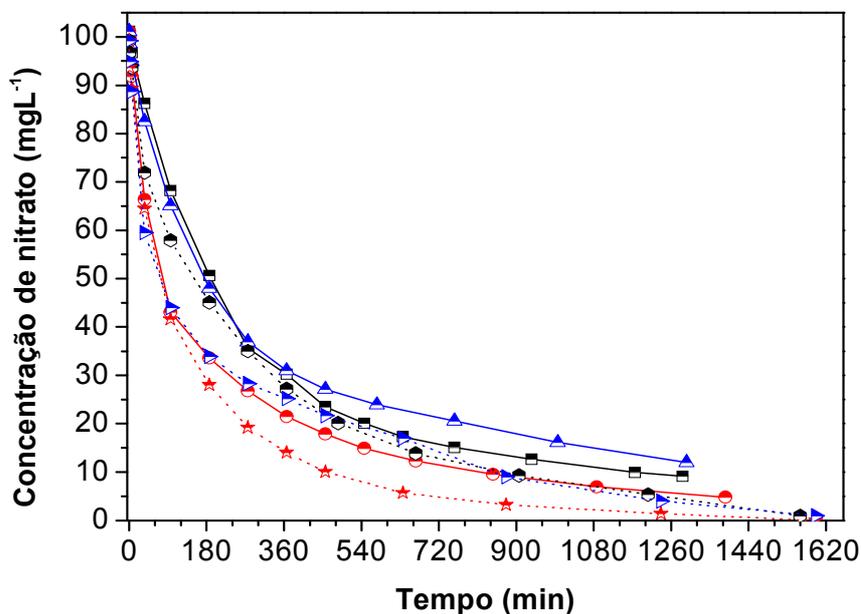


Figura 72. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

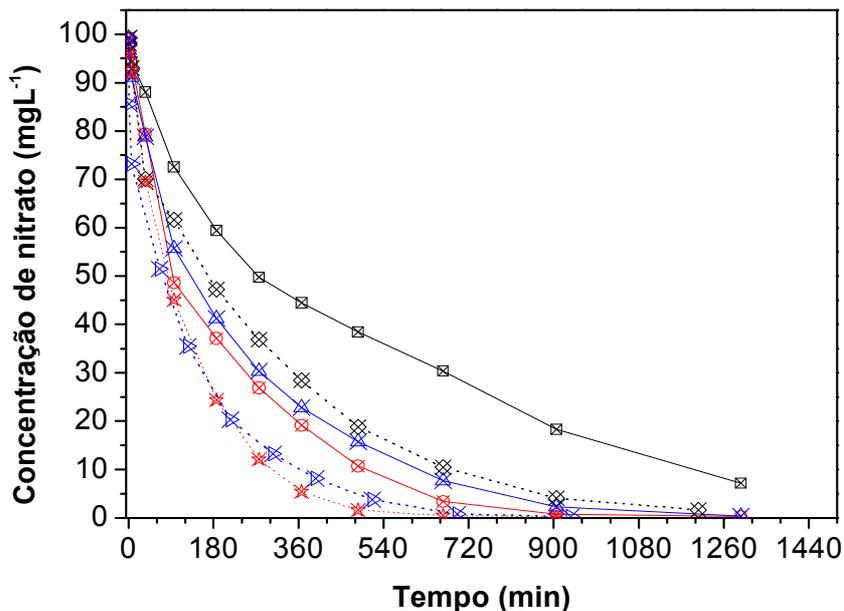


Figura 73. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....⊗.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica.

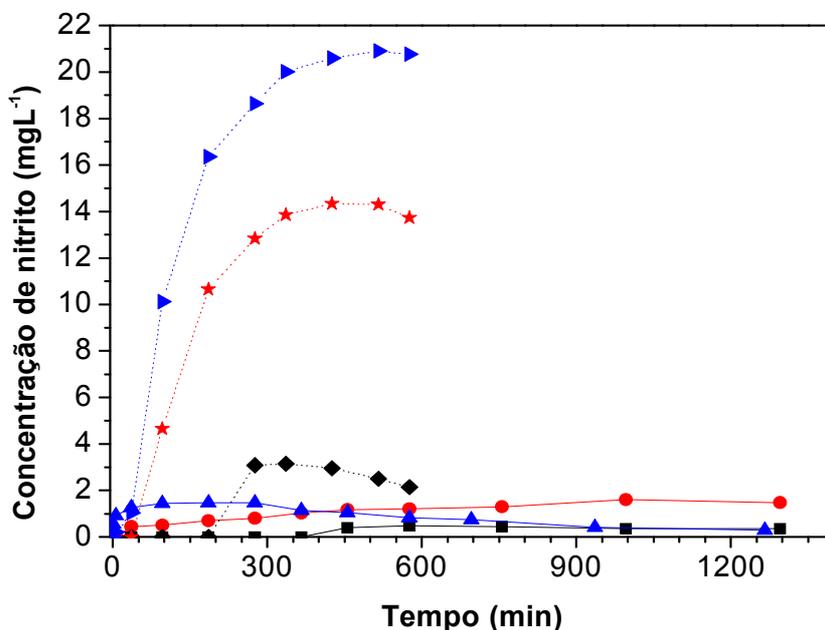


Figura 74. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

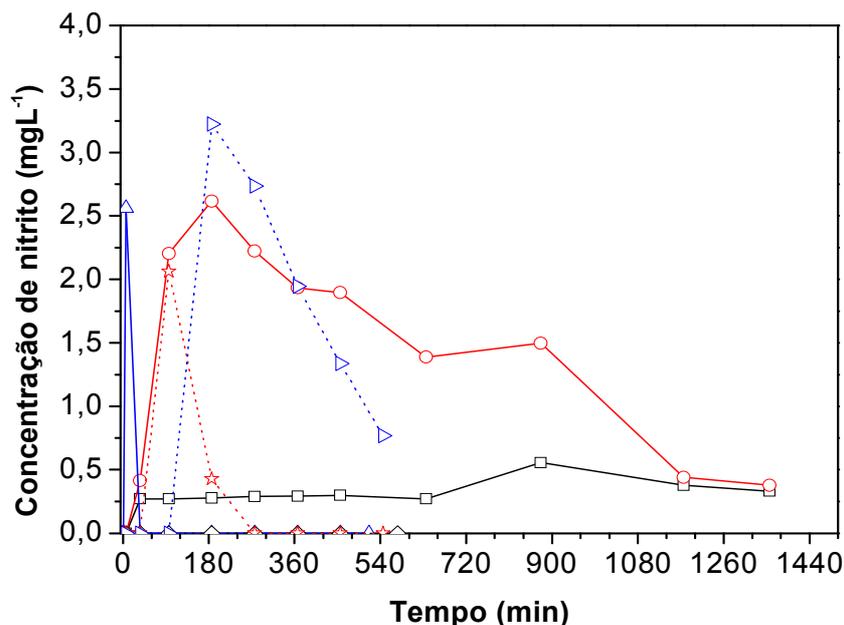


Figura 75. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

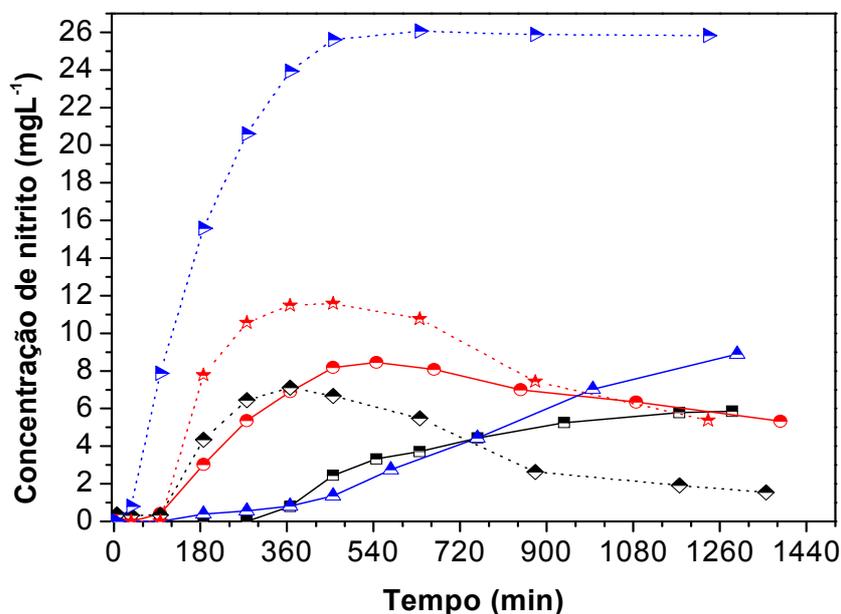


Figura 76. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

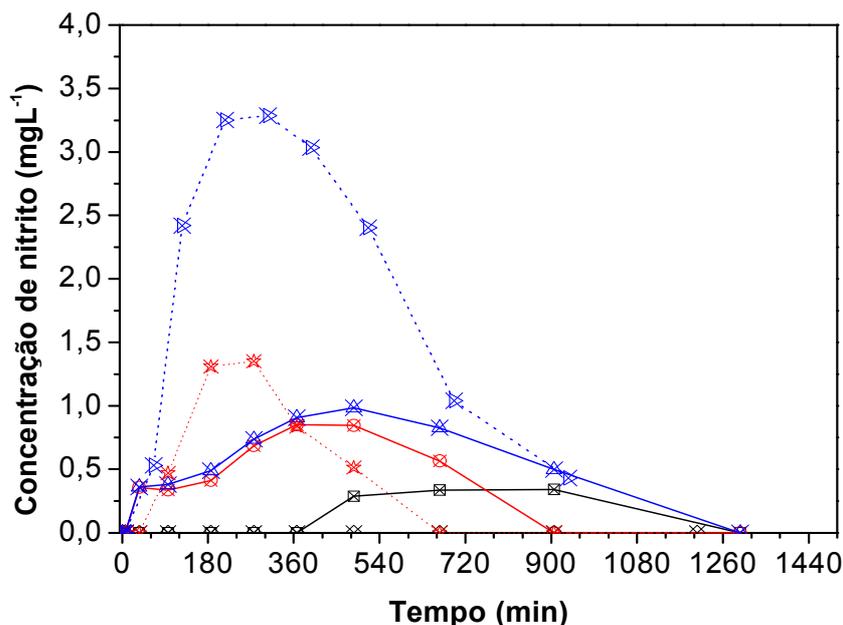


Figura 77. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....△.....), preparados por redução catalítica.

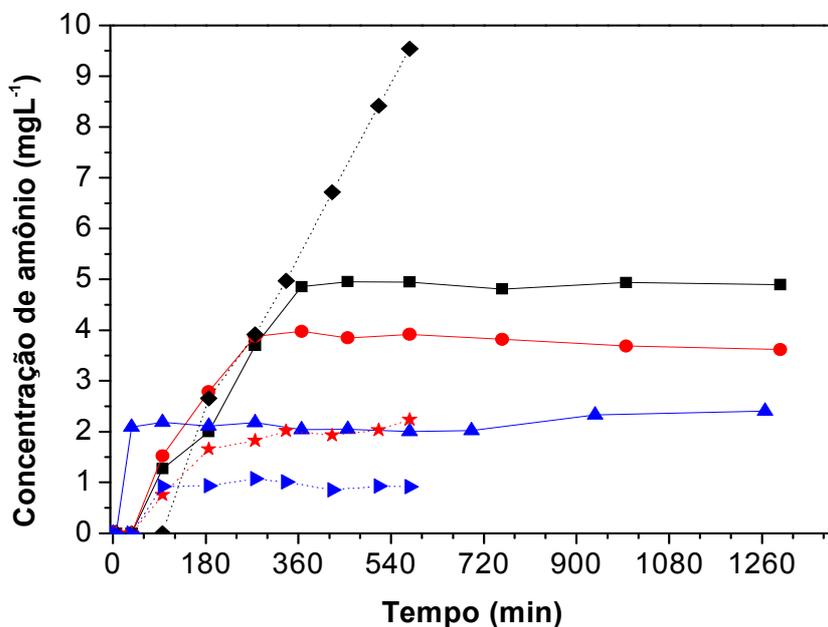


Figura 78. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

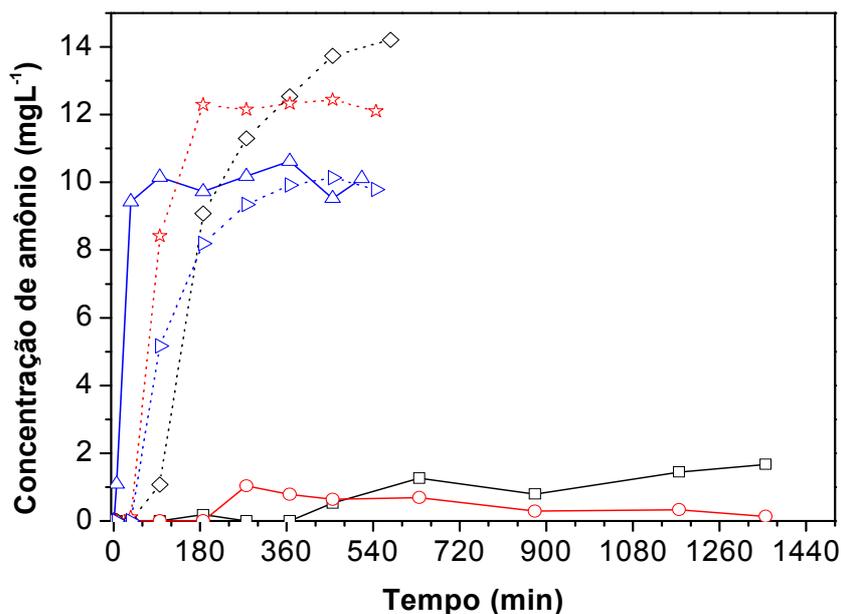


Figura 79. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por impregnações sucessivas.

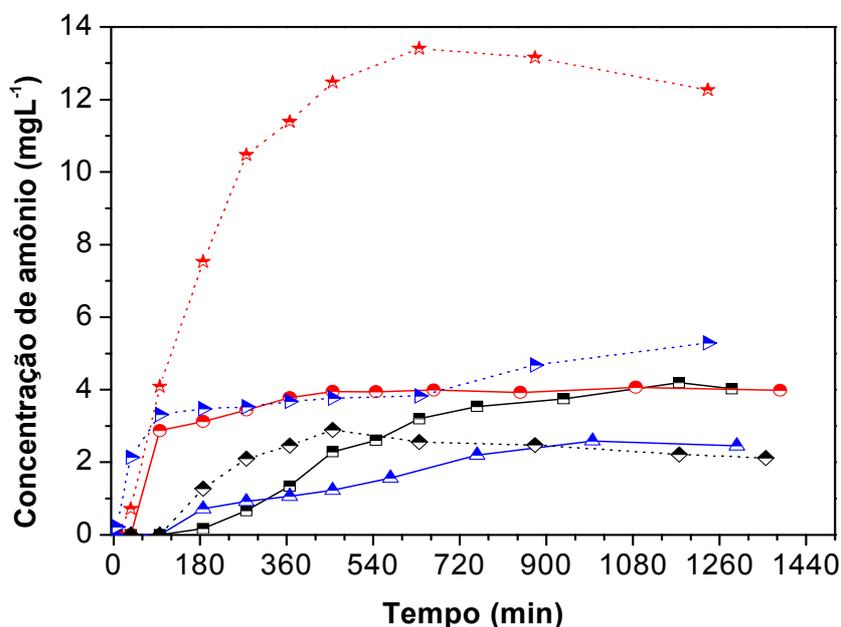


Figura 80. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

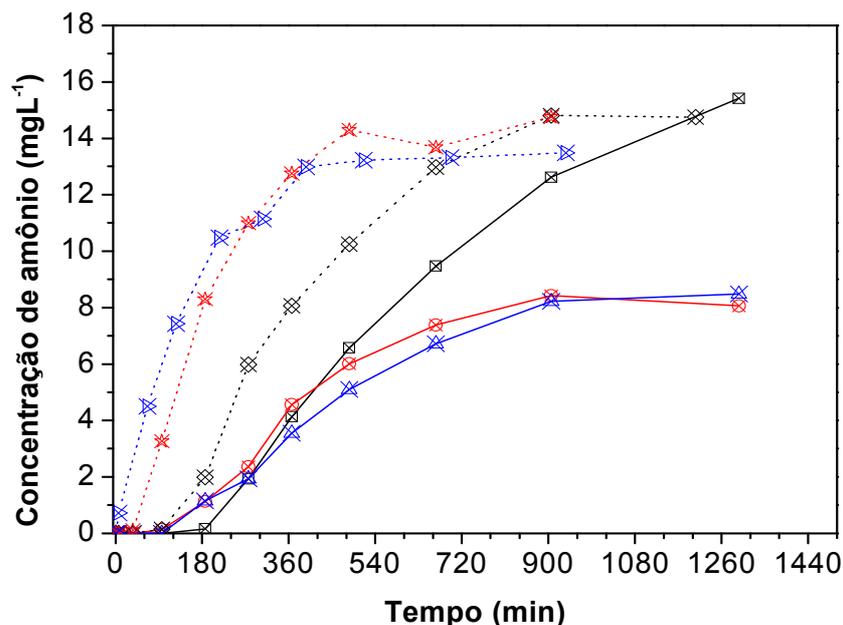


Figura 81. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—⊗—), 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....⊗.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....), preparados por redução catalítica.

Apesar da concordância desses resultados com a literatura, deve-se comentar que os teores de índio foram superiores àqueles do estanho, independente do método de preparação, como mostra a Tabela 7. No entanto, os catalisadores contendo estanho foram mais seletivos a nitrogênio gasoso a 75 % de conversão (Tabela 24). Isto significa que os catalisadores com índio produzem mais espécies nitrito e amônio durante a reação de redução de nitrato que os catalisadores preparados com estanho. Pode-se observar que apenas três catalisadores contendo índio (5%Pd0,5%In/Sty-DVB, 5%Pd2%In/Sty-DVB preparado por impregnações sucessivas, na ausência de dióxido de carbono e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, preparado por redução catalítica, na presença de dióxido de carbono) foram mais seletivos a nitrogênio gasoso que os seus correspondentes contendo estanho (Tabela 24).

Tabela 24. Seletividade a nitrogênio gasoso dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão).

Método de preparação		Teor metálico (%)	Seletividade a N <sub>2</sub> (%)	
			Sn	In
IS	Sem CO <sub>2</sub>	0,5	80	88
		2,0	87	89
		4,0	91	88
	Com CO <sub>2</sub>	0,5	93	72
		2,0	92	74
		4,0	91	79
RC	Sem CO <sub>2</sub>	0,5	87	76
		2,0	72	44
		4,0	89	44
	Com CO <sub>2</sub>	0,5	49	59
		2,0	78	60
		4,0	84	50

#### 4.4.6 Efeito do método de preparação de catalisadores do tipo Pd-Me/Sty-DVB (Me = Sn, In) no desempenho na redução de espécies nitrato

Os catalisadores contendo estanho ou índio, preparados por redução catalítica, apresentaram comportamentos semelhantes, como mostram as Figuras 82 a 85. Independente da presença de dióxido de carbono, e da natureza do metal, o catalisador com 2 % do segundo metal apresentou a atividade mais alta. Isto pode ser explicado considerando que a redução catalítica favorece a deposição do segundo metal na superfície do primeiro, resultando em uma grande interação entre eles. À medida que se aumenta o teor do segundo metal, ele vai se depositando nas arestas dos cristais de paládio, o que favorece o aumento da atividade, visto que estão sendo criados sítios bimetálicos, responsáveis pela redução das espécies nitrato;

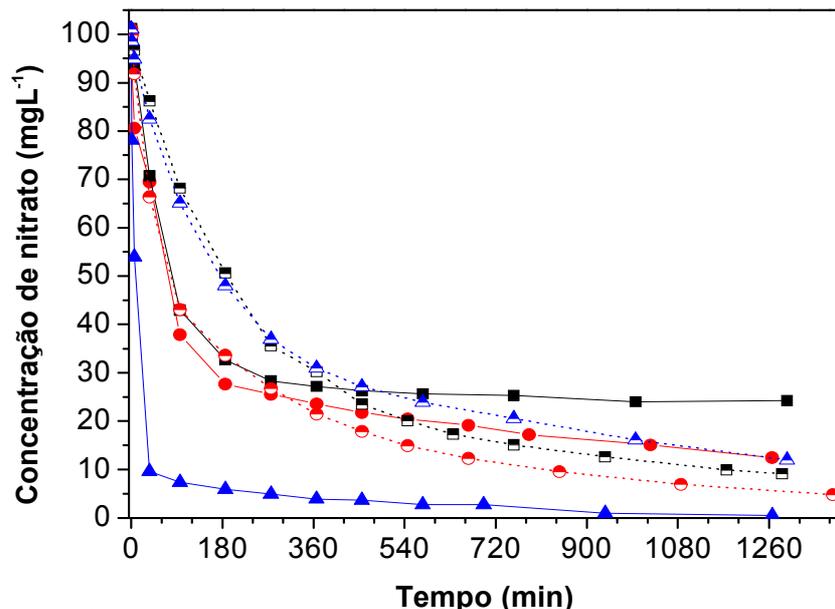


Figura 82. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica.

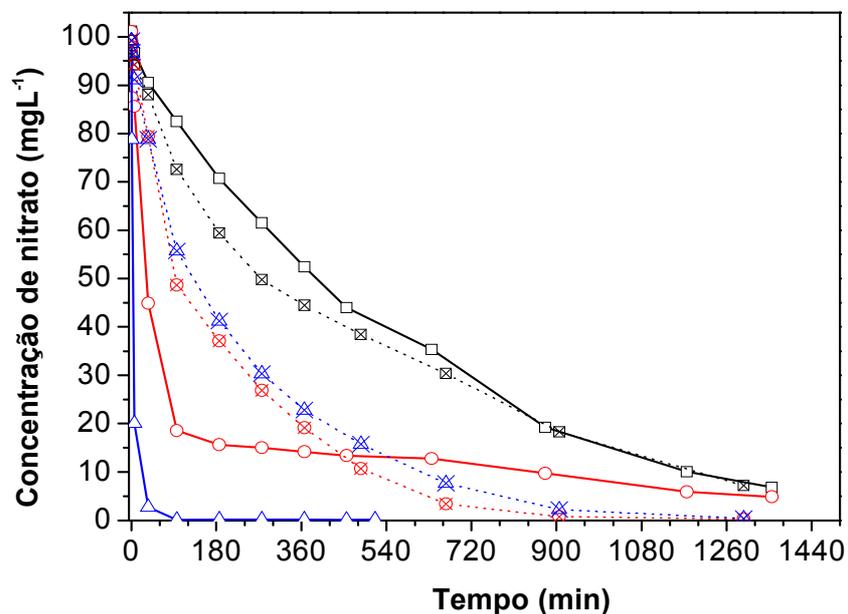


Figura 83. Curvas da concentração de espécie nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....), preparados por redução catalítica.

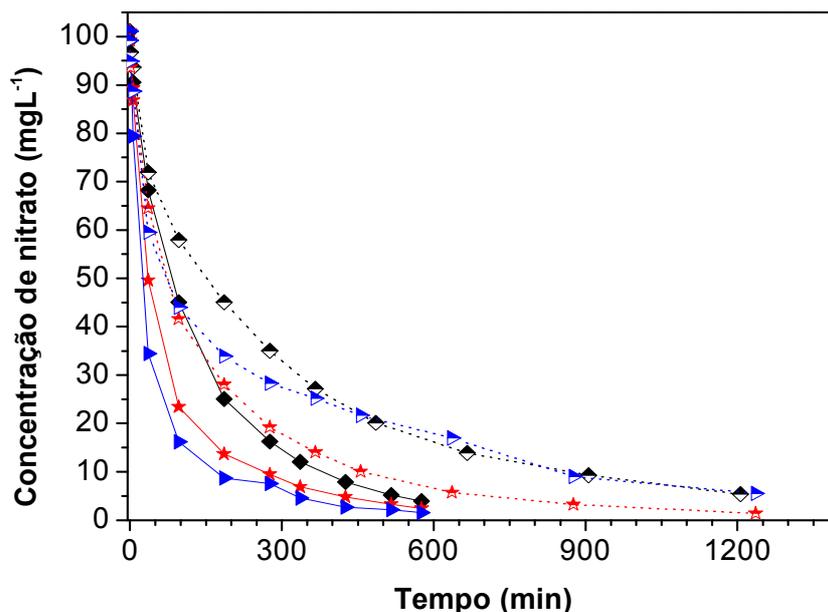


Figura 84. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em função dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

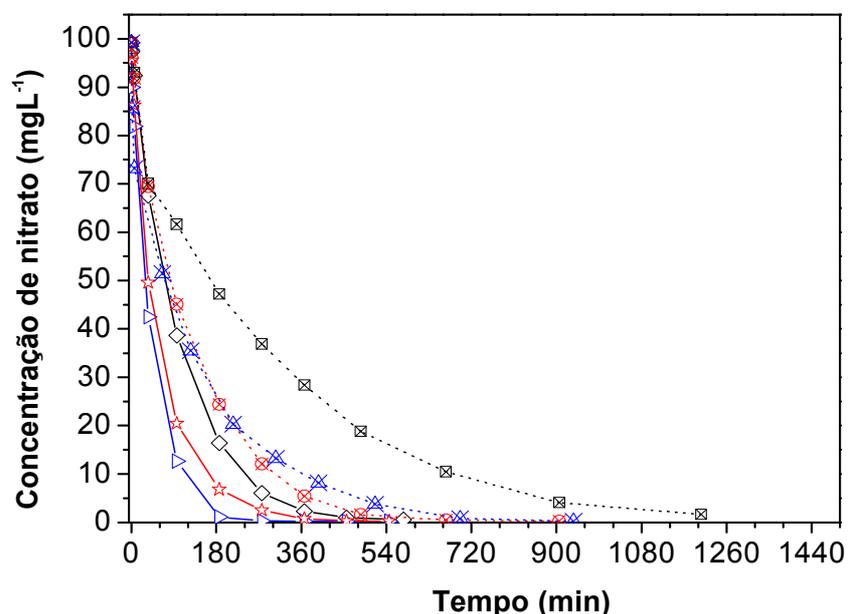


Figura 85. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

ocorre, também, a diminuição da seletividade a amônio, pois as arestas dos cristais de paládio são as regiões mais favoráveis para ocorrer a redução a espécies amônio. Quando a concentração atinge 2 % do segundo metal, observa-se um elevado valor de atividade, mas a produção das espécies amônio também aumenta. Esse efeito é decorrente da deposição do segundo metal, não somente nas arestas, mas também nos planos dos cristais de paládio proporcionando a diluição dos sítios monometálicos dificultando a interação entre dois átomos de nitrogênio, recém formados, para formar nitrogênio gasoso, favorecendo a formação das espécies amônio. Quando o teor do segundo metal aumenta ainda mais (4 %), a atividade diminui consideravelmente, uma vez que boa parte dos sítios monometálicos deve estar recoberta pelo segundo metal, o que diminui a quantidade dos átomos de hidrogênio quimisorvido. Dessa forma, não há hidrogênio suficiente para reduzir as espécies nitrato (diminuição da atividade) nem para a formação das espécies amônio, causando uma diminuição da seletividade, como mostram as Figuras 86 a 89. Devido ao fato dessa diminuição do poder de redução, o catalisador com 4 % de índio foi o único, entre os sólidos contendo esse metal, que não atingiu 100 % de conversão. O aumento na seletividade a espécies nitrito acompanha o aumento do teor metálico (Figuras 90 a 93), devido à elevação da quantidade de sítios monometálicos.

Por outro lado, nos catalisadores preparados por impregnações sucessivas, a atividade aumentou com o teor do segundo metal, ou seja, com o aumento da quantidade dos sítios bimetálicos, como mostram as Figuras 82 a 85. Isto também resultou no aumento de espécies nitrito, visto que há menos sítios monometálicos para a redução destas espécies (Figuras 86 a 89). A formação das espécies amônio diminuiu com o aumento do teor do segundo metal, que leva ao desaparecimento dos sítios monometálicos, impedindo que átomos de nitrogênio recém formados, na superfície do catalisador, se unam para formar nitrogênio gasoso, favorecendo a formação de espécies amônio em relação ao nitrogênio gasoso.

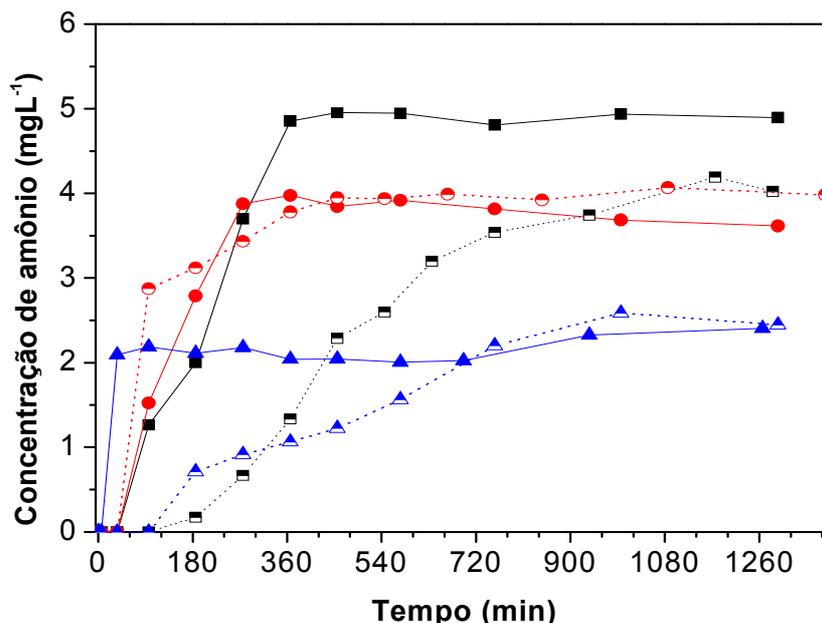


Figura 86. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica.

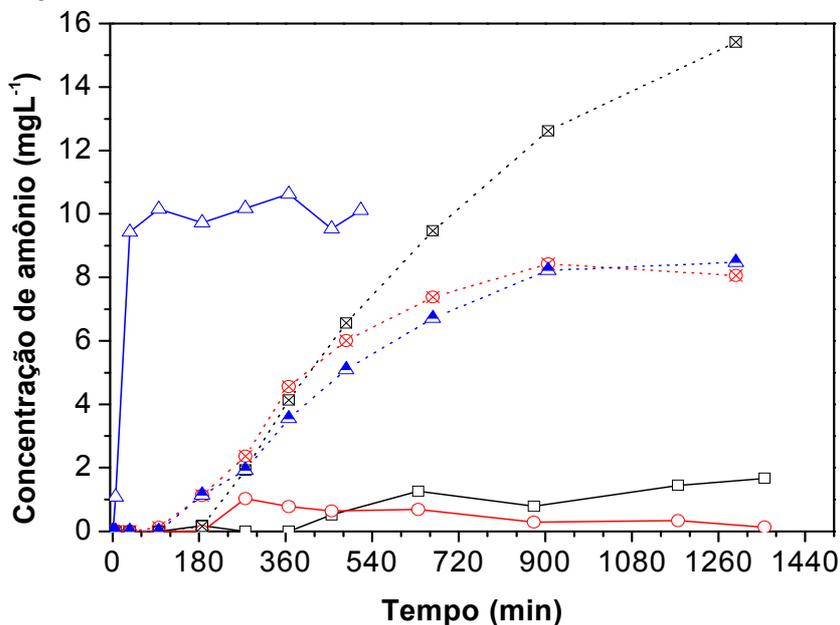


Figura 87. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....), preparados por redução catalítica.

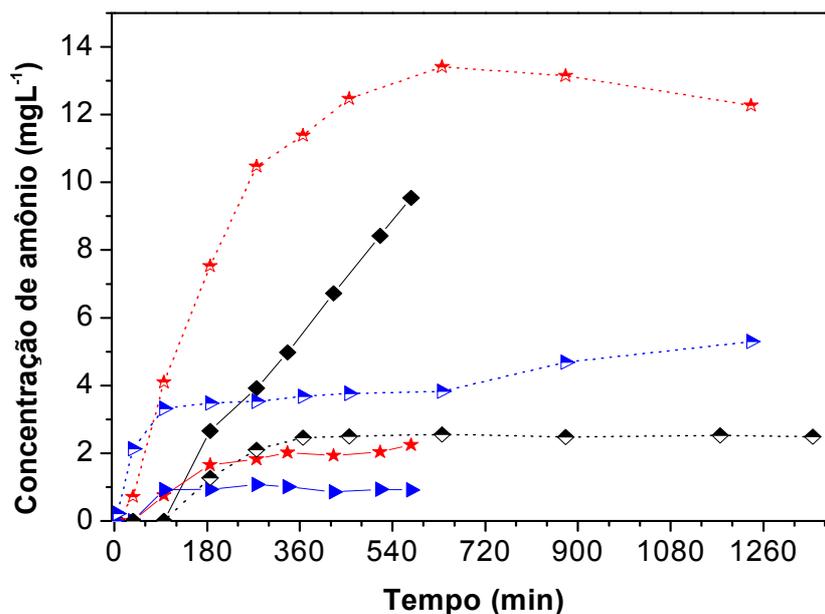


Figura 88. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

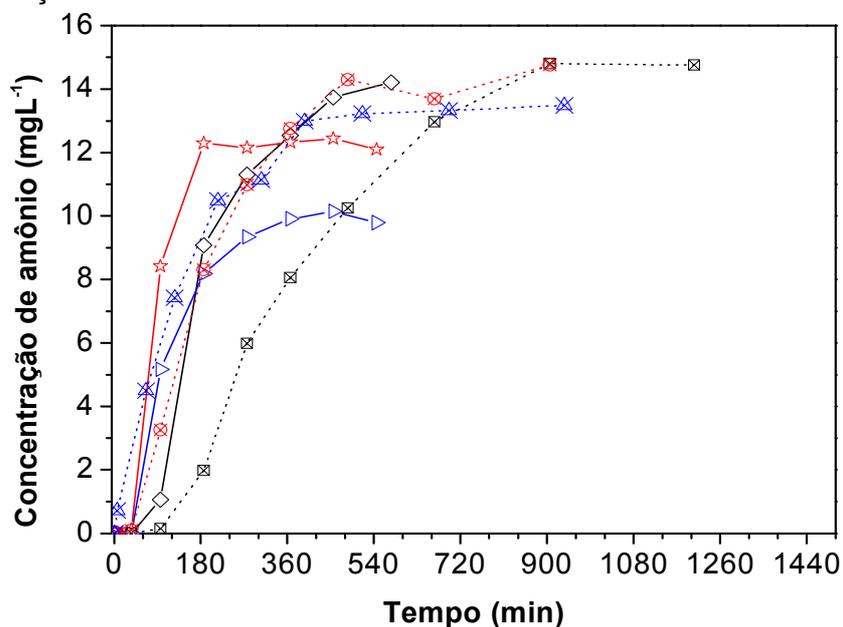


Figura 89. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊠.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

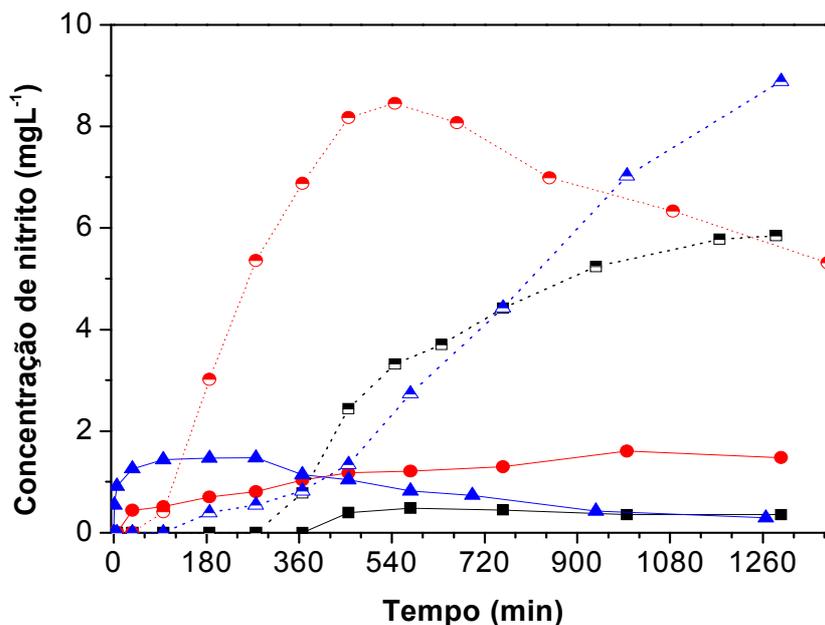


Figura 90. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/ Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/ Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/ Sty-DVB (—▲—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/ Sty-DVB (.....■.....), 5%Pd2%Sn/ Sty-DVB (.....●.....), 5%Pd4%Sn/ Sty-DVB (.....▲.....), preparados por redução catalítica.

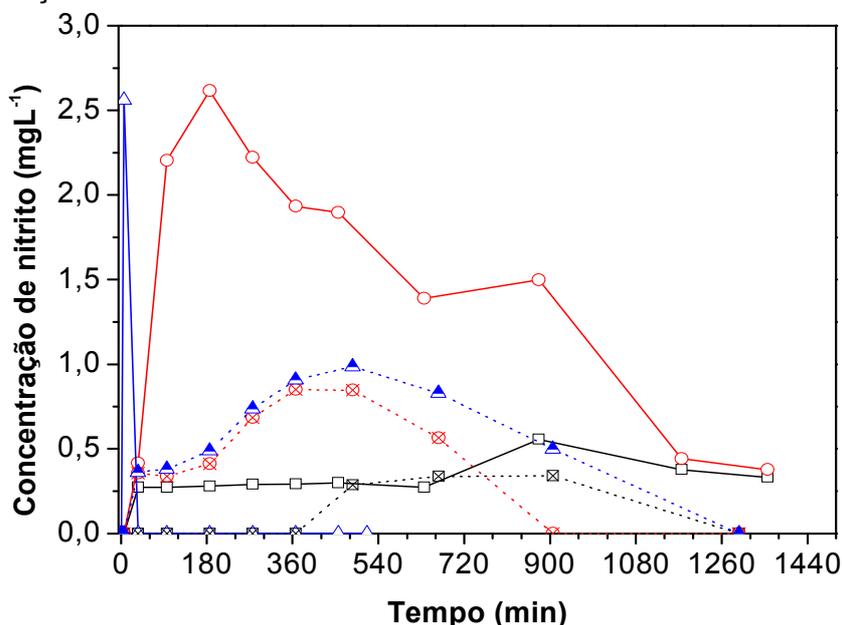


Figura 91. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%Sn/ Sty-DVB (—□—), 5%Pd2%Sn/ Sty-DVB (—○—), 5%Pd4%Sn/ Sty-DVB (—△—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%Sn/ Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/ Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/ Sty-DVB (.....△.....), preparados por redução catalítica.

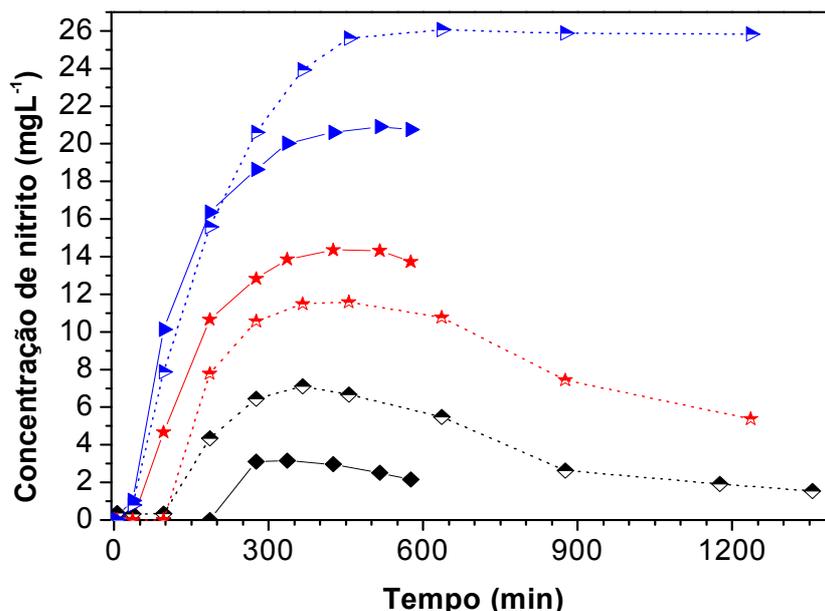


Figura 92. Curvas da concentração de espécie nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnação sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◆.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

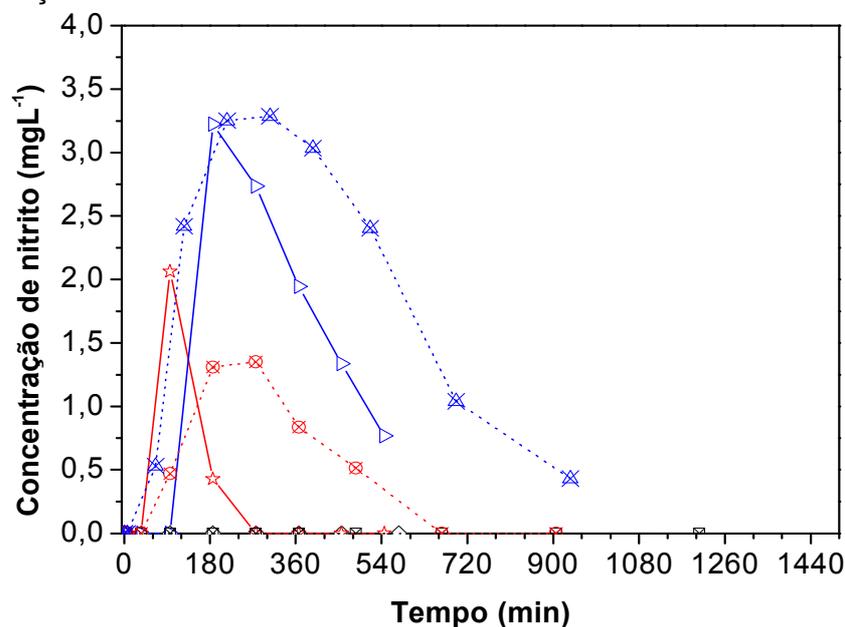


Figura 93. Curvas da concentração de espécie nitrito em função do tempo da reação de redução das espécies nitrato em água, em presença do dióxido de carbono, e dos catalisadores 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◇—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—), preparados por impregnações sucessivas e 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....×.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....), preparados por redução catalítica.

Os catalisadores contendo estanho, preparados por redução catalítica, foram mais ativos que aqueles preparados por impregnações sucessivas embora, no início da reação os catalisadores preparados por impregnação sucessiva tenham apresentado uma taxa de redução mais elevada que aqueles preparados por redução catalítica. Mas, ao longo da reação, os últimos passaram a ser mais ativos que os primeiros. A única exceção foi o catalisador contendo 4 % de estanho, obtido por impregnações sucessivas, que foi o mais ativo entre todos os catalisadores, reduzindo 90 % das espécies nitrato em menos de 1 h de reação.

Por outro lado, os catalisadores contendo índio, preparados por impregnações sucessivas, foram mais ativos que aqueles preparados por redução catalítica. Da mesma forma que o que foi observado com os catalisadores contendo estanho, a taxa de redução das espécies nitrato foi mais alta, no início da reação, sobre os sólidos obtidos por impregnações sucessivas. Como o índio é mais ativo que o estanho, os catalisadores preparados por impregnações sucessivas alcançaram 100 % de conversão, enquanto aqueles preparados por redução catalítica necessitaram de quase o dobro do tempo para alcançar esse valor.

Espera-se que o método da redução catalítica permita uma cobertura mais eficiente do primeiro metal, em relação às impregnações sucessivas. Desta forma, usando a mesma quantidade de segundo metal, a redução catalítica resultará em um catalisador com menos sítios monometálicos. Isso justifica o porquê da maioria dos catalisadores, preparados por este método, leva à maior formação de espécies nitrito, como mostram as Figuras 90 a 93.

Observando os resultados de seletividade a nitrogênio gasoso e das espécies nitrito e amônio produzidas sobre os catalisadores, a 75 % de conversão (Tabela 25), pode-se concluir que, de forma geral, os catalisadores obtidos por impregnações sucessivas foram mais seletivos a nitrogênio gasoso e a espécie nitrito; além disso, a seletividade a espécie amônio de várias amostras foi mais baixa.

Os catalisadores contendo estanho ou índio, que apresentaram o melhor desempenho catalítico foram 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (preparado por

Tabela 25. Seletividade a nitrogênio gasoso, espécies nitrito e amônio dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão).

Amostra	Seletividade a N <sub>2</sub> (%)						
	IS			RC			
	N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Sem CO <sub>2</sub>	5%Pd0,5%Sn	80	19,5	0,5	87	9,1	3,9
	5%Pd2%Sn	87	13,0	0	72	17,4	10,6
	5%Pd4%Sn	91	7,0	2,0	89	6,7	4,3
Com CO <sub>2</sub>	5%Pd0,5%Sn	93	4,5	2,5	49	50,4	0,6
	5%Pd2%Sn	92	4,7	3,3	78	20,8	1,2
	5%Pd4%Sn	91	4,8	4,2	84	14,4	1,6
Sem CO <sub>2</sub>	5%Pd0,5%In	88	11,9	0,1	76	15,5	8,5
	5%Pd2%In	89	3,2	7,8	44	40,0	16,0
	5%Pd4%In	88	2,0	10,0	44	12,0	44,0
Com CO <sub>2</sub>	5%Pd0,5%In	72	28,0	0	59	41,0	0
	5%Pd2%In	74	23,7	2,3	60	38,0	2,0
	5%Pd4%In	79	21,0	0	50	44,5	5,5

impregnações sucessiva), avaliado em presença de dióxido de carbono e 5%Pd2%In/Sty-DVB (preparado por redução catalítica). Eles apresentaram uma seletividade mais elevada a nitrogênio gasoso (93 e 89 %, respectivamente) e uma baixa produção de espécies amônio (Tabela 25).

#### 4.4.7 Efeito do dióxido de carbono na redução de espécies nitrato sobre catalisadores do tipo Pd-Me (Me = Sn, In)/Sty-DVB

Independente do método de preparação e da natureza do segundo metal, os catalisadores apresentaram atividades mais elevadas na redução de espécies nitrato, em presença de dióxido de carbono (Figuras 94 a 97). Além disso, a formação das espécies nitrito foi mais baixa em presença de dióxido de carbono e houve uma maior produção de espécies amônio, nestas condições (Figuras 98 a 105).

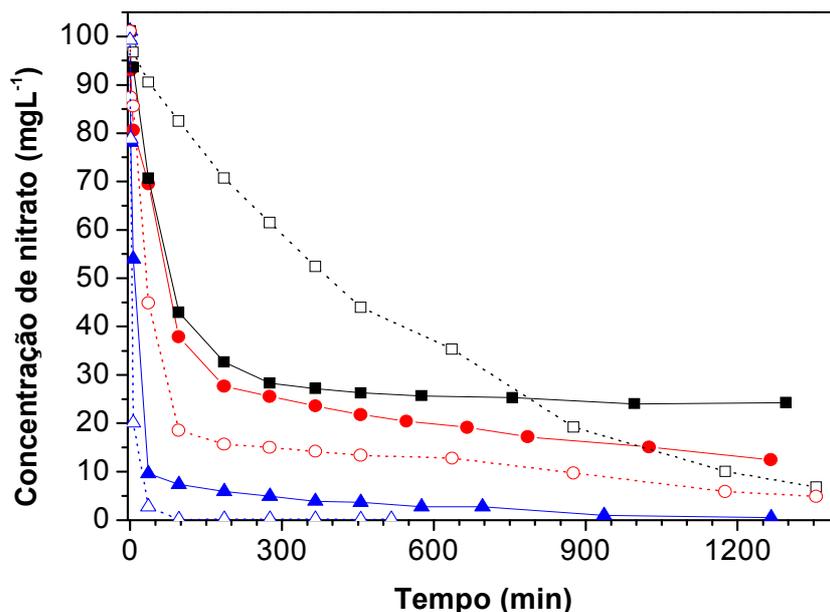


Figura 94. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....).

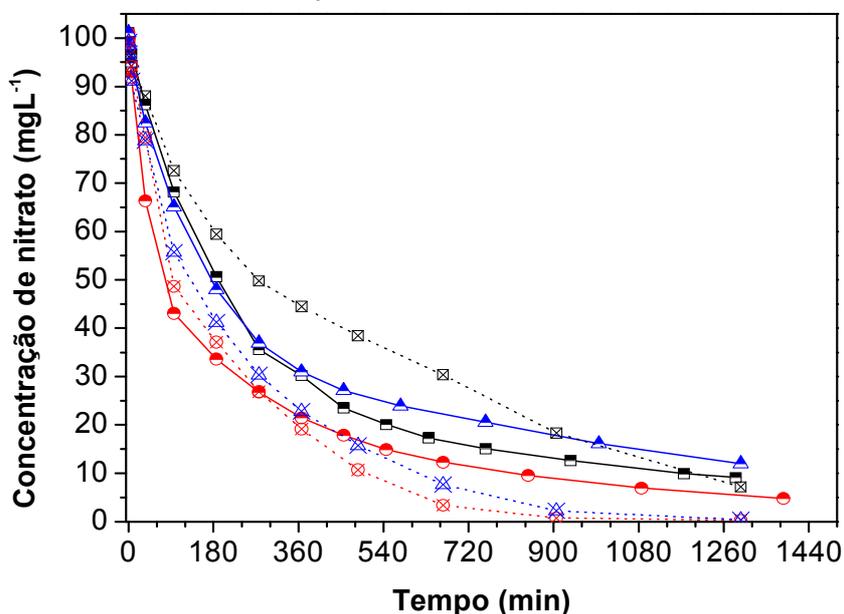


Figura 95. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊠.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....⊗.....).

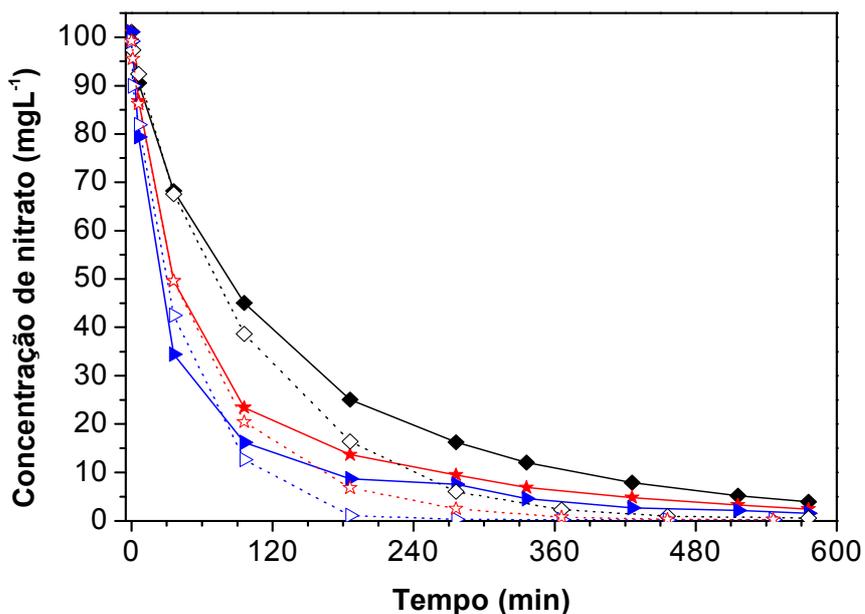


Figura 96. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....).

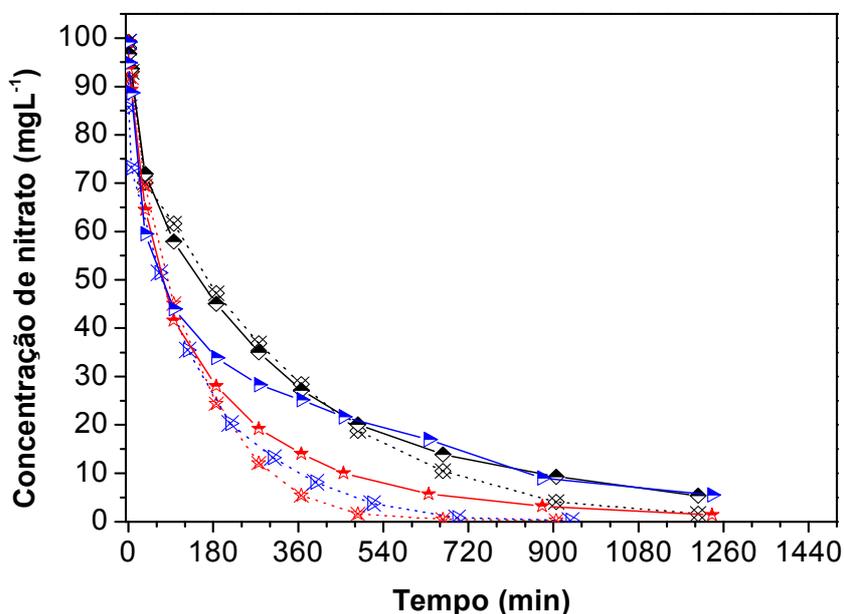


Figura 97. Curvas da concentração de espécies nitrato em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊗.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....✱.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....⊗.....).

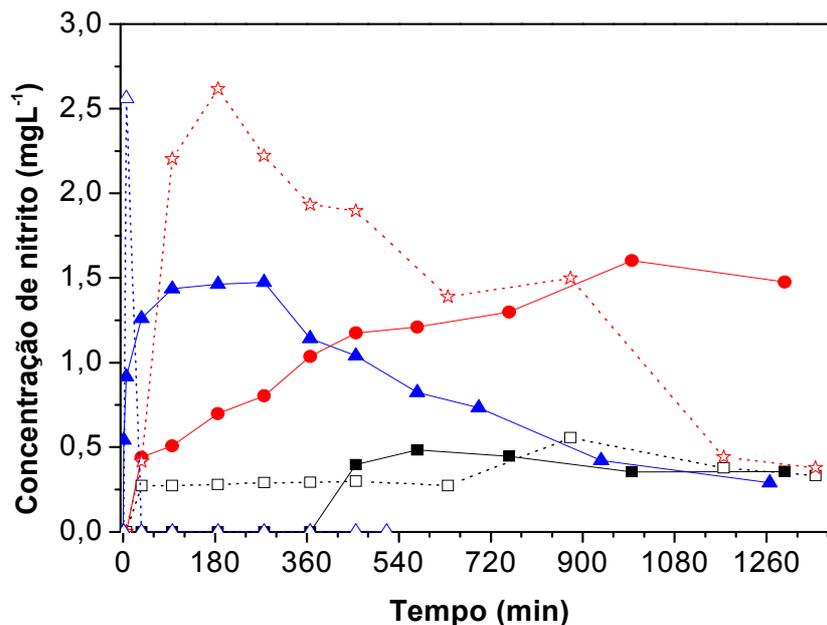


Figura 98. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....).

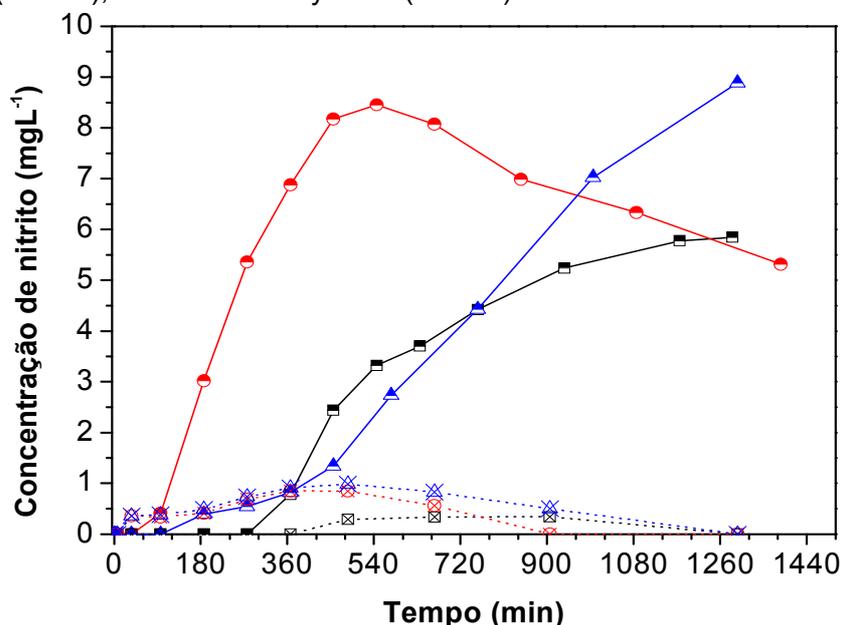


Figura 99. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....).

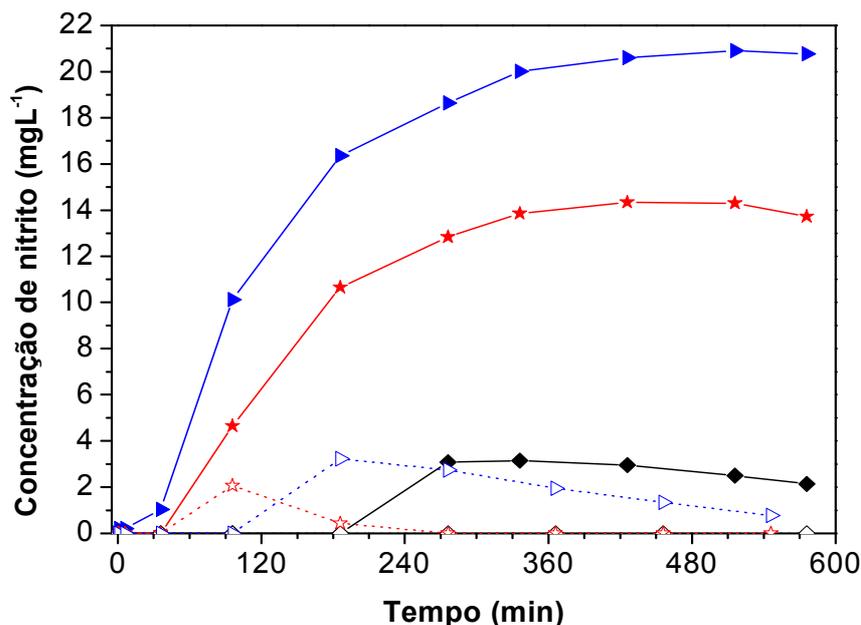


Figura 100. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....).

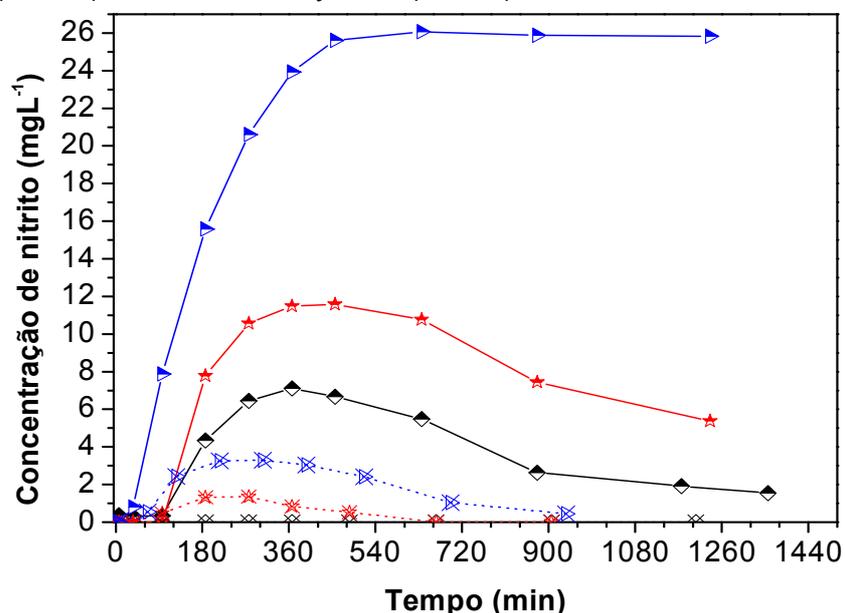


Figura 101. Curvas da concentração de espécies nitrito em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....☆.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....).

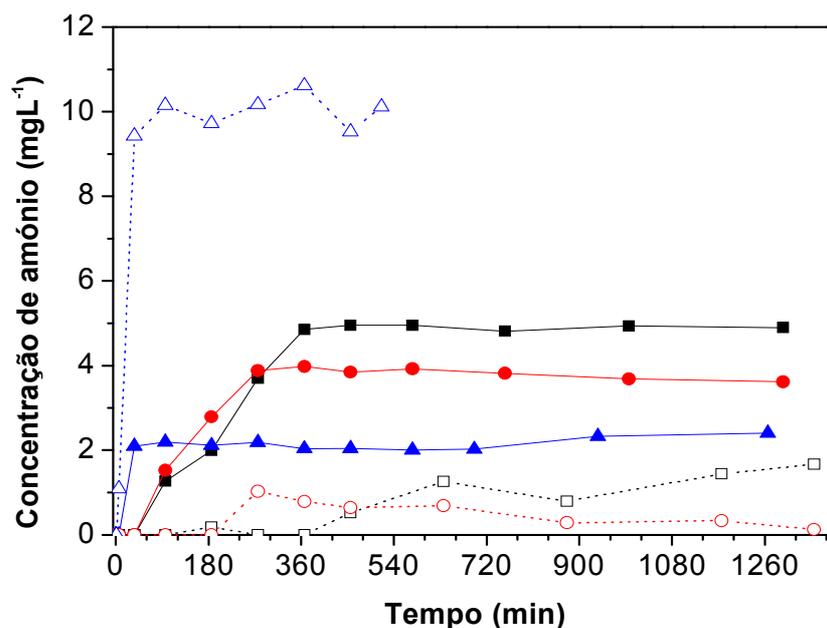


Figura 102. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....□.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....○.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....△.....).

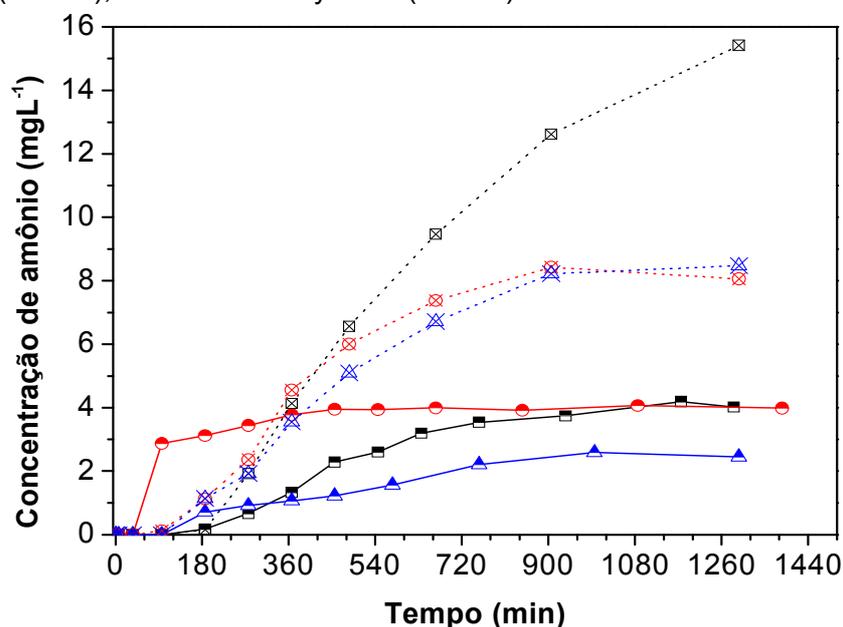


Figura 103. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (—■—), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (—●—), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (—▲—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%Sn/Sty-DVB (.....⊠.....), 5%Pd2%Sn/Sty-DVB (.....⊙.....), 5%Pd4%Sn/Sty-DVB (.....⊔.....).

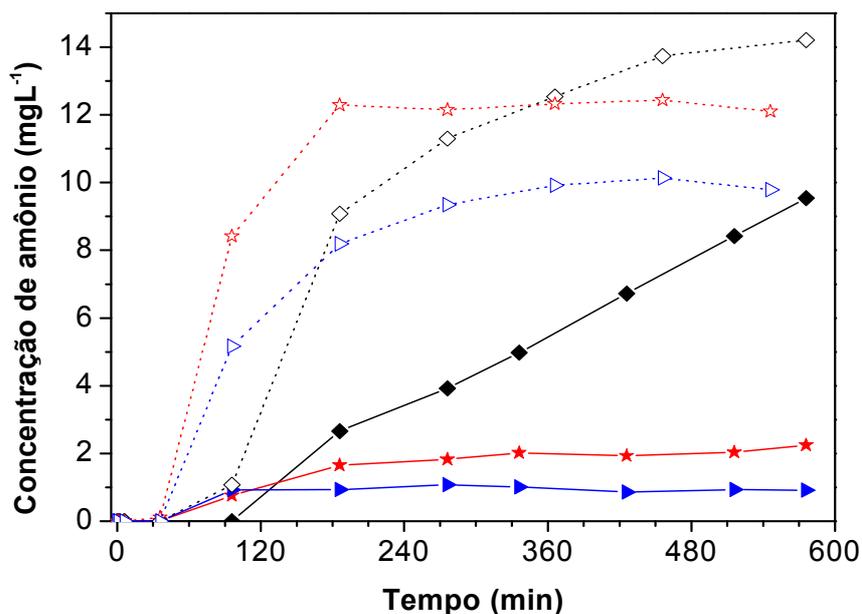


Figura 104. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por impregnações sucessivas, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....◇.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....).

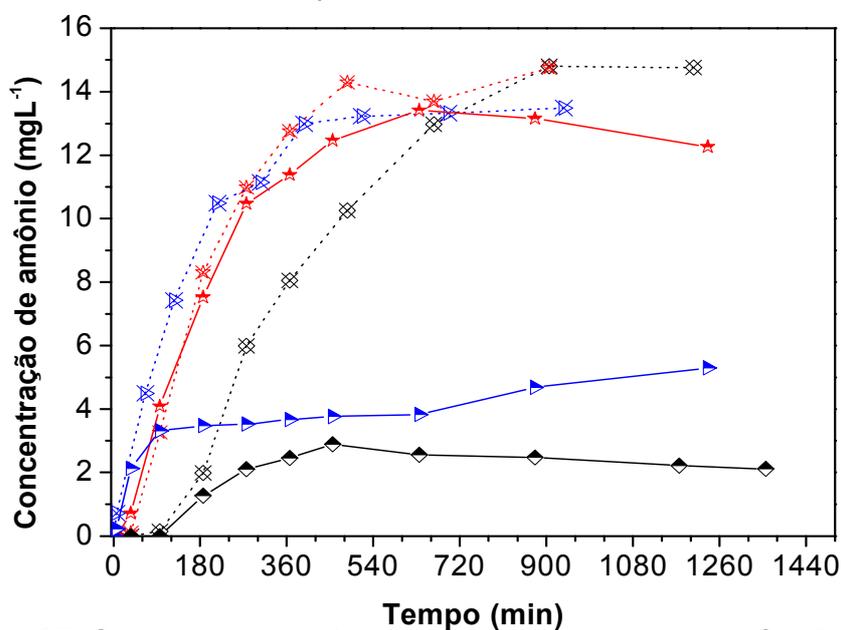


Figura 105. Curvas da concentração de espécies amônio em função do tempo na reação de redução das espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores, preparados por redução catalítica, na ausência 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (—◆—), 5%Pd2%In/Sty-DVB (—★—) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (—▶—) e na presença de dióxido de carbono 5%Pd0,5%In/Sty-DVB (.....⊠.....), 5%Pd2%In/Sty-DVB (.....★.....) e 5%Pd4%In/Sty-DVB (.....▶.....).

Esses resultados podem ser explicados considerando-se que o dióxido de carbono reage com as espécies hidroxila formando bicarbonato, de acordo com a Equação 11. Isto impede que as espécies hidroxila sejam adsorvidas no catalisador, impedindo a aproximação de outras moléculas de mesma carga (nitrato ou nitrito). Desta forma, a atividade aumenta e a formação de espécies nitrito diminui, em relação à reação conduzida na ausência de dióxido de carbono (Figuras 98 a 101). No entanto, acredita-se que (PINTAR *et. al.*, 1998) as espécies bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) dificultem a difusão das espécies nitrito para a solução o que contribui para o seu consumo. Além disso, essas espécies também podem dificultar à difusão do nitrogênio gasoso dos poros do catalisador aumentando, assim, a produção de espécies amônio (Figuras 102 a 105). Quando não há muitos efeitos difusionais envolvidos, a produção das espécies amônio geralmente é menor na reação conduzida em presença de dióxido de carbono. Isto é o que ocorre com os catalisadores com 0,5 e 2 % de estanho, preparados por impregnações sucessivas (Figura 102).



Embora a reação de redução de espécies nitrato, em presença de dióxido de carbono, conduza a atividades mais elevadas e a seletividades mais baixas a espécies nitrito, a seletividade a espécies amônio é alta, como mostrado na Tabela 26. Principalmente ao final da reação observamos uma maior seletividade a nitrogênio gasoso em presença de dióxido de carbono, como mostram as Tabelas 16, 17 e 19 a 23.

#### 4.4.8 Comparação com a literatura

É conhecido (GASPAROVICOVA, *et. al.*, 1999, 2006 e 2007 e NEYERTZ, *et. al.*, 2009) que o copolímero estireno-divinilbenzeno pode ser empregado como suporte de catalisadores para a redução das espécies nitrato. Foram relatados dois tipos de suportes, aqueles funcionalizados com

Tabela 26. Seletividade a nitrogênio gasoso, espécies nitrito e amônio dos catalisadores bimetálicos, contendo estanho e índio, preparados por impregnações sucessivas e redução catalítica, na redução de espécies nitrato em presença e ausência de dióxido de carbono (75 % de conversão).

Amostra		Seletividade a N <sub>2</sub> (%)					
		Sem CO <sub>2</sub>			Com CO <sub>2</sub>		
		N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
IS	5%Pd0,5%Sn	80	19,5	0,5	93	4,5	2,5
	5%Pd2%Sn	87	13,0	0	92	4,7	3,3
	5%Pd4%Sn	91	7,0	2,0	91	4,8	4,2
RC	5%Pd0,5%Sn	87	9,1	3,9	49	50,4	0,6
	5%Pd2%Sn	72	17,4	10,6	78	20,8	1,2
	5%Pd4%Sn	89	6,7	4,3	84	14,4	1,6
IS	5%Pd0,5%In	88	11,9	0,1	72	28,0	0
	5%Pd2%In	89	3,2	7,8	74	23,7	2,3
	5%Pd4%In	88	2,0	10,0	79	21,0	0
RC	5%Pd0,5%In	76	15,5	8,5	59	41,0	0
	5%Pd2%In	44	40,0	16,0	60	38,0	2,0
	5%Pd4%In	44	12,0	44,0	50	44,5	5,5

grupos sulfônicos e aqueles com grupos tetralquilamônio. No primeiro tipo, trata-se de uma resina capaz de adsorver cátions e, no segundo, uma resina com capacidade de adsorver ânions. Nesses trabalhos, os catalisadores foram preparados por diferentes métodos de preparação, com diferentes teores e tipos de metais (paládio-cobre e paládio-índio) e submetidos a diferentes condições de reações.

Gasparovicova, e colaboradores (1999), por exemplo, utilizaram o suporte sulfônico para preparar catalisadores com paládio (2 %) e cobre (0,5 %) por co-impregnação ou por impregnações sucessivas. Foi variada a ordem dos metais nas impregnações e a forma da redução do catalisador, previamente à reação. Os catalisadores foram avaliados durante 240 min. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 27. Nota-se que o catalisador mais ativo conduziu a 52,4 % de conversão e apresentou atividade de 0,64 mmolg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>.

Tabela 27. Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 240 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre suportados em copolímero estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos (Gasparovicova, *et. al.*, 1999\*).

Conversão (%)	Atividade (mmol $g^{-1}min^{-1}$ )	[NO $_2^-$ ] mg/L	[NH $_4^+$ ] mg/L
45,6	0,56	0,005	0,5
52,4	0,64	0,04	0,6
46,6	0,57	9,2	1,9
46,4	0,57	0,05	0,8
46,4	0,57	17,7	2,1

\* Condição da reação: 1,5 g de catalisador foi deixado em contato com uma solução com espécies nitrato (250 mL de KNO $_3$  100 mgL $^{-1}$ ) e fluxo de hidrogênio-nitrogênio de 64 mLmin $^{-1}$  (H $_2$  = 64%).

Entre os catalisadores obtidos no presente trabalho, apenas dois conduziram a conversões, após 240 min, inferiores a 50 %; os demais conduziram a valores entre 59 e 100 % e a atividade variou de 3,71 a 10,50 mmol $g^{-1}min^{-1}$  (Tabela 28). Mesmo o catalisador com o pior desempenho catalítico apresentou uma atividade cerca seis vezes mais alta do que aquela encontrada por Gasparovicova e colaboradores (1999). Quanto à produção de íons nitrito e amônio, os catalisadores foram tão seletivos quanto aqueles obtidos por esses pesquisadores, principalmente aqueles preparados com estanho.

As diferenças entre os resultados obtidos neste trabalho e naquele de Gasparovicova estão associadas ao tipo e ao teor do metal, assim como ao método de preparação. No primeiro, o teor de paládio foi de 5 % e aquele do segundo metal (estanho ou índio) foi de 0,5, 2 e 4 % enquanto que, no segundo, o teor de paládio foi de 2 % e do segundo metal (cobre) 0,5 %. Sabe-se (PRÜSSE *et. Al*, 1997 e 2001) que os catalisadores contendo estanho e índio são mais seletivos a nitrogênio gasoso que aqueles contendo cobre. Além disso, nos dois trabalhos, os catalisadores foram preparados por métodos de preparação diferentes, o que resulta em interações distintas entre os dois metais; a intensidade desta interação conduz a catalisadores com desempenhos diferentes.

Tabela 28. Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 240 min de redução de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores preparados com paládio e estanho ou índio\*.

Método de preparação	Amostra	Conversão (%)	Atividade (mmolg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> mg/L	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/L
IS <sup>1</sup>	0,5%Sn	70	7,35	0	2,93
	2%Sn	74	7,77	0,76	3,4
	4%Sn	95	9,97	1,47	1,82
IS <sup>2</sup>	0,5%Sn	35	3,67	0,28	0,08
	2%Sn	85	8,92	2,38	0,62
	4%Sn	100	10,50	0	9,87
RC <sup>1</sup>	0,5%Sn	59	6,19	0	0,47
	2%Sn	71	7,45	4,4	3,31
	4%Sn	59	6,19	0,48	0,84
RC <sup>2</sup>	0,5%Sn	46	4,83	0	1,16
	2%Sn	69	7,24	0,58	1,92
	4%Sn	65	6,82	0,62	1,58
IS <sup>1</sup>	0,5%In	81	8,50	1,9	3,45
	2%In	89	9,34	11,99	1,78
	4%In	92	9,66	17,73	1,01
IS <sup>2</sup>	0,5%In	90	9,45	0	10,43
	2%In	96	10,08	0,19	12,2
	4%In	99	10,39	2,94	8,86
RC <sup>1</sup>	0,5%In	61	6,40	5,71	1,77
	2%In	78	8,19	9,45	9,22
	4%In	70	7,35	18,84	3,52
RC <sup>2</sup>	0,5%In	59	6,19	0	4,42
	2%In	84	8,82	1,33	9,92
	4%In	82	8,61	3,27	10,75

\* Condição da reação: 0,064 g do catalisador foram mantidas em contato com uma solução contendo espécies nitrato (100 mL de KNO<sub>3</sub> 100 mgL<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup> Amostras avaliadas na redução das espécies nitrato sob fluxo de hidrogênio (250 mlmin<sup>-1</sup>).

<sup>2</sup> Amostras avaliadas na redução das espécies nitrato sob fluxo de hidrogênio (200 mlmin<sup>-1</sup>) e dióxido de carbono (50 mlmin<sup>-1</sup>).

A Tabela 29 mostra os resultados do desempenho dos catalisadores preparados com o suporte contendo grupos tetralquilamônio (GASPAROVICOVA, *et. al.*, 2006 e 2007). Essas amostras foram preparadas pela co-impregnação de paládio (4 %) e cobre (1 %) e posterior tratamento de redução, sob diversas condições. As atividades desses

Tabela 29. Conversão, atividade e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 135 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre, suportados no copolímero estireno-divinilbenzeno contendo grupos tetralquilamônio (Gasparovicova, *et. al.*, 2006 e 2007\*).

Referencia	Amostra	Conversão (%)	Atividade (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] mg/L	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/L
Gasparovicova, <i>et. al.</i> , 2006	cat1	71	3,27	0	2,85
	cat2	81	4,84	0,2	11,2
	cat3	93	5,55	0,8	45,7
	cat4	87	5,20	0,7	20,3
	cat5	73	4,36	0,1	16,65
Gasparovicova, <i>et. al.</i> , 2007	cat1	83	4,96	0	4,95
	cat2	61	3,64	1,35	16,35

\* Condição da reação: 1,5 g de catalisador foi mantido em contato com uma solução com espécies nitrato (250 mL de KNO<sub>3</sub> 100 mgL<sup>-1</sup>) e fluxo de hidrogênio-nitrogênio de 64 mLmin<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub> = 64%).

sólidos foram superiores àquelas dos catalisadores preparados com suportes contendo grupos sulfônicos (Tabela 27). Esses valores são cerca da metade dos valores de atividade dos catalisadores avaliados no presente trabalho (Tabela 28). Além disso, que boa parte da redução das espécies nitrato está relacionada à adsorção que, entretanto, não foi quantificada pelos autores. Esses suportes levaram a catalisadores menos seletivos, principalmente quanto à formação das espécies amônio, quando comparados com aqueles obtidos no presente trabalho (Tabela 28).

Por outro lado, Neyertz e colaboradores (2010) destacaram a importância do processo de adsorção na redução das espécies nitrato no suporte com grupos tetralquilamônio. Para isso, eles prepararam catalisadores de paládio (0,3 ou 2 %) com cobre (0,14 ou 0,5 %) ou índio (0,5 %), por impregnações sucessivas ou redução catalítica. Quando o suporte foi mantido em contato com uma solução de nitrato de potássio (150 mgL<sup>-1</sup>), ele adsorveu 112 mgL<sup>-1</sup> (Tabela 30). À medida que o teor de metal aumentou, a quantidade de espécies nitrato adsorvida diminuiu, uma vez que os sítios de adsorção estavam ocupados pelos metais. Apesar disso,

Tabela 30. Conversão e concentração das espécies nitrito e amônio formadas após 180 min de reação de redução catalítica de espécies nitrato em água, em presença dos catalisadores contendo paládio e cobre suportados em copolímero estireno-divinilbenzeno contendo grupos tetralquilamônio (Neyertz, *et. al.*, 2009\*).

Método de preparação	Amostra	Conversão (%)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] Retido <sup>1</sup>	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] mg/L	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/L
	Suporte	-	112	-	-
RC	0,3%Pd0,14%Cu	44	86	0,1	0,2
	2%Pd0,5%Cu	54	47	0	0,6
	0,3%Pd0,5%In	69	107	4,2	0,8
IS	0,3%Pd0,0,09%Cu	28	69	0,8	0,9
	2%Pd0,5%Cu	41	62	5,2	0,4

\* Condição da reação: 150 mgL<sup>-1</sup> de uma solução com espécies nitrato e fluxo de hidrogênio de 400 mLmin<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Quantidade de espécies nitrato que é adsorvida pelo suporte.

admitiu-se que a adsorção sempre tem um papel importante na diminuição da concentração das espécies nitrato em solução. Neste trabalho, observou-se que o catalisador que adsorveu a menor quantidade de espécies removeu cerca de 1/3 do nitrato da solução (NEYERTZ, *et. al.*, 2010). A partir da Tabela 30 observa-se que, de uma forma geral, após 180 min de reação, a conversão (relacionada a concentração inicial das espécies nitrato menos a quantidade adsorvida) foi baixa, alcançando no máximo a 69 %. Esta conversão não foi tão elevada quanto aquelas conduzidas pelos catalisadores obtidos no presente trabalho (Tabela 28). Além disso, os catalisadores de Neyertz e colaboradores apresentaram seletividades a espécies amônio mais baixas do que muitos catalisadores apresentados na Tabela 28.

# **CONCLUSÕES**

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais deste trabalho pode-se concluir que:

1. O efeito do teor do segundo metal (estanho, índio), no desempenho de catalisadores de paládio suportado em estireno-divinilbenzeno sulfonado, na redução de espécies nitrato, depende do método de preparação. Quando o catalisador é preparado por impregnações sucessivas, o aumento do teor do segundo metal conduz a uma atividade mais elevada, devido ao aumento dos sítios bimetálicos; além disso, a produção de espécies nitrito é mais elevada, o que foi atribuído à diminuição da quantidade de sítios monometálicos. As espécies amônio apresentaram comportamento inverso ao das espécies nitrito; nesse caso, a diluição dos sítios monometálicos com o aumento do teor do segundo metal impede que dois átomos de nitrogênio recém formados, possam se ligar formando nitrogênio gasoso, favorecendo a produção de espécies amônio. Quando o catalisador é obtido por redução catalítica, a atividade passa por um máximo com 2 % de segundo metal. As variações de atividade e a seletividade a espécies amônio são explicadas pela teoria de sensibilidade estrutural.

2. O efeito da natureza do segundo metal (estanho, índio) sobre o desempenho de catalisadores de paládio suportado em estireno-divinilbenzeno sulfonado, na redução de espécies nitrato, independe do método de preparação do catalisador. De forma geral, os sólidos contendo índio são mais ativos que aqueles contendo estanho; no entanto, estes últimos conduzem a seletividades a nitrogênio gasoso mais altas. Os catalisadores contendo índio favorecem a formação de espécies amônio.

3. O desempenho dos catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho ou índio suportados em estireno-divinilbenzeno sulfonado, na redução de espécies nitrato, depende do método de preparação. De forma geral, os catalisadores obtidos por impregnações sucessivas conduzem a seletividades a nitrogênio gasoso e a espécies nitrito mais elevadas e seletividade a espécies amônio mais baixa, em relação aos catalisadores preparados por redução catalítica.

4. Catalisadores bimetálicos contendo paládio e estanho ou índio suportados em estireno-divinilbenzeno sulfonado, obtidos por impregnações sucessivas e redução catalítica, são mais ativos na redução de espécies nitrato em presença de dióxido de carbono do que na sua ausência. A seletividade da maioria dos catalisadores a espécies nitrito diminui, enquanto a seletividade a espécies amônio aumenta na mesma proporção, resultando em uma seletividade mais baixa a nitrogênio gasoso. Esses sistemas se apresentaram mais eficientes que catalisadores de paládio e cobre suportados em estireno-divinilbenzeno sulfonado, relatados na literatura.

5. Entre diversos catalisadores baseados em paládio (5 %) e estanho ou índio (0,5; 2 e 4 %) suportados em estireno-divinilbenzeno sulfonado, avaliados na redução de espécies nitrato, aqueles com melhor desempenho são: a Amostra 5%Pd2%Sn/Sty-DVB, obtido por impregnações sucessivas, em presença de dióxido de carbono, que apresentou uma seletividade a nitrogênio gasoso de 98 % e a uma atividade de  $15,2 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  e a Amostra 5%Pd0,5%In/Sty-DVB, obtido por redução catalítica, na ausência de dióxido de carbono, que conduziu a uma seletividade a nitrogênio gasoso de 89 % e uma de atividade  $18,8 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ .

# **PERSPECTIVAS**

## 6 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir a realização dos seguintes trabalhos futuros:

6.1 Otimização do teor metálico do segundo metal (estanho e índio) de forma a obter catalisadores com melhor desempenho, empregando os métodos de impregnações sucessivas e redução catalítica.

6.2 Estudo das condições operacionais do teste catalítico (fluxo de hidrogênio e massa do catalisador) de modo a evitar os problemas difusionais encontrados nas reações conduzidas na presença de dióxido de carbono.

6.3 Obtenção de catalisadores suportados em estireno-divinilbenzeno sem funcionalização, de modo a estudar o efeito dos grupos sulfonados sobre o desempenho dos catalisadores na reação de redução de espécies nitrato em água.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AYYASAMY, P. M.; SHANTHI, K.; LAKSHMANAPERUMALSAMY, P.; LEE, S. J.; CHOI, N. C.; KIM, D. J. Two-Stage Removal of Nitrate from Groundwater Using Biological and Chemical Treatments. *Journal of bioscience and bioengineering*. V. 104, p. 129-134, 2007

BASILE, F.; FORNASARIA, G.; GAZZANOB M.; VACCARIA, A. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals. *Applied clay science*. V. 16, p. 185-200, 2000.

BARBOSA, D. P. Síntese e avaliação de óxido de ferro suportado em carvão ativado polimérico como catalisador na desidrogenação do etilbenzeno, Dissertação, Goiânia, 2007

BERNDT H., MÖNNICH I., LÜCKE B., MENZEL M.. Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water. *Applied catalysis B: environmental*, V. 30, p. 111-122, 2001.

BOUDART, M.; HWANG, H. S. Solubility of hydrogen in small particles of palladium. *Journal of catalysis*. V. 39, p. 44-52, 1975.

BRATEK, K.; BRATEK, W.; KULAZYNSKI, M. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. *Carbon*. V. 40, p. 2213-2220, 2002.

BROWN, D.R.; RHODES, C.N. A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption. *Thermochimica acta*. V. 294, p. 33-37, 1997.

COLUMBIA M. R., THIEL P. A. The interaction of formic acid with transition metal surfaces, studied in ultrahigh vacuum. *Journal electroanalytical chemistry*. V. 369, p. 1-14, 1994.

CONNER W. C. e FALCONER J. L., Spillover in Heterogeneous Catalysis *Chemistry Reviews*. V 95. p. 759-788, 1995.

COSTA, L. C.; GOMES, A. S.; COUTINHO, F. M. B.; TEIXEIRA, V. G. Chelating resins for mercury extraction based on grafting of polyacrylamide chains onto styrene–divinylbenzene copolymers by gamma irradiation. *Reactive & Functional Polymers*. V. 70, p. 738–746, 2010

COUTINHO, F. M. B.; RABELO, D. Scanning electron-microscopy study of styrene divinylbenzene copolymers. *European polymer journal*, 28, p. 1553, 1992.

COUTINHO, F. M. B.; LUZ, C. T. The Influence Of Diluents On The Formation Of Porous Structure In Ion-Exchanger Resins Based On 2-Vinylpyridine And Divinylbenzene. *European Polymer Journal*, 29, p.1119, 1993.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V. 11, p. 222-233, 2001

DEGANELLO, F.; LIOTTA, L. F.; MACALUSO, A.; VENEZIA, A. M.; DEGANELLO, G. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice-supported Pd-Cu catalysts. *Applied catalysis B: environmental*. V. 24, p. 265-273, 2000.

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

DÖRWALD, F. Z. *Organic Synthesis on solid phase*. wiley - VCH verlag GmbH, Weinheim, 2002

ELMIDAOU, A.; ELHANNOUNI, F.; MENKOUCHI, M. A. S.; CHAY, L.; ELABBASSI, H.; HAFSI, M.; LARGETEAU, D. Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electrodialysis. *Desalination*. V. 136, p. 325-332, 2001

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*. V. 198, p. 309-318, 2001.

FLERE, J. M.; ZHANG, T. C.; Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes. *J. Environ. Eng.* V. 125, p. 721, 1999.

GARRON, A.; LAZAR, K. Characterization by Mossbauer spectroscopy of trimetallic Pd-Sn-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd-Sn-Au/SiO<sub>2</sub> catalysts for denitration of drinking water. *Florence Epron Applied catalysis B: environmental.* V. 65, p. 240-248, 2006.

GARRON, A.; LAZAR, 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.* V. 59, p. 57-69, 2005.

GAŠPAROVIČOVÁ, D.; KRÁLIK, M.; HRONEC, M. Pd-Cu supported on anionic polymers – promising catalysts for removal of nitrates from drinking water. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications.* V. 64, p.502-514, 1999.

GASPAROVICOVA, D.; KRALIK, M.; HRONEC, M.; BIFFIS, A.; ZECCA, M.; CORAIN, B. Reduction of nitrates dissolved in water over palladium-copper catalysts supported on a strong cationic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical.* V. 244, p. 258-266, 2006.

GAŠPAROVIČOVÁ, D.; KRÁLIK, M.; HRONEC, M.; VALLUSOVÁ, 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.* V. 264, p. 93-102, 2007.

GAUTRON, E.; GARRON, A.; BOST, E.; EPRON, F. Synthesis, characterization and catalytic properties of polypyrrole-supported catalysts. *Catalysis communications.* V. 4, p. 435-439, 2003.

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.* V. 38, p. 91-99, 2002

GIROLAMO, M. e MARCHIONNA, M. Acidic and basic ion exchange resins for industrial applications. *Journal of molecular catalysis A: chemical.* V. 177, p. 33-40, 2001

GÓMEZ, M. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.; HONTORIA-GARCÍA, E. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater

in a denitrifying submerged filter. *Journal of hazardous materials*. V. B80, p. 69-80, 2000.

GUIDELINES for Drinking-water Quality. Geneva : WHO Press, 2008.

HART, M.; FULLER, G.; BROWN, D.R.; DALE, J.A.; PLANT, S.; Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: Acidities and catalytic activities in aqueous reactions. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. V. 182, p. 439. 2002.

HASIK, M.; BERNASIK, A.; DRELINKIEWICZ, A.; KOWALSKI, K.; WENDA, E.; CAMRA, J. XPS studies of nitrogen-containing conjugated polymers–palladium systems. *Surface science*. V. 507, p. 916-921, 2002.

HASIK, M.; BERNASIK, A.; ADAMCZYCK, A.; MALATA, G.; KOWALSKI, K.; CAMRA. Polypyrrole-palladium systems prepared in PdCl<sub>2</sub> aqueous solutions. *European polymer journal*. V. 39, p. 1669-1678, 2003.

HELFFERICH, F. *Ion Exchange*, New York, McGraw-Hill, 1995.

HÖROLD, S.; VORLOP, K.-D.; TACKEA, T.; SELLB, M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. *catalysis today*. V. 17, p. 21-30, 1993a.

HÖROLD, S.; TACKE, T.; VORLOP K. D. Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking water: 1. Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity. *Environmental Technology*, V. 14, p. 931, 1993b.

HUANG, S. W.; NEOH, K. G.; SHIH, C. W.; LIM, D. S.; KANG, E. T.; HAN, H. S.; TAN, K. L. Synthesis, characterization and catalytic properties of palladium-containing electroactive polymers. *Synthetic metals*. V. 96, p. 117-122, 1998.

KAPOOR A.; VIRARAGHAVAN, T. Nitrate Removal From Drinking Water-Review. *journal of environmental engineering*. V. 4, p. 371, 1997.

KOCIRIK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. *Carbon*. V. 39, p. 1919-1928, 2001.

KUNIN, R. *Ion Exchange Resins*. Malabar – Florida, Robert E. Krieger Publishing Company, p. 01-03, 1982

LECLOUX, A. J. Chemical, biological and physical constrains in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catalysis today*. V. 53, p. 23-34, 1999.

LI, F.; HUANG, J.; ZOU, J.; PAN, P.; YUAN, G. Preparation and characterization of porous carbon beads and their application in dispersing small metal crystallites. *Carbon*. V. 40, p. 2871-2877, 2002.

MAIA, M. P.; RODRIGUES, M. A.; PASSOS, F. B. Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium–copper catalysts. *Catalysis today*. V. 123, p. 171-176, 2007.

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*. V. 372, p. 40-47, 2010.

NICHOLSON, J. W. *The chemistry of polymers*, Dorset, The royal society of chemistry, 1997

OKAY, O.; KAYA, D.; PEKCAN, O. Free-radical crosslinking copolymerization of styrene and divinylbenzene: real time monitoring of the gel effect using fluorescence probe. *Polymer*. V. 40, p. 6179-6187, 1999.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in polymer science*. V. 25, p. 711-779, 2000.

OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P.; RANGEL, M. C.; RABELO, D. Preparação de carvão ativado polimérico esférico para uso como suporte de catalisador de cobre/magnésio na reação de desidrogenação do etilbenzeno, IV Congresso brasileiro de carbono, 2007.

OLIVEIRA, S. B.; Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono, Tese, Salvador, 2007

PAIDAR, M.; I. ROUSAR, I.; BOUZEK K. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 29 p. 611-617, 1999.

PALOMARES, A. E.; PRATO, J. G.; REY, F.; CORMA, A. Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water. *Journal of catalysis*. V. 221, p. 62-66, 2004.

PIECK, C. L.; MARECOT, P.; QUERINI, C. A.; PARERA, J. M.; BARBIER, J. Influence of Pt-Re interaction on activity and selectivity of reforming catalysts. *Applied catalysis A: general*. V. 133, p. 281-292, 1995.

PINTAR, A.; BATISTA, J.; LEVEE, J.; KAJIUCHI, T. Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Applied catalysis B: environmental*. V. 11, p. 81-98, 1996.

PINTAR, A.; SETINC, M.; LEVEC, L. Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Journal of catalysis*. V. 174, p. 72-87, 1998.

PINTAR, A.; BATISTA, J. Improvement of an integrated ion-exchange/catalytic process for nitrate removal by introducing a two-stage denitrification step Albin. *Applied catalysis B: environmental*, V. 63, p. 150-159, 2006.

PRÜSSE U., HÖROLD S., VORLOP K. D. Einfluß der präparationsbedingungen auf die eigenschaften von bimetallkatalysatoren zur nitratentfernung aus wasser. *Chemie ingenieur technik*. V. 69, p.93-97, 1997

PRÜSSE, U.; HÄHNLEIN, M.; DAUM, J.; VORLOP, K. D.; Improving the catalytic nitrate reduction. *Catalysis today* v. 55, p. 79-90, 2000

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

RABELO, D. Formação da Estrutura Porosa em Copolímeros Estireno-Divinilbenzeno. Tese, Rio de Janeiro, 1993

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.15, p. 186-192, 2005.

REZENDE, S. M.; REIS, M. C.; REID, M. G.; SILVA, P. L.; COUTINHO, F. M. B.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Applied catalysis A: general*. V. 349, p. 198-203, 2008.

RIENÄCKER G., HILDEBRANDT H., Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Mischkristallen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen. [Katalytische Untersuchung an Legierungen, IX]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. V. 248, p. 52-64, 1941.

SAMATYA, S.; KABAY, N.; YÜKSEL, Ü.; ARDA, M.; YÜKSEL, M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. Reactive & functional polymers. V. 66, p. 1206-1214, 2006.

SCHMOLL, O.; HOWARD; J.; CHILTON; J.; CHORUS, I. Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water, London, IWA Publishing, World Health Organization, 2006.

STRUKUL, G.; GAVAGNIN, R.; PINNA, F.; MODAFERRI, E.; PERATHONER, S.; CENTI, G.; MARELLA, M.; TOMASELL, M. Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. Catalysis today, V. 55, p. 139-149, 2000.

TEJERO, J.; CUNILL, F.; IBORRA, M.; IZQUIERDO, J.F.; FITÉ, C. Dehydration of 1-pentanol to di-n-pentyl ether over ion-exchange resin catalysts. Journal of molecular catalysis A: chemical. V.182, p 541-554, 2002.

VLAD, C. D.; DINU, M. V.; DRAGAN, S. Thermogravimetric analysis of some crosslinked acrylamide copolymers and ion exchangers. Polymer Degradation and Stability. V. 79, p. 153–159, 2003.

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

ZORAN A., SASSON Y., BLUM J.. Catalytic transfer hydrogenation of unsaturated compounds by solid sodium formate in the presence of palladium on carbon. Journal of molecular catalysis. V. 26, p. 321-326, 1984.

WANG, Y.; QUA, J.; LIU, H.; HU, C. Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst. Catalysis today. V. 126, p. 476-482, 2007a.

WANG, Y.; QUA, J.; LIU, H. Effect of liquid property on adsorption and catalytic reduction of nitrate over hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. V. 272, p. 31-37, 2007b.

WASIK, E.; BOHDZIEWICZ, J.; BŁASZCZYK, M. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. *Process biochemistry*. V. 37, p. 57-64, 2001.

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

YADAV, G. D.; KIRTHIVASAN, N. Synthesis of bisphenol-A: comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-a-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling. *Applied catalysis A: general*. V. 154, p. 29-53, 1997.

YADAV, G.D., MUJEEBUR RAHUMAN, M.S.M. Cation-exchange resin-catalysed acylations and esterifications in fine chemical and perfumery industries. *Organic Process Research and Development*. V. 6, p. 706-713, 2002.

YEN, P. W.; CHOU, T. C. Temperature programmed oxidation of palladium catalyst: effect of support on the oxygen adsorption behavior. *Applied Catalysis A: General*. V. 198, p. 23-31, 2000.

YOSHINAGA, Y.; AKITA, T.; MIKAMI, I.; and OKUHARA, T. Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over pd-cu supported on active carbon. *Journal of catalysis*, V. 207, p. 37-45, 2002.