

Artigo

Redução Fotocatalítica de Nitrato Utilizando Catalisadores Mono e Bimetálicos Suportados em Nanofios de Dióxido de Titânio e Dióxido de Titânio Dopado com Nitrogênio e Carbono

de Souza, L. B.;* de Oliveira, S. B.; Barbosa, D. P.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (2), 244-272. Data de publicação na Web: 19 de abril de 2018

<http://rvq.sbg.org.br>

Nitrate Photocatalytic Reduction Using Mono and Bimetallic Catalysts Supported on Titanium Dioxide Nanowires and Nitrogen, Carbon Codoped Titanium Dioxide

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

Keywords: Nitrate; photocatalysis; bimetallic catalysts.

Resumo

O nitrato é um dos compostos mais comumente encontrado em cursos d'água devido à infinidade e diversidade de fontes existentes, sejam naturais ou antrópicas. Seu excesso pode levar a diversos prejuízos a saúde e ao meio ambiente, contudo formas baratas e eficientes de tratamento de águas contaminadas com nitrato ainda não são uma realidade. Uma das formas de remediação de aquíferos ou fontes de água contaminadas com nitrato ou nitrito, que pode agregar baixo custo e eficiência, é a utilização da fotocatalise, a qual usa radiação ultravioleta (UV) ou visível como fonte energética para a degradação de nitrato e também de nitrito. Focando nesta forma de tratamento, sintetizou-se novos fotocatalisadores para a redução de espécies nitrogenadas como o nitrato e o nitrito a nitrogênio molecular. Foram utilizados para suportar os catalisadores mono e bimetallicos dois materiais diferentes, nanofios (Nfios) de dióxido de titânio (TiO₂) e dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono (NCTiO₂). Os metais foram depositados na superfície dos suportes pelo método da impregnação. A prata (Ag) e o paládio (Pd) foram utilizados para produzir os catalisadores monometálicos, já os bimetallicos foram obtidos pela deposição do cobre (Cu) e do estanho (Sn) aos primeiros. Os testes fotocatalíticos foram realizados com solução de nitrato de potássio e de ácido fórmico (doador de elétrons) preparada em laboratório, sob fluxo de nitrogênio, com temperatura controlada, fazendo uso de uma fonte de radiação UV. Tanto o suporte Nfios como os catalisadores mono e bimetallicos nele suportados não obtiveram resultados comparáveis ao seu precursor P25, a impregnação metálica praticamente não melhorou a atividade fotocatalítica do material. O suporte NCTiO₂ se mostrou muito efetivo para a redução fotocatalítica de nitrato, com resultados similares ao de seu precursor (Degussa P25, 80 % anatase, 20 % rutilo). A deposição metálica de 5% de Pd e 2 % de Sn em relação à massa total no NCTiO₂ levou a degradação completa do nitrato inicial três horas antes que o melhor resultado encontrado com o P25 (P25-Ag 1%), e seletividade a N₂ de 97 %, a maior dentre os catalisadores estudados. A influência da concentração do doador de elétrons da reação (ácido fórmico), da fonte de radiação e a importância da ativação do catalisador com H₂ antes do ensaio foram observadas. A capacidade de reconstituição dos sítios ativos redutores de nitrato e nitrito do catalisador também foi avaliada, o qual se manteve ativo e com alta seletividade a N₂ após ser reutilizado cinco vezes.

Palavras-chave: Nitrato; fotocatalise; catalisadores bimetallicos.

* Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Campus Riacho Fundo, Fazenda Sucupira, Avenida Cedro, AE 15, QS 16, CEP 71828-006, Brasília, Brasil.

✉ lincoln.souza@ifb.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180020](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180020)

Redução Fotocatalítica de Nitrato Utilizando Catalisadores Mono e Bimetálicos Suportados em Nanofios de Dióxido de Titânio e Dióxido de Titânio Dopado com Nitrogênio e Carbono

Lincoln B. de Souza,^a Sérgio B. de Oliveira,^b Danna P. Barbosa^c

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Campus Riacho Fundo, Fazenda Sucupira, Avenida Cedro, AE 15, QS 16, CEP 71828-006, Brasília-DF, Brasil.

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Rua 75, número 46, Setor Central, CEP 74055-110, Goiânia-GO, Brasil.

^c Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Avenida Universitária, número 1.440, Setor Universitário, CEP 74605-010, Goiânia-GO, Brasil.

* lincoln.souza@ifb.edu.br

Recebido em 9 de dezembro de 2017. Aceito para publicação em 18 de abril de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação dos suportes

2.2. Preparação dos catalisadores mono e bimetalicos

2.3. Teste fotocatalítico

2.4. Determinação da conversão de nitrato, atividade fotocatalítica e seletividade aos produtos da reação

2.5. Determinação de nitrato, nitrito e amônio

2.6. Caracterização dos catalisadores

3. Resultados e Discussão

3.1. Suportes

3.2. Catalisadores monometálicos

3.3. Catalisadores bimetalicos

3.4. Catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%: Efeito da concentração do doador de elétrons, do reuso do catalisador, da ativação do catalisador e da fonte de radiação

4. Conclusões

1. Introdução

A Organização Mundial da Saúde (OMS)

recomendou em seu último relatório sobre a qualidade das águas para o consumo humano seguro, os valores máximos recomendados de 50 e 3 mg L⁻¹ para nitrato e nitrito respectivamente.¹ Apesar de o nitrato (NO₃⁻)

ser encontrado naturalmente no meio ambiente, por ser um importante nutriente de plantas e fazer parte do metabolismo dos seres vivos em geral, o consumo de águas com patamares acima do recomendado pode trazer consequências à saúde humana. Especialmente em bebês recém-nascidos que podem desenvolver a metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul. O nitrito (NO_2^-) pode ser encontrado naturalmente em águas subterrâneas com baixos níveis de oxigênio, ele também contribui para a metahemoglobinemia e seu consumo acima do recomendado pode produzir nitrosaminas dentro do organismo, as quais possuem alguns compostos considerados carcinogênicos.¹

O tratamento de águas com excesso de nitrato pode ser realizado por meio de processos que se utilizam das técnicas de osmose reversa, troca iônica e eletrodialise. As quais removem o nitrato da água sem o degradar, o que ocasiona na acumulação deste poluente em filtros ou membranas formando lodos e salmouras que posteriormente necessitam de tratamento para sua destinação ambientalmente segura. O tratamento biológico transforma NO_3^- (aq.) em nitrogênio (N_2), porém este processo pode levar a produção de outros óxidos de nitrogênio. Além disso, o seu manejo é mais complexo que os outros tipos de tratamentos existentes, pois seu sucesso depende de um controle rígido do pH, da temperatura e da quantidade de nutrientes do meio onde se encontram os micro-organismos.²

A catálise heterogênea é um dos caminhos para que se consiga a degradação de nitrato e nitrito à nitrogênio molecular com produção de baixas quantidades de subprodutos. Diversos estudos exploram a redução catalítica como uma forma de degradação de NO_3^- utilizando como redutor o hidrogênio (H_2), contudo a formação de quantidade considerável de amônio como subproduto é uma das desvantagens deste tipo de tratamento.²⁻⁶ Nos últimos anos vêm se desenvolvendo a técnica de redução fotocatalítica para a degradação de nitrato com o fim de se obterem menores

concentrações finais de subprodutos e para a diminuição dos custos operacionais que na redução catalítica convencional são altos devido a necessidade de injeção de H_2 no sistema.⁷⁻¹² Os melhores resultados descritos na literatura utilizando a redução fotocatalítica são obtidos com o uso de pequenas moléculas de ácidos carboxílicos como redutores, que fornecem à solução reacional dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio importantes para a redução de NO_3^- e para pequena formação de subprodutos indesejáveis. O CO_2 tampona o meio deixando-o em pH ácido, que desfavorece a formação de amônio (NH_4^+), e o H_2 auxilia no aumento da atividade do catalisador empregado. Além disso, por estes ácidos carboxílicos serem comumente subprodutos de tratamentos oxidativos avançados de águas contaminadas com compostos orgânicos, a redução fotocatalítica pode ser empregada sequencialmente para degradar nitratos e nitritos remanescentes.¹²

A escolha do dióxido de titânio (TiO_2) como suporte de catalisadores mono e bimetálicos está relacionada com sua baixa suscetibilidade a envenenamento por CO_2 , propriedade em absorver luz UV, grande resistência térmica, química e biológica, baixa toxicidade ($\text{LD}_{50} > 10.000 \text{ mg/kg}$ peso corporal de ratos¹³), baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade à corrosão e facilidade na geração de elétrons e lacunas necessárias para o processo redox ocorrer.¹²

Este trabalho consistiu na síntese de novos catalisadores mono e bimetálicos suportados em dois materiais diferentes à base de TiO_2 (nanofios e partículas dopadas com nitrogênio e carbono) e na realização de testes fotocatalíticos para a verificação do desempenho destes catalisadores quanto a degradação de nitrato em solução aquosa. Utilizou-se para a produção dos catalisadores monometálicos os metais prata (Ag) e paládio (Pd) e para os bimetálicos foram depositados os metais cobre (Cu) e estanho (Sn) nos catalisadores que continham Ag e Pd. Após a seleção do catalisador com os melhores

resultados em relação à atividade fotocatalítica e a seletividade dos produtos da reação, verificou-se a influência da concentração de ácido fórmico (doador de elétrons da reação), da fonte de radiação, da ativação e do reuso do catalisador na redução fotocatalítica.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação dos suportes

O suporte de dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono, denominado NCTiO₂, foi produzido a partir de 4 g de TiO₂ Degussa P25 (80 % de anatase e 20 % de rutilo) disperso em uma mistura de 10 mL de hidróxido de amônio 30 % e 1-butanol na proporção 1:1 (v/v). Essa suspensão foi colocada em autoclave e aquecida a 100 °C por 4 h. O produto obtido foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. O método de preparação deste suporte foi uma adaptação àquele descrito por Dolat et al¹⁴, uma vez que substituiu-se o TiO₂/A da Indústria Química "Police" S.A. (Polônia) com área superficial BET de 238 m² g⁻¹ pelo Degussa P25 como precursor.

Os nanofios foram produzidos pelo método solvotermal utilizando como precursor 1,5 g de TiO₂ comercial (Degussa P25) adicionado a 50 mL de solução de etanol e solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 10 mol L⁻¹ na proporção 1:1 (v/v), submetido a temperatura de 170 °C em autoclave por 24 horas. Em seguida, a amostra foi filtrada e lavada diversas vezes com HCl diluído (0,1 mol L⁻¹) e água deionizada, até o pH da solução de lavagem chegar próximo a 7. Posteriormente, o sólido lavado foi seco a 60 °C por 12 horas em estufa¹⁵. Este suporte foi chamado de Nfios.

2.2. Preparação dos catalisadores mono e bimetalicos

Os suportes foram dispersos em água e as soluções dos metais selecionados foram adicionadas gota a gota, a temperatura ambiente e sob agitação por 4 h. O solvente da suspensão obtida foi evaporado a 80 °C em aproximadamente 12 h com agitação periódica. O material seco foi aquecido a 90 °C por 24 h na estufa e calcinado a 300 °C por 2h. Para a produção dos catalisadores bimetalicos foi realizado o mesmo procedimento acima, tendo como precursor o catalisador monometálico. Neste trabalho foram produzidos catalisadores monometálicos com a deposição de dois metais diferentes, prata (Ag) e paládio (Pd), na proporção de 5 % e 1 % de metal em relação à massa total do catalisador (mt) a ser obtido^{4,16}. A proporção do segundo metal depositado, cobre (Cu) e estanho (Sn), para a síntese dos catalisadores bimetalicos foi de 0,5, 2 e 4 % (mt).^{4,16} Os catalisadores obtidos foram identificados como Suporte-X%-Y%, o qual X% e Y% se referem ao percentual do primeiro metal (Ag ou Pd) e do segundo metal (Cu ou Sn) depositados em relação a massa total de catalisador. Foram produzidos catalisadores mono e bimetalicos suportados em TiO₂ (Degussa P25) precursor dos suportes, com a finalidade de comparar os resultados com os dos catalisadores suportados em NCTiO₂ e Nfios.

2.3. Teste fotocatalítico

Antes da realização de cada teste, 128 mg de catalisador contendo os metais suportados foi ativado dentro do reator fotocatalítico sob fluxo de H₂ (100 mL min⁻¹) por 1 h, onde os catalisadores monometálicos de Pd foram aquecidos a 150 °C e os demais à 200 °C, conforme a temperatura de redução programada (TPR) de cada material.^{3,17-21} O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e adicionou-se 200 mL de solução de 100 mg L⁻¹ de nitrato, degaseificada com N₂ (100 mL min⁻¹) por 10 min, e 10 mmol L⁻¹ de ácido fórmico.

Os testes foram realizados no reator fotocatalítico ilustrado pela Figura 1, construído de forma a minimizar o efeito da temperatura e dispensar o uso de equipamento elétrico para a agitação do sistema, uma vez que esta é feita pelo fluxo de N_2 que também possui a finalidade de arrastar oxigênio do meio reacional. A entrada de N_2 no reator se dá pelo filtro sinterizado. A sede da lâmpada é inserida na entrada 5 do reator e é resfriada por fluxo de água a 20 °C, a qual resfria todo o sistema. O corpo do reator é de borossilicato, já a sede da lâmpada e o corpo do sistema de resfriamento é de quartzo. Utilizou-se uma lâmpada Osram HNS 16W G5, para emissão

de radiação UV-C (200 – 280 nm), fluxo de N_2 (150 mL min^{-1}) e a temperatura foi mantida a 20 °C por um banho termostatzado. Os suportes de TiO_2 não foram ativados com aquecimento e fluxo de H_2 antes do teste fotocatalítico, pois o processo de ativação empregado não produz sítios de redução nestes materiais, conforme descrito por Sikhwivhilu et al.¹⁷. Com o catalisador que apresentou melhor desempenho foram realizados ensaios na faixa UV-A (360 – 410 e 440 nm) utilizando-se a lâmpada Philips Actinic BL TL 8W G5 e variando-se as concentrações de ácido fórmico (5–30 mmol L^{-1}).

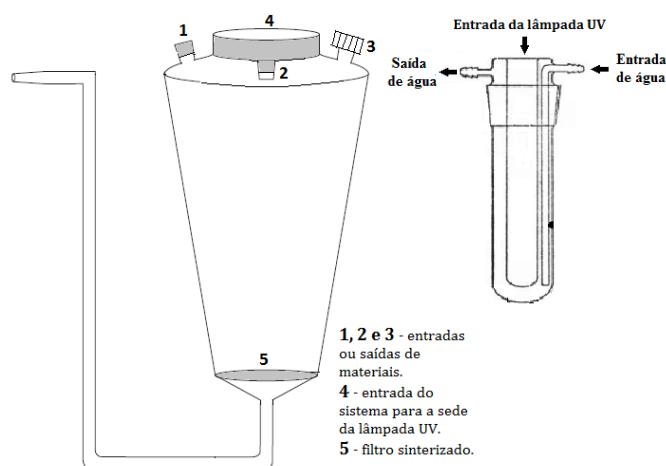


Figura 1. Reator para teste fotocatalítico (à esquerda) e sede da lâmpada de UV (à direita)

Após o final de cada experimento a solução reagente contendo o catalisador foi filtrada através de membrana de nylon com porosidade 0,45 μm . O filtrado foi guardado para determinar possíveis metais lixiviados e o catalisador retido foi seco em estufa a 105 °C por 12 h para caracterização e reuso em um possível novo experimento.

2.4. Determinação da conversão de nitrato, atividade fotocatalítica e seletividade aos produtos da reação.

Durante os ensaios foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução contida no reator nos tempos -30, 0, 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos para determinação de NO_2^- , NO_3^- e NH_4^+ que permitiram calcular a atividade do catalisador (A), a porcentagem de conversão de nitrato ($C_{NO_3^-}$) e as seletividades a NO_2^- ($S_{NO_2^-}$), a NH_4^+ ($S_{NH_4^+}$) e a N_2 (S_{N_2}), conforme Equações 01 a 05. Para os cálculos se considerou que outras espécies NO_x não foram formadas durante os ensaios fotocatalíticos.⁹

$$C_{NO_3^-} (\%) = \frac{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t}{[NO_3^-]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$A (\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}) = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles de NO}_3^-) \times 10^{-6}}{(\text{tempo observado}) \times (\text{massa de catalisador})} \quad (2)$$

$$S_{NO_2^-} (\%) = \frac{[NO_2^-]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{NH_4^+} (\%) = \frac{[NH_4^+]_t}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{N_2} (\%) = 100 - S_{NO_2^-} (\%) - S_{NH_4^+} (\%) \quad (5)$$

onde $[NO_3^-]_0$ é a concentração inicial de nitrato e $[NO_3^-]_t$, $[NO_2^-]_t$ e $[NH_4^+]_t$ são as concentrações de nitrato, nitrito e amônio em um tempo t .

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

2.5. Determinação de nitrato, nitrito e amônio

As alíquotas coletadas da solução contida no reator fotocatalítico foram filtradas em membranas de nylon com porosidade de 0,45 μm para a retirada do catalisador da solução. A determinação de nitrato e nitrito foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), pelo equipamento *Young*

Lin YL9100HPLC, coluna cromatográfica C18 250 x 4,6 x 0,005 mm, detector UV/VIS com comprimento de onda em 210 nm, conforme metodologia descrita por Epron et al.⁵. O íon amônio foi determinado por espectroscopia de absorção molecular UV-VIS com o equipamento *Femto 800 XI*, pelo método do indofenol.²²

2.6. Caracterização dos catalisadores

Para análise elementar de Ag, os catalisadores foram digeridos em 15 mL de solução a 9 mol L⁻¹ de HCl em refluxo aberto a 90 °C, completando-se sempre a solução de HCl. Para a determinação de paládio, cobre e estanho, a digestão foi realizada em solução de água régia em refluxo fechado a 80 °C por 3 horas e depois o volume foi completado para 25 mL com água deionizada. A concentração de cobre e prata nos catalisadores e na solução filtrada ao final da reação foi determinada por espectroscopia de absorção atômica utilizando o equipamento *UNICAM 939 AA*. Já o Pd foi quantificado pelo equipamento *Perkin Elmer AAnalyst 200* e o estanho com o *Perkin Elmer*

ICP-OES 7300DV. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas de amostras sólidas suspensas anteriormente em etanol previamente evaporado por meio do equipamento JEOL JEM-2100, equipado com EDS. As propriedades texturais das amostras foram obtidas por meio de um aparelho automático de adsorção física *Micromeritics ASAP-2020*, as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nas análises texturais foram utilizadas uma massa de 400 a 600 mg de amostra, tratada sob vácuo e aquecimento para remover quaisquer substâncias adsorvidas na superfície. Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um difratômetro *Bruker D8 Discover* utilizando radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $\text{K}\alpha 1\text{Cu}$ que operou em 40 kV e 40 mA.

3. Resultados e Discussão

Foram realizados dois testes experimentais na ausência de catalisador: a) com a lâmpada desligada e com controle de

temperatura e b) com a lâmpada ligada e sem controle de temperatura do sistema. Nos dois casos não ocorreu conversão de NO_3^- , o que mostra que a radiação UV, o aumento de temperatura (até $35\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a presença de ácido fórmico no sistema reacional não forneceram as condições para degradação de nitrato, mostrando que caso haja redução de nitrato no teste fotocatalítico este foi devido a presença de catalisador ativo à reação.

3.1. Suportes

A Tabela 1 apresenta os dados de área superficial específica BET obtidos a partir de curvas adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pelas características das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos suportes, não mostradas aqui, foi possível inferir que todos eles são sólidos maciços lisos sem a existência de poros.

A Figura 2 apresenta a conversão de nitrato $\text{C}_{\text{NO}_3}(\%)$ e a formação de nitrito e de amônio obtidos pelos suportes de catalisador utilizados, até o tempo de 360 min de reação.

Tabela 1. Área superficial BET das partículas do suporte

Amostras	Área superficial BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
NFios	41
NCTiO ₂	47
P25	50

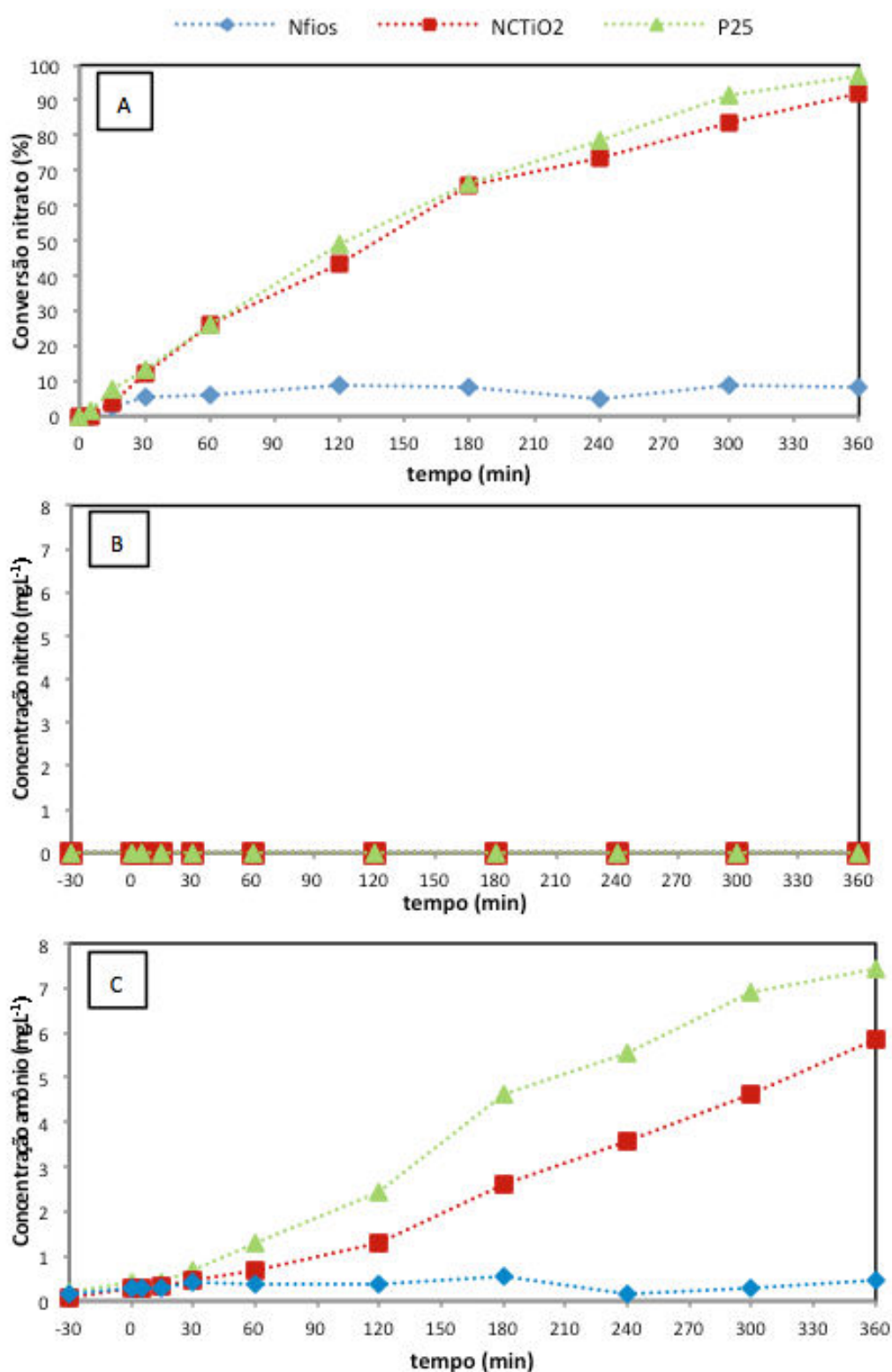


Figura 2. Gráfico da conversão de nitrato (Figura A), formação de nitrito (Figura B) e de amônio (Figura C) pelos suportes Nfios, NCTiO₂ e P25 com o tempo reacional de 360 min. [HCOOH] = 10 mmol L⁻¹ e temperatura da solução 20 °C

Observou-se que o suporte Nfios teve pequena atividade fotocatalítica, uma vez que a conversão de nitrato foi menor que 10 % e se estabilizou a partir do tempo 30 min (Figura 2A). Por outro lado, o NCTiO₂ e o P25 mostraram conversões de nitrato maiores que 90% ao final da reação e bastante similares entre si por todo o período analisado e, consequentemente, atividade fotocatalítica com valores próximos (Figura 2A). Esses dois últimos suportes conseguiram reduzir nitrato à concentração abaixo de 50 mg L⁻¹, valor recomendado pela OMS, em aproximadamente 150 min.¹

Praticamente não ocorreu produção de nitrito pelos suportes analisados durante a reação fotocatalítica (Figura 2B).

Os suportes produziram o íon amônio desde o início da redução fotocatalítica, o P25 foi o que mais produziu, sendo que ao final da reação detectou-se aproximadamente 7,5 mg L⁻¹, cerca de 2 mg L⁻¹ a mais que o observado para o NCTiO₂. Já o Nfios produziu menos de 1 mg L⁻¹ de amônio (Figura 2C).

O resultado obtido com o P25 e o NCTiO₂ surpreende pela grande conversão de NO₃⁻ e baixa formação de NH₄⁺ (7,4 e 5,8 mg L⁻¹, respectivamente), uma vez que não há relato na literatura da conjunção destes dados. Sá et al.⁷ converteram 100 % de NO₃⁻ em 3 horas de reação utilizando o P25 na redução fotocatalítica, porém com seletividade a N₂ de 58 % e formação de pouco menos de 42 mg L⁻¹ de amônio. Tal diferença ao obtido neste trabalho pode ser explicada pela temperatura reacional que os autores utilizaram (34 °C), que aumenta a atividade fotocatalítica, porém diminui a seletividade a N₂, segundo os autores relataram. Yang et al.,⁸ utilizando o TiO₂ Evonik P90, que possui 88 % da fase anatase, conseguiram também conversão de 100 % de NO₃⁻, mas com seletividade a NH₄⁺ em 17 %, superior aos 5 e 8 % obtidos pelos suportes P25 e NCTiO₂ ao final dos 360 min de reação. Já Zhang et al.⁹ e Gao et al.¹⁰ utilizando o P25, obtiveram 15,2 % e 0 % de conversão de nitrato,

respectivamente. Muito inferior aos resultados obtidos neste estudo.

A conversão obtida pode ser explicada pela fotocondutância do TiO₂ nos suportes P25 e NCTiO₂. A redução do nitrato pode ocorrer tanto pelos elétrons fotogerados nos suportes como pelo H₂ presente em meio aquoso proveniente da degradação do ácido fórmico.¹¹ A redução superficial pode ser proporcionada pela criação de sítios ácidos de Lewis expostos (vacâncias de oxigênio) que adsorvem e reduzem nitrato e/ou nitrito em centros Ti³⁺.^{3,11} Fujishima et al.²³ propuseram que a fotocatalise na superfície do TiO₂ ocorre em dois diferentes tipos de grupos Ti-OH, os quais desempenham funções importantes no aprisionamento de cargas, os radicais Ti⁴⁺-•OH (aprisionadores de lacunas) e os grupos Ti³⁺-OH (aprisionadores de elétrons), o que explica a atividade dos suportes. Sá et al.³ acreditam que o processo de redução do nitrato pode também acontecer nos limites ou bordas entre as estruturas cristalinas anatase e rutila, as quais estão presentes no suporte P25 e no NCTiO₂.

O fato de não ter formado nitrito nos experimentos com os suportes leva a inferir que a redução de nitrato à amônio e nitrogênio molecular ocorre em um mesmo sítio ativo da superfície dos suportes, conforme descrito por Sá et al.³.

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

Tabela 2. Dados experimentais dos suportes quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e o tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75 %

Suportes	Conversão de 75% de NO_3^-				Tempo (min)
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)	
P25	8,5	0	7	93	222
NCTiO ₂	7,5	0	7	93	248

Como o suporte Nfios e seus catalisadores suportados não apresentaram conversão de NO_3^- maior que 15 %, estes não foram discutidos neste artigo.

3.2. Catalisadores monometálicos

Os catalisadores monometálicos de Pd na proporção de 1 e 5 % em relação a massa total de catalisador (mt) tiveram conversão fotocatalítica de nitrato abaixo de 10 % e, consequentemente, muito baixa atividade, similar ao encontrado por Gao et al.¹⁰ e por Soares et al.¹¹. Porém, alguns trabalhos de redução catalítica de nitrato na presença de H_2 reportaram grande atividade e conversão para estes catalisadores suportados em P25.^{2,3}

Os catalisadores monometálicos de Ag produzidos tiveram conversão de NO_3^- maior que 50 % somente em dois casos, com 1 % de Ag suportado em P25 e NCTiO₂.

A Figura 3 mostra a conversão de NO_3^- e a formação de NO_2^- e de NH_4^+ durante o período reacional de 360 min para os catalisadores P25-Ag1% e NCTiO₂-Ag1%.

Em termos de conversão de nitrato o P25-Ag1% se destacou com 98 % frente a 90 % do NCTiO₂-Ag1% ao final da reação. Porém, tiveram curvas de conversão muito parecidas, principalmente no início da

reação, as quais se distinguiram a partir do tempo de 60 min e voltaram a se interceptarem somente no tempo de 180 min onde já tinha ocorrido 60 % de conversão.

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

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

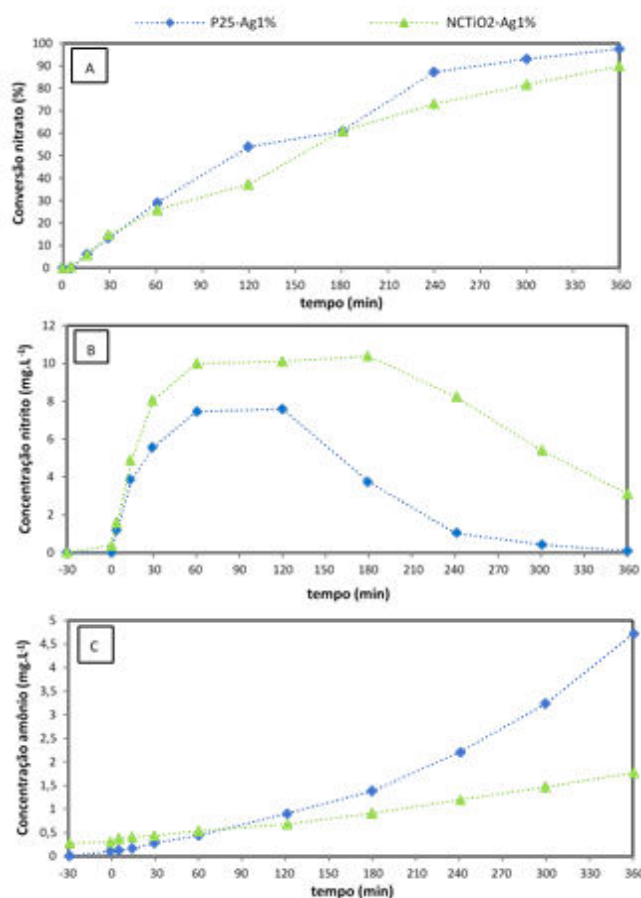


Figura 3. Gráfico da conversão de nitrato (Fig. A), formação de nitrito (Fig. B) e de amônio (Fig. C) na presença dos catalisadores monometálicos P25-Ag1% e NCTiO₂-Ag1%, tempo reacional de 360 min. [HCOOH] = 10 mmol L⁻¹ e temperatura da solução 20 °C

Comparando-se os desempenhos dos suportes e dos catalisadores, infere-se que a deposição metálica levou a formação de sítios ativos adsorvedores/redutores de nitrito muito próximos uns dos outros, o que possibilitou a menor formação de amônio, uma vez que a geração de amônio é desfavorecida com a proximidade de sítios que adsorvem e reduzem nitrito.²⁴

Observou-se pelos dados de seletividade a N₂ (Tabela 3) muita similaridade entre os dois catalisadores, apesar do P25-Ag1% degradar 75 % de nitrato mais rapidamente que NCTiO₂-Ag1%, mostrando maior atividade fotocatalítica. Na comparação da seletividade dos produtos da reação quando se converteu

75 % de nitrato, o NCTiO₂-Ag1% teve seletividade ao NO₂⁻ 6 % maior e ao NH₄⁺ 5 % menor que o P25-Ag1%. Os sítios ativos de redução de nitrito no catalisador NCTiO₂-Ag1% possivelmente possuem uma interação mais íntima entre si, se encontram mais agregados, do que os existentes no P25-Ag1%, devido a menor formação de amônio e dificuldade na degradação do intermediário. A agregação desses sítios dificulta a adsorção/redução rápida de nitrito, pois os ânions ligados à superfície repelem aqueles dispersos na solução impedindo o acesso e levando a saturação destes sítios por um maior período.

Tabela 3. Dados experimentais dos catalisadores P25-Ag1% e NCTiO₂-Ag1% quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, com tempo de reação correspondente a conversão de nitrato de 75%

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

3.3. Catalisadores bimetálicos

Visando aumentar a eficiência dos catalisadores, frente aos suportes e aos catalisadores monometálicos, foram selecionados dois metais (Cu e Sn) como promotores eletrônicos catalíticos na redução do nitrato.^{4,11,16} Deste modo, a deposição de um segundo metal na superfície do catalisador monometálico pode levar à diminuição da taxa de recombinação elétron/lacuna do semiconductor devido a melhor separação de cargas no material, tornando mais rápida e fácil a reação de redução fotocatalítica de nitrato.⁷

Os catalisadores bimetálicos suportados em P25-Ag5%, um com 2 % de cobre (Cu) e o outro com 2 % de estanho (Sn) não apresentaram conversão fotocatalítica.

A Figura 4 apresenta os resultados dos catalisadores bimetálicos relativos à conversão de nitrato, a formação de nitrito e de amônio somente para aqueles que tiveram conversão fotocatalítica de nitrato acima de 50%, sendo todos suportados em NCTiO₂.

Como o catalisador monometálico NCTiO₂-Ag1% teve conversão maior que 90

%, decidiu-se usá-lo como suporte para um segundo metal (Cu ou Sn). Neste caso, dois catalisadores se destacaram com conversão fotocatalítica maior que 58 % após 360 min de reação, NCTiO₂-Ag1%-Sn0,5% e NCTiO₂-Ag1%-Cu2% (Figura 4). Já utilizando o NCTiO₂-Ag5% como suporte não se obteve conversões maiores que 20%. A deposição de um segundo metal aos catalisadores monometálicos de Ag em qualquer proporção não melhorou o desempenho do material quanto a sua atividade fotocatalítica e conversão de nitrato.

Os catalisadores NCTiO₂-Ag1%-Cu2% e NCTiO₂-Ag1%-Sn0,5% apresentaram conversão de nitrato de maneira quase linear durante as 6 horas de reação. A formação de nitrito foi bem acentuada com máximo em aproximadamente 4,5 e 5,5 mg L⁻¹, respectivamente. A evolução de nitrito mostra uma tendência de queda ao final das 6 h de reação que leva a inferir que a reação não se encontra próxima do equilíbrio, logo, com o tempo, mais nitrito deverá ser convertido a outras espécies nitrogenadas. Estes catalisadores também são os que mais formaram amônio dentre aqueles mostrados na Figura 5, cerca de 5 e 6 mg L⁻¹, respectivamente.

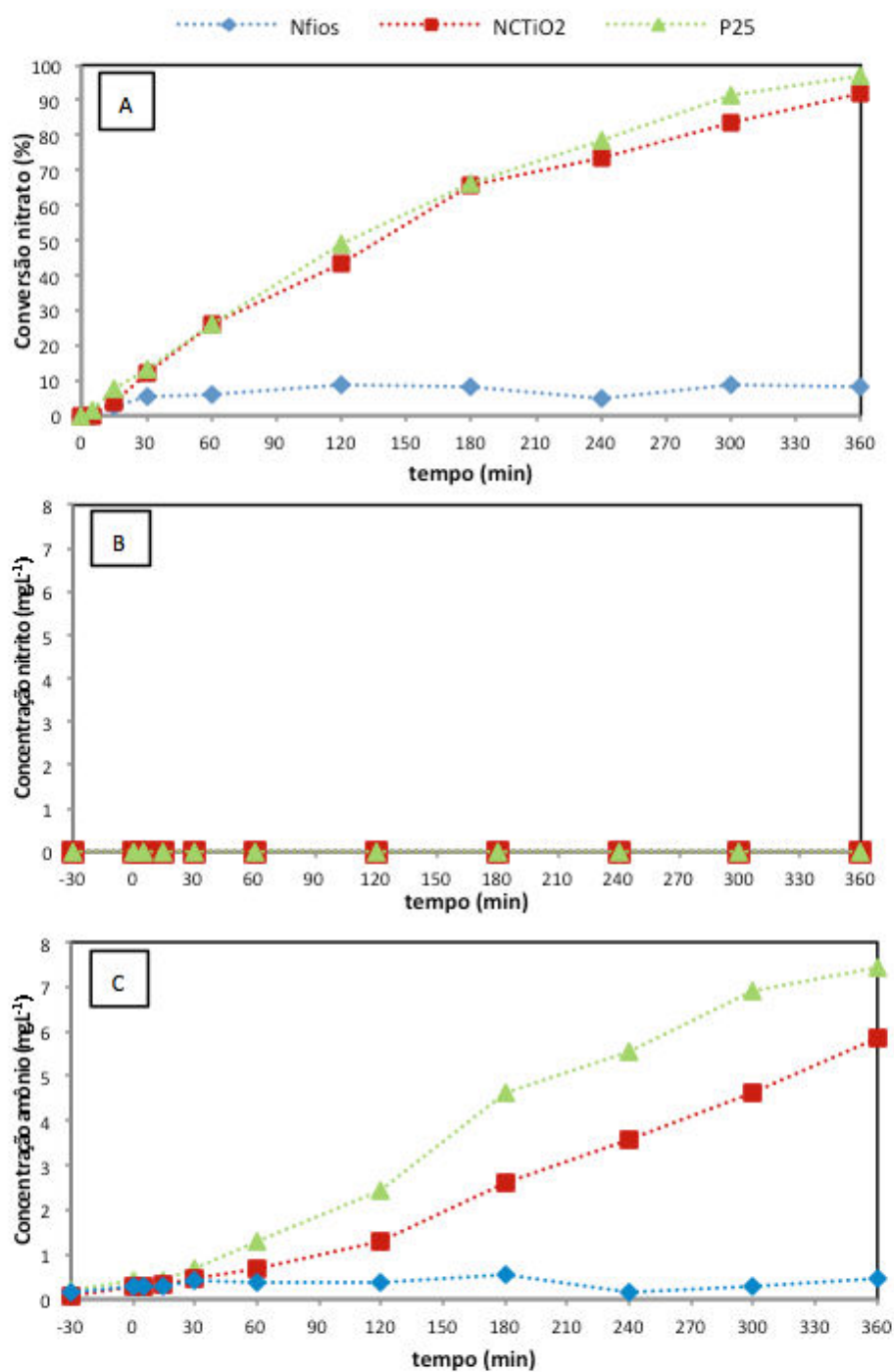


Figura 4. Gráfico da conversão de nitrato (Figura A), formação de nitrito (Figura B) e de amônio (Figura C) pelos catalisadores bimetálicos NCTiO₂-Ag1%-Cu2%, NCTiO₂-Ag1%-Sn0,5%, NCTiO₂-Pd5%-Sn0,5%, NCTiO₂-Pd5%-Sn2% e NCTiO₂-Pd5%-Sn4%, tempo reacional de 360 min [HCOOH] = 10 mmol L⁻¹ e temperatura da solução 20 °C

Apesar do catalisador NCTiO₂-Pd5% ter apresentado atividade fotocatalítica desprezível, foram depositados nele o segundo metal (Cu ou Sn), uma vez que

catalisadores bimetálicos com estes metais são descritos na literatura como sendo bastante ativos para a redução de nitrato.^{4,11,16,24-40}

Surpreendentemente, os catalisadores suportados contendo Pd-Cu, tão bem descritos na literatura, não alcançaram valores de degradação de nitrato acima de 30%. O NCTiO₂-Pd5%-Cu0,5% teve o melhor resultado convertendo 28 % do nitrato inicial. Soares et al.¹¹ conseguiram conversão fotocatalítica maior que 80 % utilizando 80 mmol L⁻¹ de ácido fórmico como agente doador de elétrons da reação. Considerando a redução catalítica com fluxo de H₂ durante a reação, catalisadores bimetalicos de Pd-Cu suportados em TiO₂ alcançaram conversão de nitrato próximo ou igual a 100 % em diversos trabalhos.^{27-31,39}

Todos os catalisadores bimetalicos de Pd e Sn suportados em NCTiO₂ testados tiveram melhora na performance frente ao suporte e aos catalisadores monometalicos estudados. A conversão foi maior que 90 % ao final de 360 minutos. Aquele com Sn a 2% (mt) foi o que obteve maior atividade fotocatalítica, chegando a mais de 99 % de conversão de nitrato em 240 minutos, dentre todos os catalisadores de Pd e Sn testados.

A formação de nitrito para os catalisadores bimetalicos de Pd e Sn possui semelhanças entre si, quanto à ocorrência de um máximo de concentração entre os tempos 15 e 60 min com subsequente queda com o decorrer da reação. A maior concentração de nitrito dentre estes catalisadores é observada com o NCTiO₂-Pd5%-Sn2% que produz 5 mg L⁻¹ no tempo de 30 min, contudo é o único que o degrada completamente em 240 min de reação. Os outros dois (NCTiO₂-Pd5%-Sn4% e NCTiO₂-Pd5%-Sn0,5%) deixam resíduos de nitrito de aproximadamente 0,7 e 0,1 mg L⁻¹, respectivamente, ao final do período reacional. A formação de amônio para estes catalisadores fica muito próxima, situando-se entre 4 e 5 mg L⁻¹ ao final do experimento.

O catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica na conversão 75 % do nitrato inicial, alcançando essa conversão em 49 e 95 minutos antes dos

catalisadores NCTiO₂-Pd5%-Sn0,5% e NCTiO₂-Pd5%-Sn4%, respectivamente (Tabela 5). Apesar da seletividade dos produtos obtidos pelo NCTiO₂-Pd5%-Sn2% só ter sido melhor em relação ao NH₄⁺, a seletividade a NO₂⁻ e a N₂ foi bem próxima aos outros dois catalisadores com Pd e Sn (Tabela 5). Sendo a quantidade de NO₂⁻ produzido pelo NCTiO₂-Pd5%-Sn2% em 124 min. (conversão de 75 % de nitrato) igual a 2,8 mg L⁻¹, abaixo dos valores recomendados pela OMS.¹

As diferenças de atividade e seletividade a N₂ entre os catalisadores bimetalicos com Pd e Sn, os monometalicos e os suportes podem ser entendidas pela mudança na distribuição dos sítios ativos na redução de nitrato e nitrito.²⁴ Sugere-se que nestes catalisadores bimetalicos a maior atividade e a menor formação de nitrito se devem ao maior número de sítios ativos que reduzem nitrato e nitrito. Já a maior formação de amônio se deve a maior dispersão dos sítios de redução de nitrito que favorece a geração de amônio.

A Figura 5 apresenta as imagens obtidas por MET do suporte NCTiO₂ e do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%. Pode se observar que os grânulos do suporte têm distribuição de diâmetro entre 10 – 100 nm, superfície lisa e maciça com extremidades arredondadas lembrando seixos. As imagens dos catalisadores mostraram que os metais Pd e Sn se encontram depositados na superfície do suporte. Não se observam rugosidades nos grânulos. Verificou-se por EDS que há presença dos metais Pd e Sn juntos em um mesmo grânulo do suporte no catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%. O que pode explicar seu melhor desempenho frente aos outros catalisadores.

Os catalisadores bimetalicos com prata, Tabela 6, lixiviaram praticamente todo o segundo metal depositado, cobre e estanho, após o teste fotocatalítico. Já os catalisadores bimetalicos com Pd não mostraram indícios de lixiviação em nenhum dos dois metais depositados.

Tabela 5. Dados experimentais dos catalisadores NCTiO₂-Pd5%-Sn0,5%, NCTiO₂-Pd5%-Sn2% e NCTiO₂-Pd5%-Sn4% quanto à atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e o tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75%

Catalisador	Conversão de 75% de NO ₃ ⁻				
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^- \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	S _{NO2} (%)	S _{NH4+} (%)	S _{N2} (%)	Tempo (min)
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn0,5%	9,0	1	4	95	173
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn2%	12,4	5	3	92	124
NCTiO ₂ -Pd5%-Sn4%	6,5	3	5	92	219

Tabela 6. Porcentagem de metais adicionado e depositado na superfície dos catalisadores NCTiO₂-Ag1% e NCTiO₂-Pd5%, em catalisadores novos e usados uma vez

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

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

Verifica-se que a quantidade de Sn adicionada não é totalmente depositada na superfície do catalisador monometálico e a adição superior a 2 % de Sn (mt) não aumentou a quantidade impregnada à superfície, o que demonstra que o Sn se depositou na superfície do catalisador monometálico em sítios específicos que se saturaram, conforme observado na Tabela 6.

Apesar de existir quantidade semelhante de Sn nos catalisadores NCTiO₂-Pd5%-Sn2% e NCTiO₂-Pd5%-Sn4%, os ensaios fotocatalíticos destes dois materiais deram resultados bastante diferentes (Tabela 5). Possivelmente explicado pela diferença de distribuição do Sn na superfície dos dois catalisadores, devido a diferentes concentrações das soluções de Sn

inicialmente adicionada no catalisador monometálico.

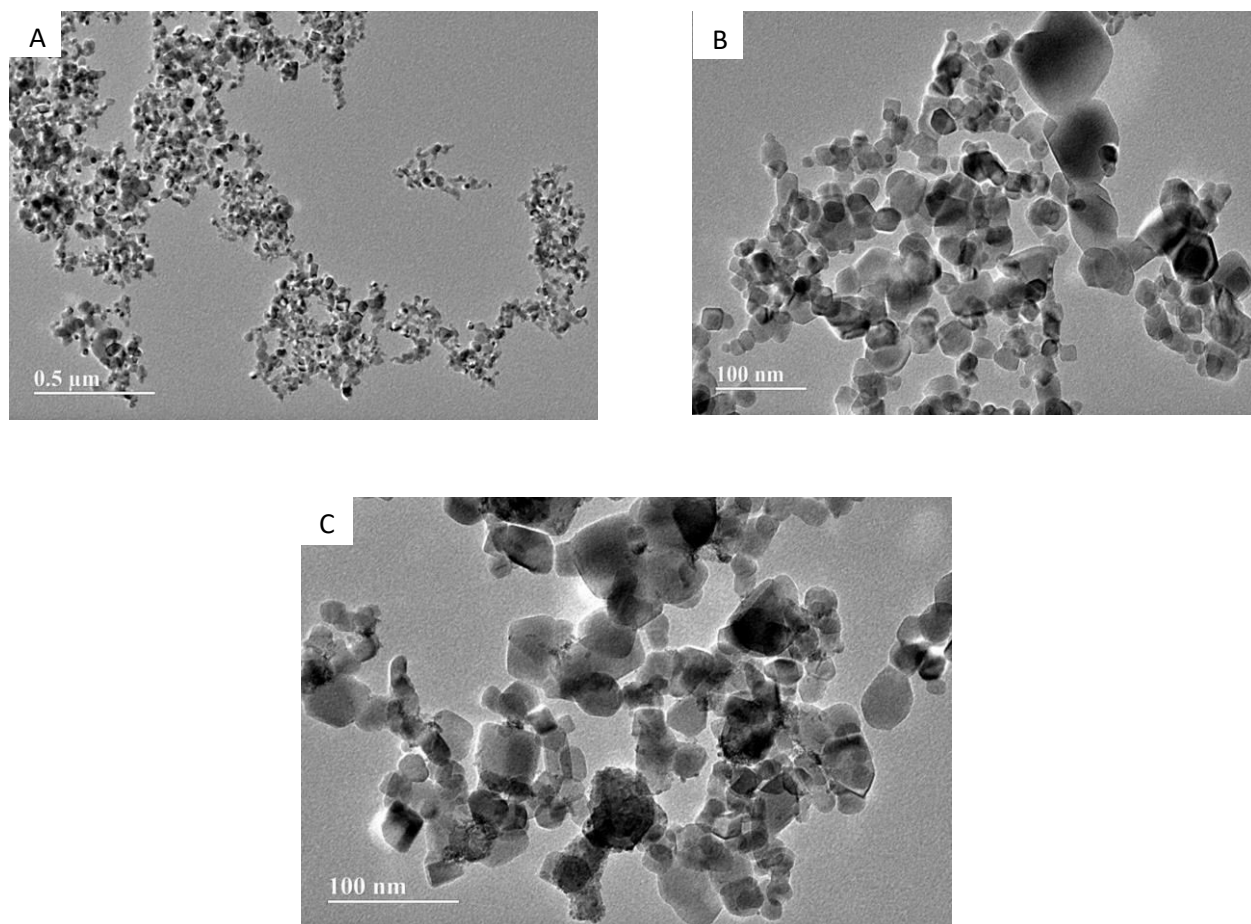


Figura 5. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do suporte NCTiO_2 (A e B) e do catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ (C)

3.4. Catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$: Efeito da concentração do doador de elétrons, do reuso do catalisador, da ativação do catalisador e da fonte de radiação.

A partir dos resultados apresentados, buscou-se otimizar algumas variáveis reacionais do processo de redução fotocatalítica utilizando o $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$, que teve a maior atividade fotocatalítica dentre os catalisadores trabalhados. Foram observados os efeitos da concentração do doador de elétrons, da

ativação (redução) do sítio metálico no catalisador, da fonte de radiação e da estabilidade físico-química do catalisador após ser reutilizado cinco vezes.

Moléculas de cadeias curtas de ácidos carboxílicos são muito utilizadas em reações fotocatalíticas de redução de nitrato por levarem a altas conversões e por serem produtos comuns na incompleta mineralização de compostos orgânicos que sofreram tratamento oxidativo avançado (POA), o que possibilita futuramente conjugar tratamentos oxidativos e redutivos em águas poluídas.¹² O ácido fórmico tem sido usado como modelo de doador de elétrons em

estudos de redução fotocatalítica de nitrato e sua utilização é justificada pela alta conversão observada quando este se encontra presente na solução, se comparado com outros redutores, além dos produtos de sua decomposição tamponar o meio reacional, inibindo a formação de amônia.⁷

A Figura 6 apresenta as curvas de conversão de nitrato, formação de nitrito e amônio para diversas concentrações de ácido fórmico (HCOOH) de 5 a 30 mmol L⁻¹, utilizando o NCTiO₂-Pd5%-Sn2%. Observou-se na Figura 6A que a conversão fotocatalítica é dependente da concentração de HCOOH, em concentrações entre 6,5 e 15 mmol L⁻¹ ocorreram conversão de 100 % em até 240 min. Quando utilizado 5 mmol L⁻¹ de HCOOH na solução reagente, chegou-se a 72 % de conversão neste tempo, patamar que se mantém constante até o final da reação, ocasionado pelo possível total consumo do agente doador de elétrons (HCOOH) na redução fotocatalítica de nitrato. Conclui-se então que há uma concentração limitante de doador de elétrons que situa entre 5 – 6,5 mmol L⁻¹ de HCOOH para que haja a completa degradação de nitrato na condição reacional. Conversão semelhante é obtida com 30 mmol L⁻¹ após 360 min de reação, porém verifica-se um comportamento quase linear da redução de nitrato ao longo do experimento, possivelmente há excesso de HCOOH que é adsorvido na superfície do catalisador, saturando sua superfície e impedindo o acesso do nitrato aos sítios ativos responsáveis pela sua redução.^{9,11,23} Assim, a competição por sítios ativos diminui a velocidade da redução de nitrato e sua completa conversão. Este comportamento, na existência de grande concentração de redutor na solução, sugere que as reações de

redução de nitrato e nitrito ocorrem preferencialmente nos sítios ativos na superfície do catalisador, ao invés de reações com espécies radicalares (CO[•]₂⁻) gerados pela degradação do HCOOH, conforme proposto em alguns artigos.^{9,12}

As curvas de formação de nitrito (Figura 6B), de modo geral são muito parecidas com as já apresentadas neste trabalho. No entanto, quando presente 5 mmol L⁻¹ de HCOOH, a partir de 240 min a degradação de nitrito estabilizou, no mesmo tempo em que a conversão de nitrato também cessou, corroborando para a explicação de que a quantidade de HCOOH é insuficiente para o andamento da reação. A curva da evolução de nitrito, considerando 30 mmol L⁻¹, também difere das outras curvas, pois houve um máximo em 60 min com leve queda até 360 min, levando a concluir que o nitrito também compete com HCOOH pelos sítios ativos da superfície do material.²³

O ensaio que apresentou maior concentração de amônio (7,2 mg L⁻¹) no final da reação foi aquele com 6,5 mmol L⁻¹ de HCOOH, o qual pode estar relacionado a maior elevação do pH do meio reacional (Tabela 7) em relação àqueles experimentos que converteram mais de 90 % de nitrato, pois tal aumento de pH favorece a formação de amônio.¹² As menores concentrações de amônio observadas foram com os experimentos com 5 e 30 mmol L⁻¹ de HCOOH, devido a menor conversão de nitrato obtida. Os testes com 6,5, 10 e 15 mmol L⁻¹ de agente doador de elétrons formaram amônio mesmo após a degradação total de nitrato e nitrito em 240 min, o que mostrou que espécies nitrogenadas residuais adsorvidas no catalisador sofrem preferencialmente redução “over reduction”.

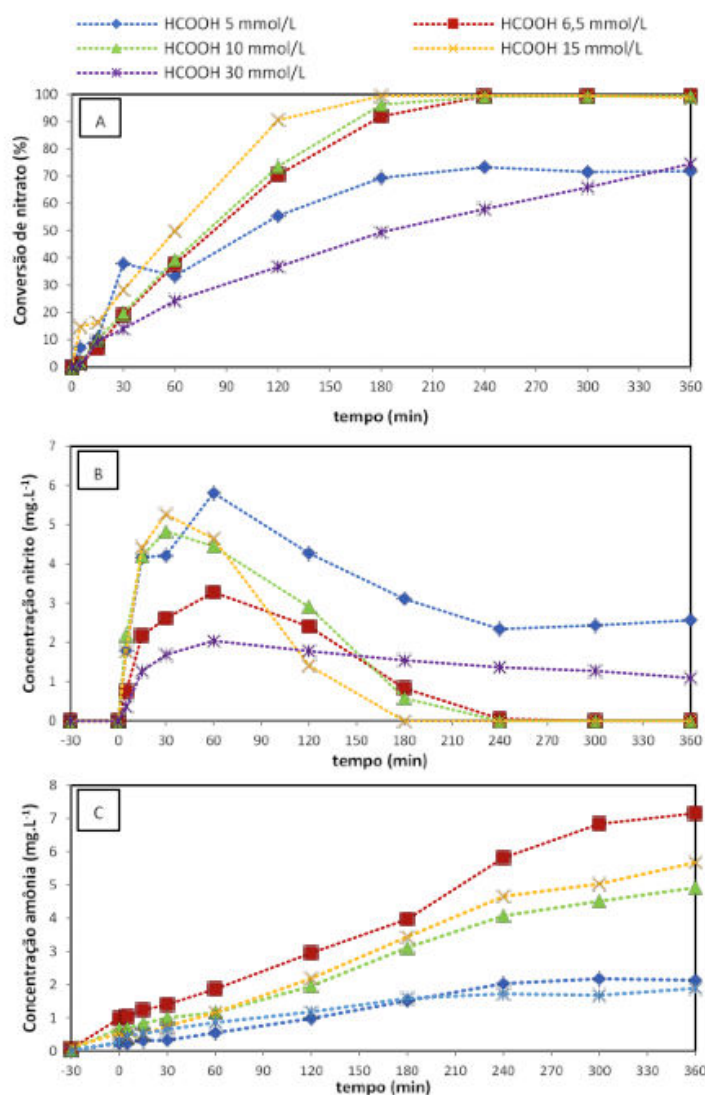


Figura 6. Gráfico da conversão de nitrato (Figura A), formação de nitrito (Figura B) e de amônio (Figura C) em diferentes concentrações (5 mmol L⁻¹; 6,5 mmol L⁻¹; 10 mmol L⁻¹; 15 mmol L⁻¹ e 30 mmol L⁻¹) de ácido fórmico (HCOOH) até o tempo reacional de 360 min. Temperatura de reação 20 °C

A Tabela 7 ilustra a variação de pH para as diversas concentrações de HCOOH na solução, a qual é explicada pela troca iônica entre as hidroxilas (OH⁻) de titanóis (Ti-OH) e o nitrato e/ou nitrito, o que faz com que as primeiras sejam liberadas para a solução e mantenham a eletroneutralidade da solução¹¹, e também pelo consumo de hidrônios (H₃O⁺) nas reações de redução fotocatalítica.^{9,12} A diminuição da quantidade de HCOOH evidenciou os limites da capacidade tamponante deste ácido nos

testes, o pH da solução ao final das reações com 5 e 6,5 mmol.L⁻¹ indicou o mínimo que se pode adicionar de agente doador para que se consiga conversão de 100% de nitrato com o catalisador estudado. Em contrapartida, a presença de excesso de agente doador/tamponante compromete a velocidade da reação fotocatalítica pela dificuldade de acesso do nitrato e/ou nitrito aos sítios de adsorção/redução na superfície do catalisador e não se verificou variação de pH ao final do experimento. Portanto, a

concentração ideal de ácido fórmico ficou entre 10 e 15 mmol L⁻¹, que em 180 min de reação degradaram todo nitrato inicial,

formou pequena quantidade de nitrito, além de formação de amônio abaixo de 6 mg L⁻¹.

Tabela 7. A influência da concentração de HCOOH na conversão de nitrato C_{NO3}⁻(%) e formação de NO₂⁻ e NH₄⁺ pelo NCTiO₂-Pd5%-Sn2%

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

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

O estudo da concentração HCOOH na reação de redução fotocatalítica de nitrato mostrou uma conversão de 100% com pequenas quantidades de doador de elétrons, se comparado com o relatado na literatura, o que é vantajoso devido a menor quantidade de HCOOH ou HCOO⁻ residual ao final da fotodegradação de nitrato.^{7-9,11,12,39,40}

Um importante parâmetro a ser analisado é a razão molar entre HCOOH e NO₃⁻, na qual variações deste parâmetro determinam teoricamente quais produtos são favorecidos, para a degradação de nitrato a N₂ esta razão deve ser de 2,5, para maior formação de nitrito e de amônio os valores devem ser 1 e 4, respectivamente,⁸ conforme as reações de redução do nitrato (Figura 7).

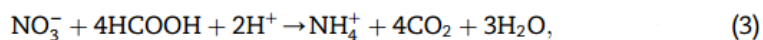
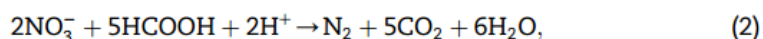
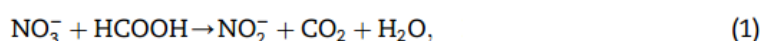


Figura 7. Equações químicas da reação de nitrato com ácido fórmico⁸

A razão molar entre HCOOH:NO₃⁻ igual a 9, encontrada neste trabalho para o catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%, é aquela em que se obteve maior atividade e seletividade a N₂ (Figura 8), bem acima da razão teórica (Figura 7). A diferença das razões teórica e real se deve a efeitos cinéticos do sistema,

como impedimentos de sítios ativos, aspectos difusionais, temperatura, dentre outros. Portanto, para se conseguir os melhores resultados deve-se trabalhar próximo desta razão, considerando o aparato e variáveis experimentais e o catalisador utilizado neste trabalho.

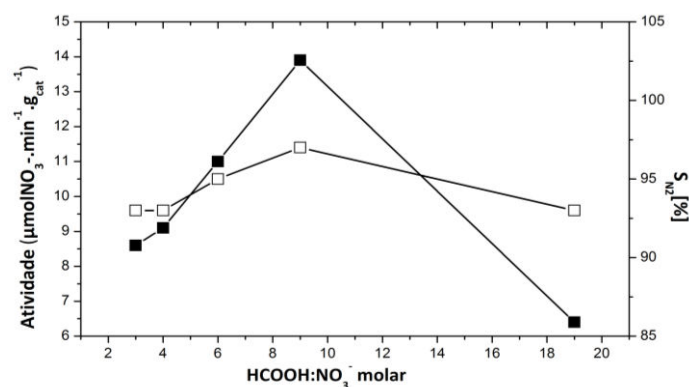


Figura 8. Gráfico da razão molar de HCOOH:NO₃⁻ pela atividade e seletividade a N₂ do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% em 180 min de irradiação. Quadrado vazio (□) = seletividade a

N₂ e quadrado cheio (■) = atividade do catalisador.

A adição de 15 mmol L⁻¹ de HCOOH à solução de nitrato a ser degradada fotocataliticamente melhora todas as variáveis constantes na Tabela 8, frente a outras concentrações do redutor. Utilizando esta concentração de ácido fórmico, houve

melhora da seletividade a N₂, incremento na seletividade à NO₂⁻ e NH₄⁺ e se converteu 75 % de nitrato em 17 e 36 minutos antes daqueles experimentos que continham 10 e 6,5 mmol L⁻¹ de HCOOH, respectivamente.

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

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

A Figura 9A mostrou que a ativação do catalisador e a faixa espectral da radiação incidente do material são determinantes para a conversão completa de nitrato. A utilização de lâmpada UV-A alterou muito pouco a conversão de nitrato, cerca de 9 % maior para o primeiro teste. O catalisador, portanto, necessitou de comprimentos de onda menores que na região do UV-A para que ocorresse o processo de transição

eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução e a fotocatalise se processasse com os elétrons energeticamente excitados na superfície do catalisador. Quando se mudou para a radiação UV-C, porém sem ativar o catalisador, verificou-se apenas uma leve melhora deste resultado, apontando que a reação de redução se processou preferencialmente em sítios ativos reduzidos

da superfície do catalisador gerados na ativação com H_2 *in situ*. Logo, percebe-se a complexidade inerente ao processo fotocatalítico em questão, pois não basta apenas contemplar uma das variáveis, como o comprimento de onda que tenha energia superior ao bandgap do catalisador. Se não

houver sítios ativos que concentrem ou aprisionem as cargas elétricas geradas, a conversão não será satisfatória, e vice-versa.

A curva de formação de nitrito (Figura 9B) revelou alguns pontos em comum em relação ao mecanismo da reação que ocorreu com os suportes.

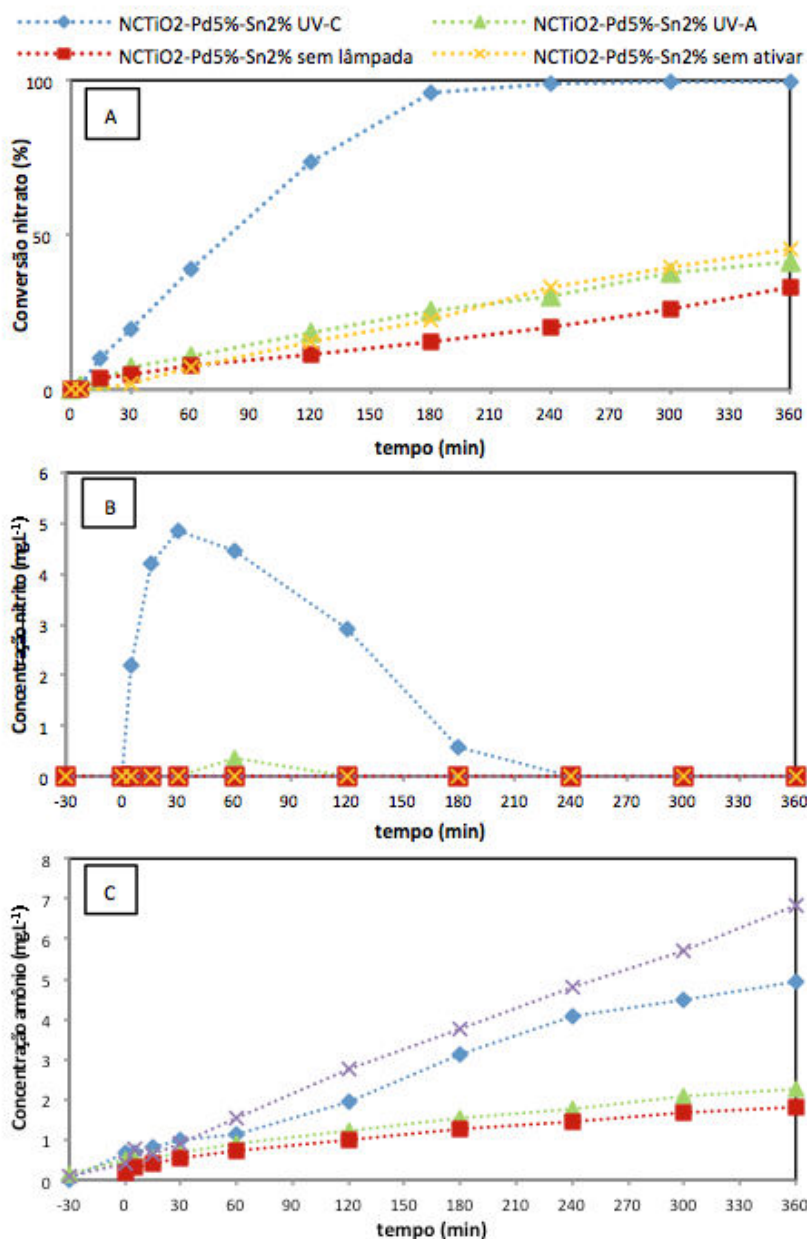


Figura 9. Gráfico da conversão de nitrato (Figura A), formação de nitrito (Figura B) e de amônio (Figura C) pelo catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% com lâmpada UV-C, UV-A, sem lâmpada e sem ativar o catalisador e com a lâmpada UV-C até o tempo reacional de 360 min. [HCOOH] = 10 mmol L⁻¹ e temperatura da solução 20 °C

Primeiro, praticamente não houve liberação de nitrito para a solução quando não se ativou o catalisador, não se ligou a lâmpada ou se utilizou a região UV-A como fonte de radiação. Provavelmente a redução de nitrato nestes três ensaios ocorreu em um mesmo sítio ativo produzindo ao final N_2 ou NH_4^+ , o qual pode ser o mesmo do suporte precursor, rota que pode ter sido favorecida pela falta de energia para geração ideal de elétrons e lacunas, ou pela falta de sítios ativos reduzidos que aprisionassem estas cargas.

Surpreendentemente quando não se ativou o catalisador produziu-se a maior quantidade de amônio (Figura 9C) que pode ser atribuído ao favorecimento da redução de nitrito pelo H_2 ao invés dos elétrons aprisionados na superfície e/ou pela grande dispersão dos sítios ativos de adsorção de nitrato e nitrito que favoreceram a redução para amônio.^{2,6}

Um aspecto importantíssimo para a aplicabilidade do catalisador é saber quantas vezes ele pode ser reutilizado sem perder sua atividade e seletividade iniciais, resultando num maior tempo de vida do mesmo. Saber se esta reutilização necessita de ativação a cada teste experimental também é fundamental para entender a perda de eficiência do material. Utilizou-se o prefixo

“t” e um número para indicar quantas vezes foi reutilizado o catalisador, por exemplo, t5 indica que o catalisador foi reutilizado 5 vezes.

Ao se testar o catalisador que já foi usado uma vez (t1) sem ativá-lo in situ, se observou a menor conversão de nitrato dentre aqueles presentes na Figura 10A, mostrando mais uma vez que a produção de sítios ativos reduzidos é essencial para a degradação total de nitrato. Agora, na comparação deste catalisador com aquele novo que não foi ativado, descrito na Figura 9A, verificou-se uma diferença de 30% de conversão, a qual pode estar ligada a maior quantidade de sítios ativos reduzidos remanescentes de uma primeira ativação com H_2 . Os resultados da conversão de nitrato, mostrado na Figura 10A, revelaram que o catalisador não se desativa ou é envenenado facilmente, pois ocorreu uma queda para 81% de conversão ao final da reação somente na quinta vez em que ele foi reutilizado.

A queda na taxa de conversão de nitrato provavelmente é devido a coalescência dos metais na superfície do suporte como pode ser observado na Figura 11, onde é verificado o crescimento das partículas de metais depositados no catalisador reutilizado 5 vezes em comparação aquele não utilizado.

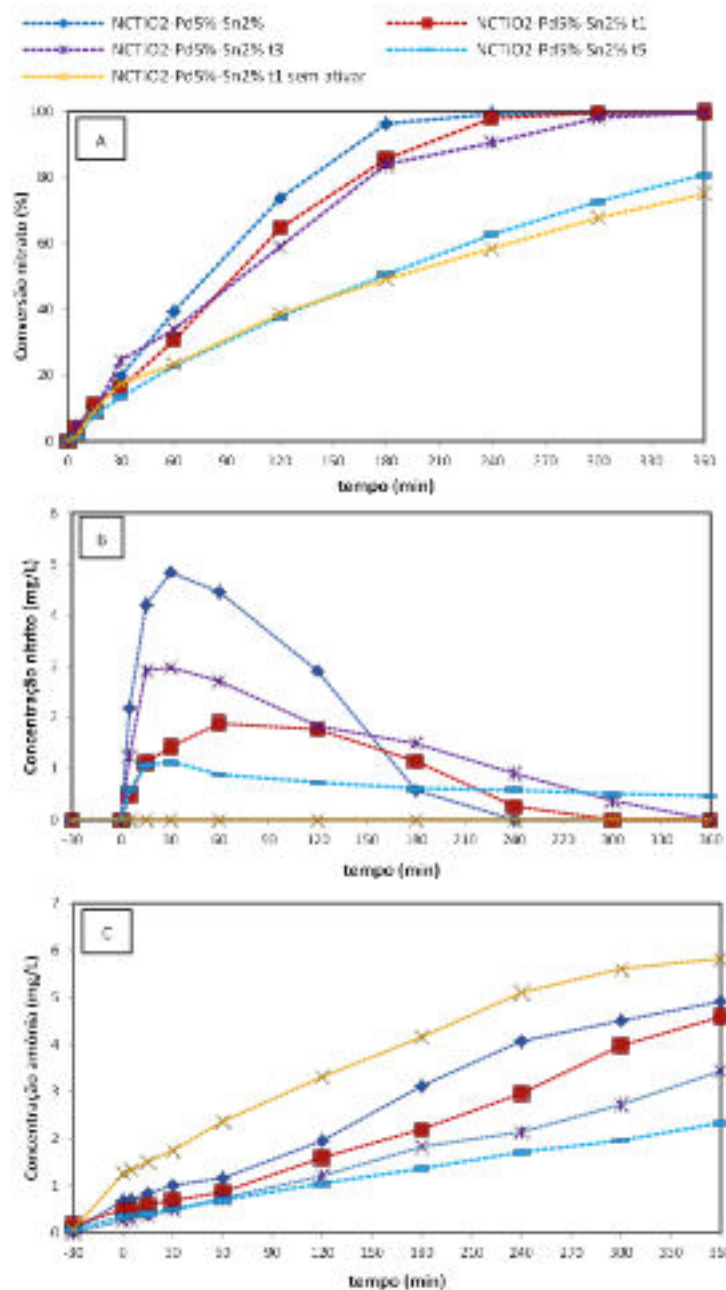


Figura 10. Gráfico da conversão de nitrato (Figura A), formação de nitrito (Figura B) e de amônio (Figura C) pelo catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2%, reutilizado por cinco vezes e reutilizado uma vez sem ativar o catalisador novamente até o tempo reacional de 360 min

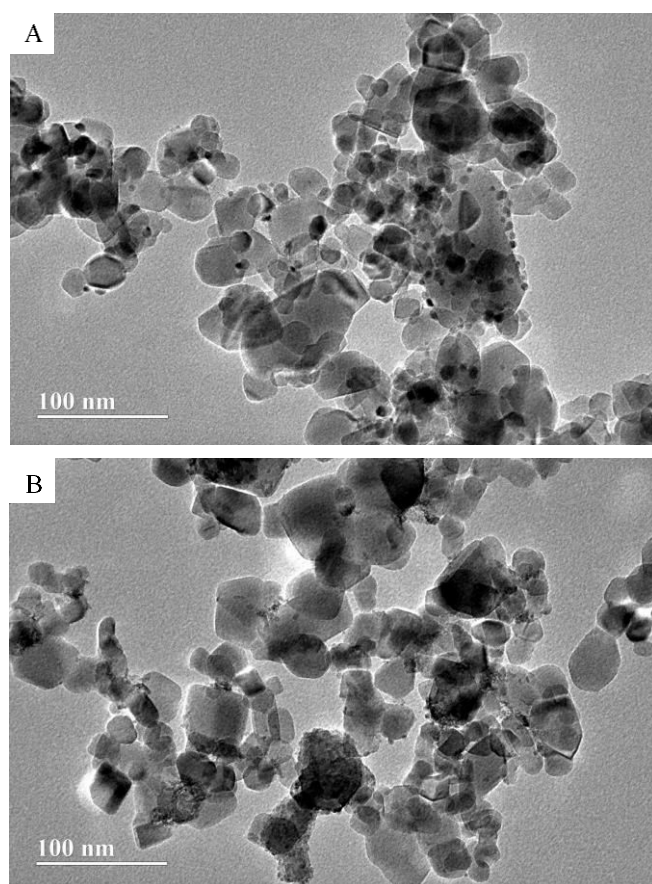


Figura 11. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador NCTiO₂-Pd5%-Sn2% reutilizado 5 vezes **(A)** e não utilizado **(B)**

Conforme anteriormente discutido, o catalisador que não foi ativado com H₂ *in situ* não liberou nitrito para a solução, evidenciando que a redução de nitrato e de nitrito ocorreu em um mesmo sítio ativo. Notou-se que quanto mais se reutiliza o catalisador menor é a quantidade máxima de nitrito formado e/ou liberado para a solução. Observou-se também que a degradação de nitrito durante a reação se tornou mais lenta nos experimentos t3 e t5. Tal observação indica que a ativação *in situ* pode gerar sítios ativos reduzidos distribuídos de forma diferente a cada procedimento, uma vez que a maior dispersão dos sítios adsorvedores/redutores de nitrito pode determinar a velocidade de sua redução e a formação dos produtos N₂ ou NH₄⁺.²⁴

O catalisador que não sofreu ativação foi o que mais formou amônio, similar ao

verificado na Figura 9C. Esta constatação corrobora para se acreditar que a ativação *in situ* contribui para a menor dispersão e/ou criação de aglomerados de sítios ativos reduzidos, levando a menor produção de amônio. A reutilização do catalisador mostrou que a formação de amônio diminuiu (Figura 10C) sendo que no teste com o catalisador reutilizado pela quinta vez se observa a menor quantidade de amônio formado.

A Tabela 9 mostra que após o primeiro teste houve melhora na seletividade a nitrito e a nitrogênio até o último ensaio realizado, a seletividade a amônio foi praticamente mantida. Houve um aumento gradual do tempo de degradação de 75 % de nitrato e a atividade fotocatalítica foi constante até a terceira vez que o catalisador foi reutilizado. Isto mostra que apesar da coalescência dos

metais na superfície do suporte alterar a cinética da reação, a seletividade é pouco alterada, pois os sítios ativos possivelmente continuam próximos.

Tabela 9. Influência da reutilização do catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ na atividade e seletividade a nitrito, amônio e nitrogênio, e no tempo de reação quando a conversão de nitrato é de 75 %

Catalisador	Conversão de 75% de NO_3^-				
	Atividade ($\mu\text{molNO}_3^-\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$S_{\text{NO}_2}(\%)$	$S_{\text{NH}_4^+}(\%)$	$S_{\text{N}_2}(\%)$	Tempo (min)
NCTiO₂-Pd5%-Sn2%	12,4	5	3	92	124
NCTiO₂-Pd5%-Sn2% t1	11,6	2	3	95	150
NCTiO₂-Pd5%-Sn2% t3	12,0	2	2	96	159
NCTiO₂-Pd5%-Sn2% t5	5,6	1	3	96	317
NCTiO₂-Pd5%-Sn2% t1 sem ativar	4,5	0	9	91	360

Em geral, os resultados quanto à reutilização do catalisador foram muito promissores, pois se conseguiu seletividade a N_2 acima de 95 % e a conversão de nitrato só não foi completa no quinto teste, porém com

conversão acima de 81 %. Mesmo quando não o ativando, o catalisador t1 produziu alta seletividade a N_2 e degradação considerável de nitrato (75 % de conversão de nitrato).

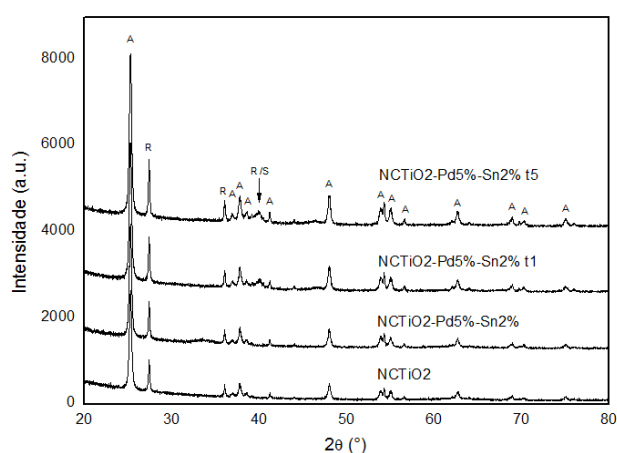


Figura 12. Difratomogramas de raios X do suporte NCTiO_2 , $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ novo, testado uma e cinco vezes. A = anatase; R = rutilo. R/Pd = rutilo ou paládio metálico

A partir da comparação dos difratogramas na Figura 12 foi possível observar que a fase cristalina predominante do TiO_2 no suporte NCTiO_2 , no catalisador novo e no usado é a anatase tetragonal com ângulos de difrações dos respectivos planos cristalinos em: $25,1^\circ$ e (101), 37° e (103), $37,5^\circ$ e (112), 38° e (004), 48° e (200), 54° e (105), 55° e (211), $63,5^\circ$ e (204), 67° e (116), 68° e (220), e 75° e (215), conforme a carta cristalográfica JCPDS 21-1272. A fase cristalina rutilo tetragonal do TiO_2 é verificada em 27° , 36° , 39° , 43° e 57° referente aos seguintes planos cristalinos (110), (101), (200), (111) e (220) respectivamente, conforme a JCPDS 21-1276.^{10,18,37,39,41-43} Os difratogramas do suporte e do catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ são muito similares coincidindo todos os picos em posição e intensidade. Em contrapartida, este catalisador reutilizado uma e cinco vezes apresentou diferenças sensíveis quanto ao aumento da intensidade de picos, que apontou um aumento da cristalinidade do material. Houve também o aparecimento de mais um pico em aproximadamente 40° , que pode ser conferido a maior presença da fase rutilo e/ou ao paládio metálico, que apresenta um pico de grande intensidade neste ângulo de difração referente ao plano cristalino (111), carta JCPDS 89-4897.^{28,42,44} Essa cristalinidade é originada da coalescência destes metais, observado nas imagens de MET da Figura 11.

4. Conclusões

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

O catalisador $\text{NCTiO}_2\text{-Pd5\%-Sn2\%}$ foi o que

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

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás pelo apoio financeiro ao trabalho. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília pelo apoio na produção deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio da Organização Mundial da Saúde. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 4a. ed. Suíça: World Health Organization, 2011. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 10 outubro 2013.
- ² Barrabés, N.; Sá, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *104*, 1. [CrossRef]
- ³ Sá, J.; Berger, T.; Föttinger, K.; Riss, A.; Anderson, J. A.; Vinek, H. Can TiO_2 promote the reduction of nitrates in water? *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 282. [CrossRef]
- ⁴ Barbosa, D. P.; Tchiéta, P.; Rangel, M. C.; Epron, F. The use of a cation exchange resin for palladium-tin and palladium-indium catalysts for nitrate removal in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *366*, 294. [CrossRef]

- ⁵ Epron, F.; Gauthard, F.; Pinéda, C.; Barbier, J. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: role of the interaction between copper and platinum in the reaction. *Journal of Catalysis* **2001**, *198*, 309. [CrossRef]
- ⁶ Sá, J.; Anderson, J. A. FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *77*, 409. [CrossRef]
- ⁷ Sá, J.; Agüera, C. A.; Gross, S.; Anderson, J. A. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *85*, 192. [CrossRef]
- ⁸ Yang, T.; Doudrick, K.; Westerhoff, P. Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine. *Water Research* **2013**, *47*, 1299. [CrossRef]
- ⁹ Zhang, F.; Jin, R.; Chen, J.; Shao, C.; Gao, W.; Li, L.; Guan, N. High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 424. [CrossRef]
- ¹⁰ Gao, W.; Jin, R.; Chen, J.; Guan, X.; Zeng, H.; Zhang, F.; Guan, N. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate. *Catalysis Today*. **2004**, *90*, 331. [CrossRef]
- ¹¹ Soares, O. S. G. P.; Pereira, M. F. R.; Órfão, J. J. M.; Faria, J. L.; Silva, C. G. Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *251*, 123. [CrossRef]
- ¹² Shand, M.; Anderson, J. A. Aqueous phase photocatalytic nitrate destruction using titania based materials: routes to enhanced performance and prospects for visible light activation. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 879. [CrossRef]
- ¹³ Sítio da Comissão Europeia. Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers: concerning titanium dioxide. Colipa S75. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out135_en.pdf>. Acesso em: 16 novembro 2015.
- ¹⁴ Dolat, D.; Quici, N.; Kusiak-Nejman, E.; Morawski, A. W.; Puma, G. L. One-step, hydrothermal synthesis of nitrogen, carbon co-doped titanium dioxide (N,C-TiO₂) photocatalysts. Effect of alcohol degree and chain length as carbon dopant precursors on photocatalytic activity and catalyst deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *115*, 81. [CrossRef]
- ¹⁵ Wen, B.-M.; Liu, C.-Y.; Liu, Y. Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO₂ nanowires. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 969. [CrossRef]
- ¹⁶ Dodouche, I.; Barbosa, D. P.; Rangel, M. C.; Epron, F. Palladium-tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *93*, 50. [CrossRef]
- ¹⁷ Sikhwivhilu, L. M.; Coville, N. J.; Pulimaddi, B. M.; Venkatreddy, J.; Vishwanathan, V. Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene over palladium supported nanotubular titanium dioxide derived catalysts. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 1999. [CrossRef]
- ¹⁸ Hong, J.; Chu, W.; Chen, M.; Wang, X.; Zhang, T. Preparation of novel titania supported palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene to ethylene. *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 593. [CrossRef]
- ¹⁹ Cárdenas-Lizana, F.; de Pedro, Z. M.; Gómez-Quero, S.; Keane, M. A. Gas phase hydrogenation of nitroarenes: A comparison of the catalytic action of titania supported gold and silver. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *326*, 48. [CrossRef]
- ²⁰ Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Manzoli, M.; Andreeva, D.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Iadakov, V. Gold, silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 169. [CrossRef]
- ²¹ Zhang, C.; Li, Y.; Wang, Y.; He, H. Sodium-promoted Pd/TiO₂ for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature.

- Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 5816. [CrossRef]
- ²² Rice, E. W.; Bridgewater, L.; *Standard Methods: for the examination of water and wastewater*. 22a. ed., American Public Health Association: Washington, 2012. [Link]
- ²³ Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515. [CrossRef]
- ²⁴ Prüsse, U.; Vorlop, K.-D. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 313. [CrossRef]
- ²⁵ Kominami, H.; Nakaseko, T.; Shimada, Y.; Furusho, A.; Inoue, H.; Murakami, S.; Kera, Y.; Ohtani, B. Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles. *Chemical Communications* **2005**, *0*, 2933. [CrossRef]
- ²⁶ Palomares, A. E.; Franch, C.; Corma, A. Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. *Catalysis Today* **2010**, *149*, 348. [CrossRef]
- ²⁷ Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports. *Desalination* **2011**, *279*, 367. [CrossRef]
- ²⁸ Zhang, F.; Miao, S.; Yang, Y.; Zhang, X.; Chen, J.; Guan, N. Size-dependent hydrogenation selectivity of nitrate on Pd-Cu/TiO₂ catalysts. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 7665. [CrossRef]
- ²⁹ Yang, D.; Feng, W.; Wu, G.; Li, L.; Guan, N. Nitrate hydrogenation on Pd-Cu/TiO₂ catalyst prepared by photo-deposition. *Catalysis Today* **2011**, *175*, 356. [CrossRef]
- ³⁰ Kim, M.-S.; Chung, S.-H.; Yoo, C.-J.; Lee, M. S.; Cho, I.-H.; Lee, D.-W.; Lee, K.-Y. Catalytic reduction of nitrate in water over Pd-Cu/TiO₂ catalyst: effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *142-143*, 354. [CrossRef]
- ³¹ Gao, W.; Guan, N.; Chen, J.; Guan, X.; Jin, R.; Zeng, H.; Liu, Z.; Zhang, F. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *46*, 341. [CrossRef]
- ³² Barrabés, N.; Just, J.; Dafinov, A.; Medina, F.; Fierro, J. L. G.; Sueiras, J. E.; Salagre, P.; Cesteros, Y. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 77. [CrossRef]
- ³³ Jung, J.; Bae, S.; Lee, W. Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *127*, 148. [CrossRef]
- ³⁴ Soares, O. S. G. P.; Fan, X.; Órfão, J. J. M.; Lapkin, A. A.; Pereira, M. F. R. Kinetic modeling of nitrate reduction catalyzed by Pd-Cu supported on carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 4854. [CrossRef]
- ³⁵ Soares, O. S. G. P.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R. Pd-Cu and Pt-Cu catalysts supported on carbon nanotubes for nitrate reduction in water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 7183. [CrossRef]
- ³⁶ Garron, A.; Lázár, K.; Epron, F. Effect of the support on tin distribution in Pd-Sn/Al₂O₃ and Pd-Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 57. [CrossRef]
- ³⁷ Guo, Y.-N.; Cheng, J.-H.; Hu, Y.-Y.; Li, D.-H. The effect of TiO₂ doping on the catalytic properties of nano-Pd/SnO₂ catalysts during the reduction of nitrate. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 21. [CrossRef]
- ³⁸ Hirayama, J.; Abe, R.; Kamiya, Y. Combination effect of Pt/SrTiO₃:Rh photocatalyst and SnPd/Al₂O₃ non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 721. [CrossRef]

- ³⁹ Wehbe, N.; Jaafar, M.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.; Miachon, S.; Puzenat, E.; Guilhaume, N. Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 368, 1. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁰ Wang, Y.; Sakamoto, Y.; Kamiya, Y. Remediation of actual groundwater polluted with nitrate by the catalytic reduction over copper-palladium supported on active carbon. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 361, 123. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴¹ Luiz, D. B.; Andersen, S. L. F.; Berger, C.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. Photocatalytic reduction of nitrate ions in water over metal-modified TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, 246, 36. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴² Wang, C.; Zhang, X.; Shao, C.; Zhang, Y.; Yang, J.; Sun, P.; Liu, X.; Liu, H.; Liu, Y.; Xie, T.; Wang, D. Rutile TiO₂ nanowires on anatase TiO₂ nanofibers: A branched heterostructured photocatalysts via interface-assisted fabrication approach. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 363, 157. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴³ Li, L.; Xu, Z.; Liu, F.; Shao, Y.; Wang, J.; Wan, H.; Zheng, S. Photocatalytic nitrate reduction over Pt-Cu/TiO₂ catalysts with benzene as hole scavenger. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2010**, 212, 113. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁴ Babu, N. S.; Lingaiah, N.; Pasha, N.; Kumar, J. V.; Prasad, P. S. S. Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion. *Catalysis Today* **2009**, 141, 120. [\[CrossRef\]](#)