

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
2015/2016

*Remoção de bromato e nitrato em águas
por redução catalítica com hidrogénio*

Alexandre Ferreira de Brito Vaz Fernandes

Dissertação submetida para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente

Presidente do Júri:

Professora Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho
(Professora auxiliar - FEUP)

Orientador académico:

Professor Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
(Professor associado - FEUP)

Coorientadora académica:

Doutora Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares
(Professora auxiliar convidada - FEUP)

Janeiro de 2016

**“Mesmo desacreditado e ignorado por todos, não posso desistir,
pois para mim vencer é nunca desistir.”**

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar aos meus orientadores, Professor Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira e Doutora Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares, pela paciência, disponibilidade e empenho no sucesso do meu trabalho.

Ao Laboratório de Catálise e de Materiais, membro do Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE-LCM), agradeço a disponibilização do espaço, dos materiais e dos equipamentos que foram utilizados ao longo da Dissertação. Este trabalho foi cofinanciado pela FCT e FEDER no âmbito do Programa PT2020 (Projeto UID/QUE/50020/2013).

Agradeço a todos os membros do Laboratório de Catálise de Materiais que, de uma forma ou de outra, me ajudaram neste percurso curto mas de grande intensidade, nomeadamente à Teresa, à Lucília, ao Diogo, à Carla e à Alexandra. Em especial à Alexandra, agradeço a ajuda com a Análise Elementar.

Agradeço aos meus amigos que, de perto ou de longe, me acompanharam, se preocuparam e me ajudaram em todo o meu percurso académico.

À minha família, agradeço o apoio incondicional, a motivação, as repreensões, os sorrisos e o carinho que sempre me transmitiram.

À Inês, agradeço a companhia inesgotável que é ter uma irmã.

Aos meus pais, agradeço serem eles os culpados desta Dissertação. Por todo o amor, todo o apoio, toda a motivação, todo o incentivo, todas as repreensões, por todas as condições que sempre me deram, por tudo, agradeço eternamente.

À Joana, agradeço todo o amor, a dedicação, a motivação, a paciência, a partilha dos bons e dos maus momentos, por me escutar quando preciso de falar, pelo silêncio quando não consigo ouvir e, principalmente, por estar sempre lá para mim.

Resumo

O acesso a água de boa qualidade é uma premissa para que se cumpram outros direitos universais do Homem, como o direito à Vida e à Saúde.

A expansão urbana e industrial tem sobrecarregado os recursos hídricos com poluentes, retirando-lhes a qualidade natural, havendo a necessidade de os tratar, especialmente quando são destinados ao consumo humano. De entre os poluentes das águas naturais, este trabalho foca-se em dois: o bromato e o nitrato.

Existem diversos tratamentos que conseguem eficazmente devolver à água a sua constituição natural; no entanto, a sua maioria tem inconvenientes como a formação de outros produtos tóxicos, a produção de lamas e a concentração dos poluentes em correntes secundárias, sendo que todos necessitam de tratamentos posteriores, resultando em impactes ambientais que têm de ser evitados.

A redução catalítica com hidrogénio tem sido vista como um dos métodos mais promissores de remoção de bromato e nitrato de águas destinadas ao consumo humano, dado que não apresenta as desvantagens dos tratamentos tradicionais. Este método baseia-se em reações consecutivas, em que os iões referidos são reduzidos preferencialmente a brometo e a nitrogénio, respetivamente, pela ação conjunta de catalisadores metálicos e do hidrogénio. Relativamente à redução de nitrato, é importante que se analise a seletividade a nitrogénio, sendo o único produto de reação que é inócuo.

Por outro lado, os nanotubos de carbono têm demonstrado ser suportes adequados para estes catalisadores, dada a sua estrutura mesoporosa e resistências térmicas e mecânicas.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivos o desenvolvimento de catalisadores mono e bimetálicos, utilizando os metais paládio e/ou cobre suportados em nanotubos de carbono modificados física e quimicamente, que permitam uma eficiente remoção dos poluentes referidos da água, com conversões de 100% e, no caso da redução catalítica do nitrato, uma seletividade a nitrogénio próxima de 100%. Os suportes dos catalisadores foram caracterizados quimicamente, por análise elementar e pelo cálculo do seu pH_{pzc} , e texturalmente, através de isotérmicas de adsorção de azoto a $-196^{\circ}C$.

As concentrações das amostras retiradas dos ensaios catalíticos nos períodos pré-definidos foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e por Cromatografia Iónica.

O catalisador mais promissor na redução catalítica de nitrato é aquele em que os nanotubos de carbono foram oxidados com ácido nítrico e depois tratados termicamente a $400^{\circ}C$, com os metais paládio e cobre impregnados. Com este catalisador, obteve-se uma conversão de 100% e uma seletividade de 74%.

Já na redução catalítica do bromato, o catalisador com melhores resultados é aquele em que se doparam os nanotubos de carbono com azoto, tendo como precursor a melamina. Com este catalisador obteve-se uma conversão de 100%.

Foram ainda realizados ensaios de redução conjuntos de nitrato e bromato, utilizando o catalisador suportado em nanotubos que foram sujeitos a um tratamento mecânico, por ser aquele que concilia os melhores resultados nas reações de redução dos dois iões. Nestes ensaios a conversão de nitrato e a seletividade a nitrogénio são fortemente diminuídos mas a conversão de bromato mantém-se em 100%.

Palavras-Chave: Redução catalítica com hidrogénio, nitrato, bromato.

Abstract

The access to drinking water of good quality is a premise that must be fulfilled in order to accomplish other universal human rights, as the right to Life and to Health.

The urban expansion has been overloading the water resources with pollutants, decreasing their quality, creating the need of treating them, especially when they are used for human consumption. Among the water pollutants, the present work focusses in two: bromate and nitrate.

There are several treatment technologies that can be effective in returning water to its natural composition; however, most of them present several drawbacks as the formation of other toxic products, the sludge production and the transference of the pollutants to secondary streams, demanding further treatments, which result in environmental impacts that must be avoided.

The catalytic reduction with hydrogen has been appointed as one of the most promising methods of bromate and nitrate removal in water for human consumption, as it does not involve the disadvantages of the classic treatments. This method is based on consecutive reactions, in which the mentioned ions are reduced through the combined action of metal catalysts and hydrogen.

Carbon nanotubes have been showing to be good catalyst supports, as they present a mesoporous structure and high thermal and mechanic resistances.

So, the present work has as main goals the development of mono and bimetallic catalysts, using palladium and copper supported on physical and chemically modified carbon nanotubes, which allow an efficient bromate and nitrate removal in catalytic experiments with 100% conversions and, in the case of nitrate removal, with a nitrogen selectivity of 100%. The catalyst supports were characterized chemically, by elemental analysis and calculating their pH_{pzc} , and texturally, by nitrogen adsorption isotherms at $-196^{\circ}C$.

Samples were withdraw from the reactor during the catalytic experiments in pre-defined periods and analysed by High Performance Liquid Chromatography and Ionic Chromatography.

The most promising catalyst in the nitrate catalytic reduction is the one supported on oxidised carbon nanotubes thermally treated at $400^{\circ}C$. In the bromate catalytic reduction, the catalyst that shows better results is the one supported on nitrogen doped carbon nanotubes, using the melamine as N-precursor. With this catalyst, conversions of 100% and selectivities of 74% were obtained.

In the bromate catalytic reduction, the catalyst with the best performance is the melamine N-doped carbon nanotubes, resulting in a conversion of 100%.

In the end, experiments with nitrate and bromate were made performed, using the catalyst supported on the mechanically treated carbon nanotubes, which conciliated the better results in the catalytic reductions of both ions. Nitrate's conversion and selectivity strongly decreased but bromate's conversion stays in 100%.

Keywords: Catalytic reduction with hydrogen, bromate, nitrate.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A ÁGUA: UMA VISÃO GERAL.....	1
1.2. POLUENTES DA ÁGUA	4
1.2.1. <i>O bromato</i>	4
1.2.2. <i>O nitrato</i>	5
1.3. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA.....	8
1.3.1. <i>Técnicas de remoção de bromato da água</i>	9
1.3.2. <i>Técnicas de remoção de nitrato da água</i>	9
1.4. REDUÇÃO CATALÍTICA COM HIDROGÉNIO.....	10
1.4.2. <i>Modelos teóricos</i>	13
1.4.2.1. Redução catalítica de bromato com hidrogénio	13
1.4.2.2. Redução catalítica de nitrato com hidrogénio	14
1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO	16
1.6. ORGANIZAÇÃO DA TESE	16
2. TRABALHO EXPERIMENTAL.....	18
2.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	18
2.1.1. <i>Suportes</i>	18
2.1.2. <i>Catalisadores</i>	20
2.1.2.1. Impregnação.....	21
2.1.2.2. Calcinação e Redução	21
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES	21
2.2.1. <i>Isotérmicas de nitrogénio</i>	22
2.2.2. <i>Análise Elementar</i>	22
2.2.3. <i>Determinação do pH_{pzc}</i>	23
2.3. ENSAIOS CATALÍTICOS.....	24
2.3.1. <i>Instalação experimental</i>	24
2.3.2. <i>Redução de bromato</i>	24
2.3.3. <i>Redução de nitrato</i>	25
2.3.4. <i>Redução simultânea de bromato e nitrato</i>	25
2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	26
2.4.1. <i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)</i>	26
2.4.2. <i>Cromatógrafo Iónico</i>	27
2.4.2.1. Coluna aniónica	28
2.4.2.2. Coluna catiónica	28

3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	29
3.1. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÉNIO	29
3.2. ANÁLISE ELEMENTAR	31
3.3. DETERMINAÇÃO DO PH _{PZC}	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. REDUÇÃO CATALÍTICA DE BROMATO COM HIDROGÉNIO	34
4.1.1. <i>Análise de resultados por suporte</i>	35
4.1.2. <i>Análise de resultados por catalisador</i>	40
4.2. REDUÇÃO CATALÍTICA DE NITRATO COM HIDROGÉNIO	45
4.2.1. <i>Análise de resultados de conversão</i>	46
4.2.2. <i>Análise de resultados de seletividade</i>	49
4.3. REDUÇÃO CATALÍTICA DE BROMATO E NITRATO COM HIDROGÉNIO	50
4.3.1. <i>Ensaio A</i>	50
4.3.2. <i>Ensaio B</i>	53
5. CONCLUSÃO	56
5.1. TRABALHO FUTURO	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
7. ANEXOS	62
7.1. ANEXO I	62
7.2. ANEXO II	63

Índice de Figuras

Figura 1 - Fontes antropogénicas de poluição da água (adaptado).	2
Figura 2 - Distribuição de água no planeta Terra.	3
Figura 3 - Ciclo do azoto.	5
Figura 4 - Ciclo do azoto com interferências antropogénicas.	6
Figura 5 - Distribuição dos pontos de amostragem e respetivas concentrações de nitrato (adaptado).	7
Figura 6 - NTC de parede simples (esq.) e NTC de paredes múltiplas (dir.).	12
Figura 7 - Esquemas de reação de redução do bromato (adaptado).	13
Figura 8 - Esquema da reação de redução catalítica com hidrogénio de nitrato (adaptado).	14
Figura 9 - Modelo da reação de redução catalítica de nitrato (a) e de nitrito (b) (adaptado).	15
Figura 10 - Fluxograma dos tratamentos aplicados aos NTC.	20
Figura 11 - Esquema da instalação experimental utilizada.	24
Figura 12 - Esquema do processo de análise do HPLC (adaptado).	27
Figura 13 - Remoção de bromato no suporte NTC com os diferentes catalisadores.	35
Figura 14 - Concentração de brometo no suporte NTC com os diferentes catalisadores.	35
Figura 15 - Remoção de bromato no suporte NTC-MB com os diferentes catalisadores.	35
Figura 16 - Concentração de brometo no suporte NTC-MB com os diferentes catalisadores.	36
Figura 17 - Remoção de bromato no suporte NTC/U-MB com os diferentes catalisadores.	36
Figura 18 - Concentração de brometo no suporte NTC/U-MB com os diferentes catalisadores.	36
Figura 19 - Remoção de bromato no suporte NTC/M-MB com os diferentes catalisadores.	37
Figura 20 - Concentração de brometo no suporte NTC/M-MB com os diferentes catalisadores.	37
Figura 21 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO ₃ com os diferentes catalisadores.	37
Figura 22 - Concentração de brometo no suporte NTC/ HNO ₃ com os diferentes catalisadores.	38
Figura 23 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO ₃ /400 com os diferentes catalisadores.	38
Figura 24 - Concentração de brometo no suporte NTC/ HNO ₃ /400 com os diferentes catalisadores.	38
Figura 25 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO ₃ /900 com os diferentes catalisadores.	39

Figura 26 - Concentração de brometo no suporte NTC/ HNO ₃ /900 com os diferentes catalisadores.	39
Figura 27 - Remoção de bromato com o catalisador de paládio nos diferentes suportes.	40
Figura 28 - Concentração de brometo com o catalisador de paládio nos diferentes suportes.	41
Figura 29 - Remoção de bromato com o catalisador de cobre nos diferentes suportes	42
Figura 30 - Concentração de brometo com o catalisador de cobre nos diferentes suportes.	42
Figura 31 - Remoção de bromato com o catalisador de paládio-cobre nos diferentes suportes.	43
Figura 32 - Concentração de brometo com o catalisador de paládio-cobre nos diferentes suportes.	43
Figura 33 - Remoção de nitrato com o catalisador bimetálico nos diferentes suportes.	46
Figura 34 - Concentração de nitrito com o catalisador bimetálico nos diferentes suportes.	47
Figura 35 - Concentração de amónio com o catalisador bimetálico nos diferentes suportes.	47
Figura 36 - Conversão de nitrato obtida com os diferentes catalisadores.	48
Figura 37 - Seletividade ao azoto, ao amónio e ao nitrito obtida com os diferentes catalisadores.	49
Figura 38 - Evolução da concentração de nitrato na RCH de nitrato e na RCH de nitrato e bromato.	50
Figura 39 - Evolução das concentrações de nitrito e amónio na RCH de nitrato e na RCH de nitrato e bromato.	51
Figura 40 - Evolução da concentração de bromato na RCH de nitrato e na RCH de nitrato e bromato.	51
Figura 41 - Evolução das concentrações de brometo na RCH de nitrato e na RCH de nitrato e bromato.	52
Figura 42 - Resultados dos ensaios catalíticos separados e conjuntos.	52
Figura 43 - Evolução das concentrações de nitrato nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.	53
Figura 44 - Evolução das concentrações de nitrito e amónio nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.	53
Figura 45 - Evolução das concentrações de bromato nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.	54
Figura 46 - Evolução das concentrações de brometo nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.	54
Figura 47 - Resultados dos ensaios catalíticos separados e conjuntos.	55

Índice de tabelas

Tabela 1 - Espécies azotadas associadas à redução do nitrato (adaptado).	14
Tabela 2 - Tratamentos aplicados aos NTC.	18
Tabela 3 - Área superficial (S_{BET}), volume dos poros (V_{poros}) e diâmetro médio dos poros (L) dos suportes.	30
Tabela 4 - Resultados da Análise Elementar.	31
Tabela 5 - Valores de pH_{pCN} dos suportes.	32
Tabela 6 - Valores da constante cinética k para t=10min.	44
Tabela 7 - Valores da constante cinética k para t=90min.	49

Notação e Glossário

NTC - Nanotubos de carbono

CA - Carvão ativado

TT - Tratamento térmico

MB - Moinho de bolas

pH_{pzc} - pH no ponto de carga nula (do Inglês, point of zero charge)

S_{BET} (m^2/g) - Área superficial calculada pelo método BET

V_{micro} (cm^3/g) - Volume de microporos

D (nm) - Diâmetro dos poros

RCH - Redução catalítica com hidrogénio

U - Ureia

M - Melamina

Símbolos e fórmulas químicas

H_2 - Hidrogénio

BrO_3^- - Bromato

Br^- - Brometo

NO_3^- - Nitrato

NO_2^- - Nitrito

NH_4^+ - Amónio

NH_3 - Amónia

N_2 - Nitrogénio

Pd - Paládio

Cu - Cobre

HNO_3 - Ácido nítrico

1. Introdução

O presente trabalho foi elaborado no âmbito da unidade curricular Dissertação, em ambiente académico, do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

O trabalho decorreu no Laboratório de Catálise e de Materiais, membro do Laboratório associado LSRE-LCM, do Departamento de Engenharia Química na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no período compreendido entre setembro e janeiro do ano letivo 2015/2016, sob a orientação do Professor Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira e da Doutora Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares.

1.1. A água: uma visão geral

A abundância de água é o fator que diferencia o planeta Terra dos restantes do Sistema Solar. A água molda o aspeto do planeta desde há milhões de anos, é crítica na distribuição dos diferentes climas e, a sua virtude mais relevante, permitiu o aparecimento da Vida, sendo a principal necessidade de todos os organismos.

A História do Homem tem uma relação intrínseca com a água. Uma relação de amor-ódio, provocada, por um lado, pela necessidade para a consumir e retirar alimento através da pesca e da agricultura e, por outro, pelas condições difíceis que certos fenómenos impõem, como as tempestades, as secas, as cheias e os maremotos. No entanto, a necessidade sempre se sobrepôs ao medo. De facto, as grandes civilizações antigas, como a do Egipto, da Suméria ou de Harapa, instalaram-se e desenvolveram-se perto do leito de grandes rios que, além de fornecerem água para consumo, humidificavam e fertilizavam as zonas agrícolas através das suas cheias periódicas e providenciavam também os alimentos necessários à sua sobrevivência e crescimento. Assim, a água tomou um papel central em todas as religiões antigas, assumindo a dicotomia entre ser um símbolo de vida e produtividade e ter um papel central em muitos mitos e castigos divinos [1].

Com o crescimento das cidades, foram sendo necessárias maiores quantidades de água, o que implicou a construção de obras hidráulicas maiores e mais complexas, como as de exploração de aquíferos e os canais de irrigação, de modo a captar, armazenar e transportar essas massas de fluido [1]. Mais tarde, a civilização Romana levou ao expoente máximo o transporte de água na antiguidade, através dos grandes aquedutos que construiu, fazendo face à grande população de Roma, a maior cidade do mundo à época [2].

Na Europa, as grandes cidades atuais foram criadas, na sua maioria, perto de rios, à semelhança do que aconteceu na antiguidade. Os rios, além da água e do alimento que

providenciavam, permitiram a construção de portos, que eram as principais entradas e saídas de produtos das cidades. Assim, os rios assumiram uma grande importância na imagem de cada cidade, tal como acontecia nas populações antigas [3].

Nas últimas décadas, devido à intensificação do comércio e à sobrelotação das zonas ribeirinhas das cidades, houve a necessidade de mover os portos para fora dos centros urbanos, retirando a pressão económica dos grandes rios, sendo-lhes reatribuído o valor de parte integrante da Natureza, tendo sido criados espaços de lazer e turismo junto aos mesmos, revalidando a importância da água no quotidiano das populações [3].

Apesar do carácter crucial da água para a sobrevivência e atividade do Homem, este raramente a tratou com o respeito e cuidado devidos. De facto, como se evidencia na Figura 1, praticamente todas as atividades antropogénicas têm efeitos adversos na água, sendo a sua qualidade afetada pelas populações urbanas e rurais, pela rejeição de águas residuais urbanas e industriais e pela agricultura [4].



Figura 1 - Fontes antropogénicas de poluição da água (adaptado) [5].

Atualmente, fruto dos avanços da Ciência, é sabido que a quantidade de água doce disponível no planeta é reduzida e limitada, tendo sido desenvolvidas políticas para a sua gestão responsável, como o encaminhamento dos resíduos da atividade humana para Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) e aterros, opções que minimizam o impacto da atividade

humana. De facto, embora cerca de 70% da superfície do planeta esteja coberta por água, nem toda está ao alcance do Homem ou não pode ser consumida.

Na Figura 2 pode analisar-se a qualidade e a distribuição da água existente no planeta. Pode concluir-se que apenas 2,5% de toda a água existente é doce, sendo a restante salgada e imprópria para o consumo humano. De modo a poder ser consumida, a água salgada requereria um tratamento de dessalinização, além dos restantes tratamentos, o que implica maiores custos que só se justificam em zonas do planeta com uma grande escassez de outras fontes hídricas, como o Médio Oriente [6].

Da pequena percentagem de água doce disponível, mais de metade, cerca de 69,5%, está cativa sob a forma de gelo. Facilmente se poderia derreter este gelo e utilizar a água líquida resultante, no entanto, este procedimento teria impactes significativos no ambiente, além de causar a subida do nível médio das águas do mar.

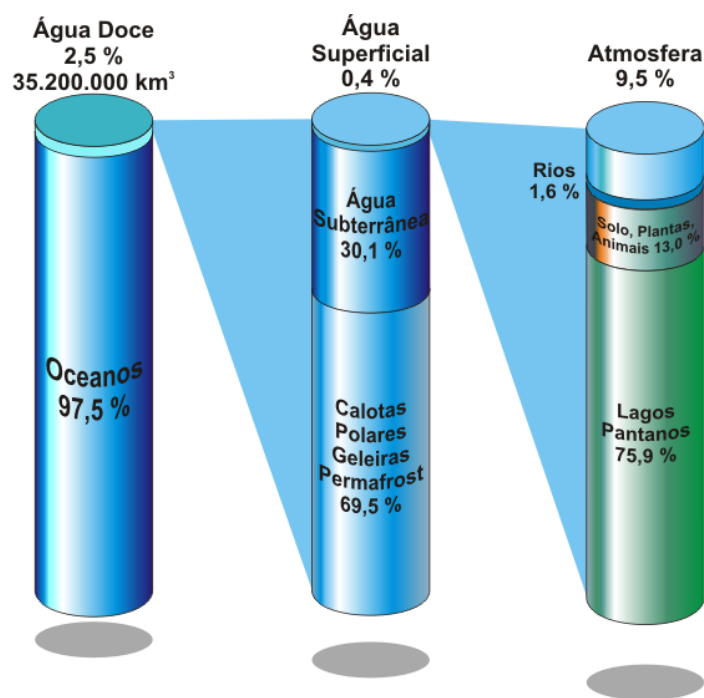


Figura 2 - Distribuição de água no planeta Terra [7].

Aproximadamente 30,1% da água doce existente no planeta encontra-se nos depósitos subterrâneos, os aquíferos. Até muito recentemente, a importância dada a esta fonte de água prendia-se com o seu uso para consumo humano, para a indústria e para a agricultura. No entanto, atualmente é reconhecido o seu alto valor ambiental, pois é crucial no ciclo hidrológico, na manutenção das zonas húmidas e na alimentação dos caudais dos rios. Posto isto, é perceptível que a deterioração dos aquíferos pode afetar diretamente a água superficial e os ecossistemas anexos. Dado que a água dos aquíferos se move lentamente, a sua poluição, proveniente de fontes domésticas, dos fertilizantes da agricultura e dos efluentes da indústria,

está ainda presente na água que é captada. É, portanto, imperativo proteger estes sistemas, o que invalida a sua exploração em massa [8].

Dos restantes 0,4% da água doce, 9,5% está presente na atmosfera, 13% está na Biosfera e na Geosfera, 75,9% está em lagos e pântanos e apenas 1,6% está presente em rios.

O Homem, mais do que água doce, para sobreviver necessita de água potável, isto é, água que possua características e substâncias inócuas, o que é incompatível com o seu atual estado na maioria das fontes. Devido à poluição intensiva das linhas de água e das águas subterrâneas que ocorre há várias décadas, fruto da expansão urbana e industrial, atualmente é necessário tratar a água captada para consumo humano, de modo a que tenha parâmetros bio-físico-químicos adequados para este fim, em Estações de Tratamento de Águas (ETA). Estas estações devolvem à água as suas características inócuas, retirando-lhe a maioria dos compostos poluentes através de tratamentos físico-químicos.

Em Portugal, os parâmetros da água para consumo humano estão atualmente definidos no Decreto-Lei n.º 306/2007, que transpõe para a legislação nacional a Diretiva n.º 98/83/CE [9]. Dos diversos compostos poluentes previstos neste documento, este trabalho foca-se em dois: o bromato e o nitrato.

1.2. Poluentes da água

1.2.1. O bromato

O bromato é um composto químico que resulta da oxidação do brometo, ambos aniões derivados do elemento bromo, tendo este uma presença relativa de 0,001% na litosfera. Essa oxidação do brometo resulta, normalmente, da desinfecção de águas brutas para utilização humana. Os dois processos mais relevantes de produção de bromato são a desinfecção por ozonização das águas em ETAs e ETARs e o tratamento de águas de piscina com hipoclorito de sódio [1, 10].

O ião brometo é bastante comum em águas doces, tendo fontes naturais e antropogénicas, como intrusões de água salgada, infiltração de pesticidas no solo, resíduos industriais e impurezas no sal de descongelamento das estradas [11].

A importância da remoção do bromato das águas para consumo prende-se com os riscos que a sua ingestão apresenta para a saúde pelo facto de ser cancerígeno, sendo que o limite legal da sua concentração é de 0,01 mg/L [1, 9].

Atualmente, o ião brometo é considerado inócuo para a saúde humana, estando presente na maioria das águas minerais para consumo e ausente da legislação em vigor. Assim, não é necessário remover os iões de bromo das águas para consumo, bastando reduzir o ião bromato para o ião brometo para que estas estejam em conformidade com os padrões legais.

Por ser um poluente emergente, a informação que existe sobre a distribuição do bromato nas águas superficiais e subterrâneas é limitada.

1.2.2. O nitrato

O nitrato é um ião que resulta da oxidação do nitrogénio. Por sua vez, o nitrogénio é um dos elementos mais abundantes no planeta, constituindo cerca de 78% da atmosfera. É também essencial à Vida, sendo uma parte importante de proteínas e ácidos nucleicos. O nitrogénio encontra-se distribuído por vários compartimentos do sistema Terra, sendo que todas as suas formas, incluindo o nitrato, podem ser correlacionadas através de um ciclo biogeoquímico, o Ciclo do nitrogénio. É possível analisar este ciclo na Figura 3.

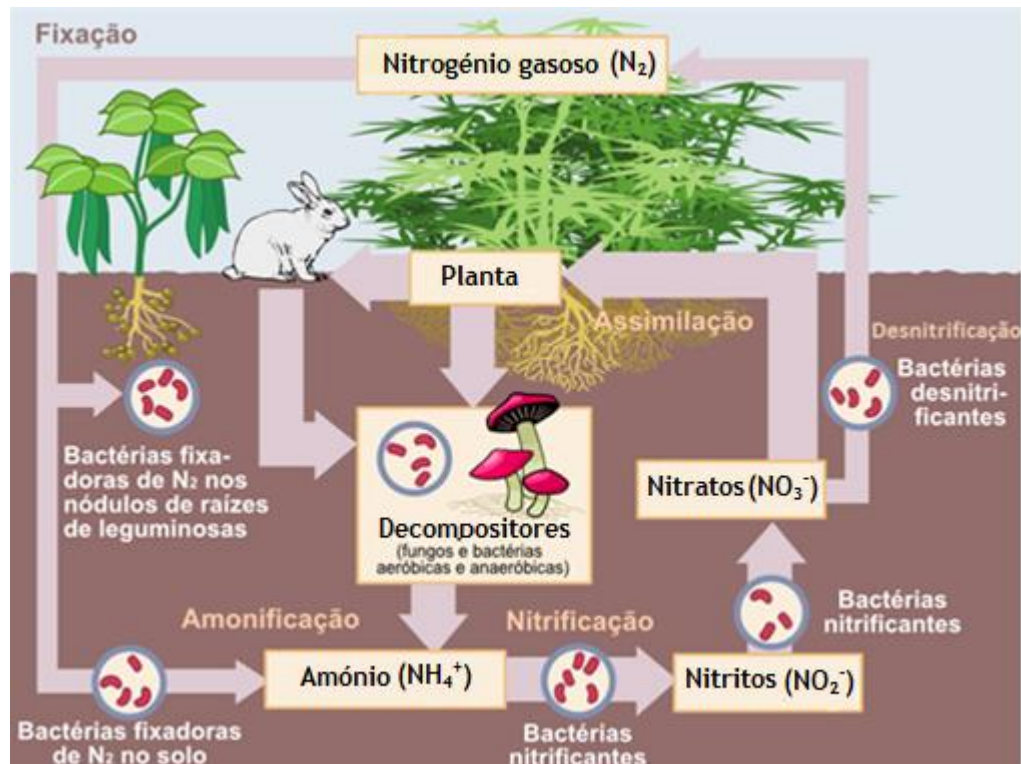


Figura 3 - Ciclo do nitrogénio [12].

No Ciclo do nitrogénio, a amónia (ou nitrogénio amoniacal que pode estar na forma iónica, ião amónio - NH_4^+ , ou na forma não ionizada, amoníaco - NH_3) é resultado do metabolismo de certas bactérias, que fixam o nitrogénio atmosférico e pela ação dos decompositores, que degradam a matéria orgânica. Este composto é depois metabolizado por bactérias nitrificantes, num processo denominado Nitrificação, onde oxidam o amónio a nitrito e, posteriormente, a nitrato. Por fim, parte do nitrato produzido é assimilado pela flora, enquanto o restante é metabolizado pelas bactérias desnitrificantes que realizam a Desnitrificação, devolvendo parte do nitrogénio à atmosfera [1].

Pelo facto de ser alimento e produto de metabolismos de vários organismos, o amónio, o nitrito e o nitrato estão constantemente a ser trocados com o meio em que os mesmos vivem. Em situações normais, o Ciclo tende sempre a estabilizar, havendo uma situação de equilíbrio. No entanto, quando existem perturbações significativas no meio, como o início de uma descarga de esgoto num rio, até àquele ponto despoluído, ou a aplicação sistemática de fertilizantes numa zona que previamente não tinha essa utilização, são causados excessos de nutrientes e desequilíbrios no sistema que provocam, entre outros, a eutrofização das águas e a contaminação dos aquíferos [13, 14]. Na Figura 4 é possível analisar o Ciclo do nitrogénio com as interferências da atividade humana. Principalmente provocado pela agricultura, há um excesso de quantidade de nutrientes no solo, que acabam por escorrer ou lixiviar para as águas [15].



Figura 4 - Ciclo do nitrogénio com interferências antropogénicas [15].

Os altos valores de concentração de nitrato e de nitrito nas águas para consumo humano têm consequências negativas na saúde humana, como a metemoglobinemia (síndrome do bebé azul), o mau funcionamento da tiroide, o mau desenvolvimento dos fetos, a ligação com o cancro, entre outros [16].

Por sua vez, o amónio também é prejudicial à saúde humana em água para consumo. A toxicidade deste composto só se faz sentir no corpo humano se o seu consumo se tornar maior que a capacidade de depuração do mesmo. No entanto, é estimado que o consumo diário de amónia/amónio através da alimentação e do consumo de água seja de 18 mg, por inalação seja menor que 1 mg e pelo consumo de tabaco seja também menor que 1 mg, enquanto que o intestino humano produz cerca de 4000 mg por dia destes compostos [17]. É importante que este composto não seja rejeitado para o ambiente, isto porque irá aumentar a sua concentração

no meio e poderá ser metabolizado por bactérias nitrificantes, aumentando as concentrações de nitrito e nitrato no meio.

A União Europeia criou, em 1991, a “Diretiva Nitratos”, um plano a longo prazo para diminuir a quantidade excessiva de nutrientes com base no azoto utilizada, de modo a proteger a qualidade das águas europeias. Esta diretiva fornece orientações específicas para impedir que os nitratos usados na agricultura poluam as águas superficiais e subterrâneas, através da criação de boas práticas agrícolas [15].

Os resultados da publicação da diretiva referida têm sido positivos, sendo que, entre 2004 e 2007, a concentração de nitratos nas águas superficiais e subterrâneas estabilizou ou diminuiu em cerca de dois terços dos pontos de monitorização [15]. A Figura 5 apresenta a distribuição das monitorizações em águas superficiais realizadas no período anteriormente referido e a correspondente concentração de nitrato. Embora haja uma predominância de pontos verdes, os pontos vermelhos, que indicam concentrações acima dos 50 mg/L legais, não são escassos, evidenciando que este problema europeu de qualidade da água não está de todo resolvido.

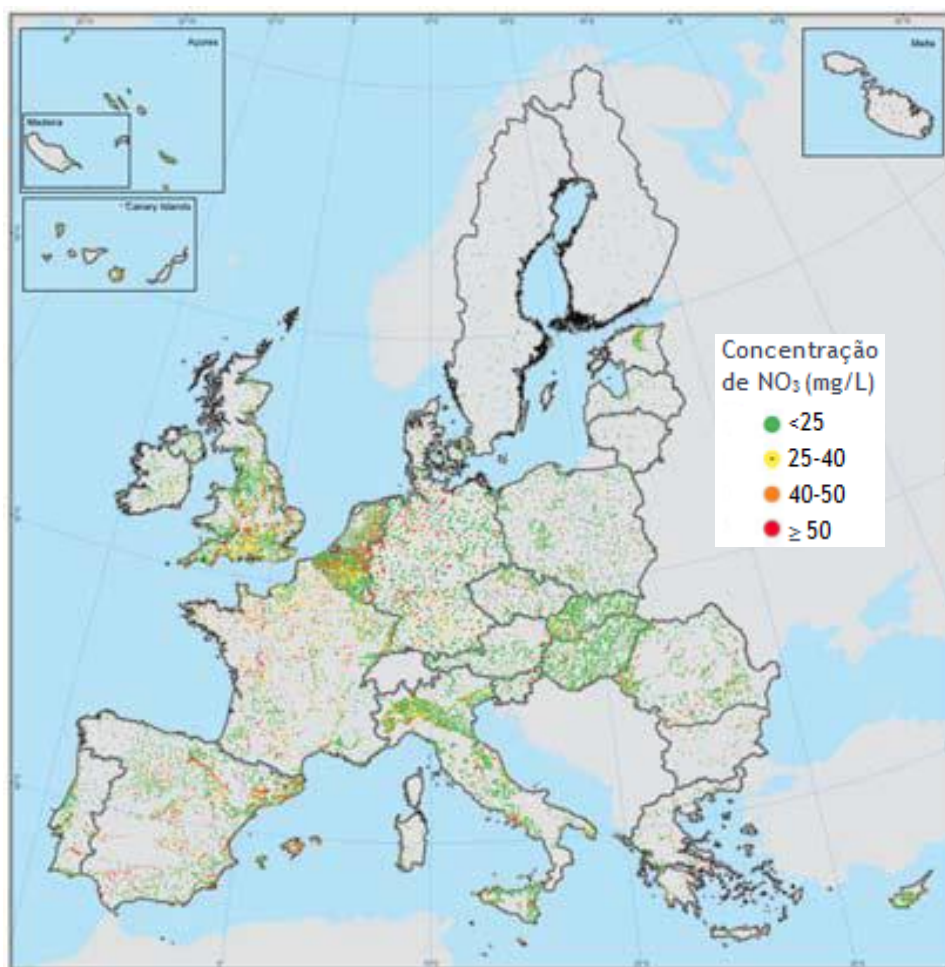


Figura 5 - Distribuição dos pontos de amostragem e respetivas concentrações de nitrato (adaptado) [15].

Dado que a água de boa qualidade é essencial, não só para os seres humanos mas para todos os seres vivos, a sua salvaguarda é um fator base na política ambiental europeia. A Diretiva da

água exorta os estados-membros a aplicarem medidas no mesmo sentido. Em Portugal, o limite legal da concentração de nitrato nas águas para consumo é de 50 mg/L, enquanto que para a concentração de nitrito e de amónio é de 0,5 mg/L [9].

1.3. Técnicas de remoção de poluentes da água

A água que é captada em Portugal, geralmente tem de ter algum grau de ajuste biológico, físico e/ou químico, de modo a que se torne apta para o consumo humano, o qual é realizado em Estações de Tratamento de Águas (ETA).

Por exemplo, na ETA de Lever, que abastece 13 municípios do Grande Porto e uma população de cerca de 1,4 milhões, é captada água do rio Douro, quer à superfície, quer em profundidade [18].

A água, após a captação, entra no sistema e sofre uma filtração pressurizada em filtros multicamada de antracite e areia. Segue-se uma etapa de pré-oxidação, onde o efluente é tratado por ozonização, onde se poderá estar a formar bromato, que pode ou não ser removido nos passos seguintes. A água é então encaminhada para um tanque de floculação, que permite a agregação das partículas suspensas no seio do fluido, permitindo que sejam removidas nos passos seguintes. Seguidamente, o efluente é sujeito ao processo denominado por CoCoDAFF (sigla do Inglês Counter Current Dissolved Air Flotation and Filtration), que combina a flotação e a filtração. Existe nova filtração e depois ocorre um passo de desinfecção final por cloragem, por forma a garantir a qualidade bacteriológica da água quer à saída da estação, quer na rede de distribuição [18].

Um dos inconvenientes de processos como este é a produção de lamas, que são concentrados das partículas removidas da água. Esta corrente é sujeita a um processo de espessamento e centrifugação para retirar a água que ainda tenha e depois é enviada para aterro [18].

Outro grande problema da maioria dos tratamentos de água atuais é exatamente o facto de não transformar os poluentes em espécies químicas inócuas mas apenas os concentrar em fases distintas que requerem tratamentos posteriores e, muitas vezes, a deposição em aterro. Esta deposição deve ser evitada devido aos custos que comporta, ao impacte no ambiente que provoca e à necessidade de contenção e monitorização ao longo de décadas.

É assim imperativo criar e desenvolver técnicas que permitam a efetiva decomposição das espécies químicas poluentes em outras inócuas para o ser humano e para o ambiente.

1.3.1. Técnicas de remoção de bromato da água

O ião bromato é um composto estável quando dissolvido, não sofrendo nenhuma alteração mesmo após meses armazenado, sem a interferência de impurezas ou de luz ultravioleta [19].

A remoção de bromato pode ser realizada através de filtração em carvão ativado, em sistemas de desnitrificação, por fotocatalise e por eletrorredução. No entanto, estas técnicas têm como inconvenientes a formação de lamas, a baixa eficiência ou a acumulação dos compostos em correntes secundárias. Assim, é justificável que se testem novas soluções para remover o bromato das águas para consumo humano, nas quais se enquadra a redução catalítica com hidrogénio, acerca da qual existem poucos dados [20]. De facto, a redução catalítica do bromato apresenta vantagens relativamente aos processos referidos dado que é um processo mais eficiente, mais rápido e que não acumula o bromato em correntes secundárias [21]. Este processo vai ser analisado em mais detalhe no subcapítulo 1.4.

1.3.2. Técnicas de remoção de nitrato da água

O ião nitrato é um composto estável e muito solúvel, o que leva a que técnicas convencionais, como a coprecipitação ou a adsorção, não sejam eficazes na sua remoção. Assim, é necessário recorrer a métodos mais sofisticados para esse efeito, como a permuta iónica, a osmose inversa, a eletrodialise, a desnitrificação química ou biológica e a redução catalítica [22]. De notar que apenas as duas últimas decompõem efetivamente a molécula de nitrato, sendo que as outras apenas acumulam este poluente em correntes secundárias.

A permuta iónica baseia-se na condução da água contaminada com nitrato por camadas de resina, onde os iões nitrato são trocados por iões cloro ou bicarbonato, retirando-os do seio do fluido. O primeiro problema associado a este processo é a capacidade limitada de incorporação de nitrato na sua estrutura, pela troca pelos outros iões referidos, tendo de ser sujeita a tratamentos de regeneração com soluções concentradas desses iões, de modo a poder ser reutilizada. Os custos associados com a rejeição das soluções de regeneração usadas são um outro problema, assumindo um peso elevado na operação destes equipamentos. No entanto, esta tecnologia é tida como mais barata que a osmose inversa e a desnitrificação biológica [22].

Por sua vez, a desnitrificação biológica é um processo amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais urbanas e industriais e tem vindo a ser usado para a remoção de nitrato de águas para consumo, com algumas limitações devido a preocupações com possíveis contaminações bacteriológicas da água tratada, a presença de compostos orgânicos e a necessidade de aumentar as quantidades de cloro que são utilizadas para a tratar. Este processo recria parte do Ciclo do nitrogénio, utilizando microorganismos capazes de metabolizar o nitrato, produzindo azoto molecular. As limitações deste processo prendem-se com a sua

instabilidade, a produção de lamas que requerem tratamento e a necessidade de desinfecção do efluente tratado [22].

A desnitrificação química utiliza metais como o alumínio e o ferro para reduzir o nitrato. No entanto, o principal produto de reação é o amónio, tornando esta técnica pouco utilizada. Além disso, o seu elevado custo também se torna um fator contra a sua utilização [22].

Na técnica de osmose inversa, a água contaminada é forçada a passar através de membranas semipermeáveis, deixando para trás o nitrato e outros iões numa solução concentrada denominada de salmoura, que requer um tratamento posterior adequado. Além disso, as membranas enfrentam problemas como o *fouling*, a compactação e a deterioração resultantes da acumulação das impurezas da água, obrigando a que haja um pré-tratamento [22].

A remoção do nitrato da água pode também ser alcançada através de eletrodialise. Neste processo, os iões transferem-se, seletivamente e através de membranas, de uma solução com menor concentração para uma com maior concentração, forçados pela passagem de corrente elétrica. Tal como na técnica de osmose inversa, é necessário haver um pré-tratamento para conservar as membranas, além de necessitar de água pressurizada e corrente elétrica, tornando-o um processo caro [22]. Além disso, não remove os iões da água, formando apenas uma solução concentrada, ou seja, uma salmoura, a qual requer tratamento.

Por fim, a redução catalítica é considerada uma tecnologia promissora na remoção de nitrato da água pois, além de ser facilmente programada e operada, tem vindo a mostrar resultados vantajosos relativamente aos processos já descritos [22]. O principal problema desta técnica é a formação de amónio como produto da reação [23]. Este processo será abordado mais aprofundadamente no subcapítulo 1.4.

1.4. Redução catalítica com hidrogénio

A redução química é definida como a diminuição do número de oxidação de um composto através do aumento do número de eletrões, sendo a operação inversa da oxidação [24]. Na redução catalítica com hidrogénio, que é o agente redutor, é utilizado um catalisador [25].

A catálise é definida como um fenómeno numa reação química, induzido por uma substância que não faz parte da estequiometria - o catalisador - em que a velocidade da mesma aumenta. O catalisador não é consumido no decurso da reação química. A catálise pode ser homogénea ou heterogénea dependendo do número de fases em que ocorre [24].

As reações catalíticas heterogéneas ocorrem com a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, mais especificamente nos seus centros ativos, onde ocorre um rearranjo das ligações químicas dos compostos e posterior dessorção dos produtos de reação. Estas reações podem ser manipuladas através da presença de diferentes catalisadores, pois cada um poderá originar diferentes produtos de reação, resultantes da distinta ação de cada catalisador, sendo

este atributo designado por seletividade dos catalisadores. O valor da seletividade pode ser calculado pela razão entre a velocidade de formação do produto pretendido e o somatório das velocidades de formação de produtos secundários ou então sob a forma da razão entre a velocidade de formação do produto pretendido e a velocidade de conversão do reagente [26].

A velocidade ou atividade das reações catalíticas depende do número de centros ativos, da área específica, da lei cinética e do fator de eficiência do catalisador. Outros fatores que afetam quer a atividade, quer a seletividade de um determinado catalisador, é o seu processo de produção e a sua composição. O processo de produção de qualquer catalisador deve ter a premissa de que é imperativa a facilidade de acesso dos reagentes aos centros ativos, sendo usual utilizar-se para esse fim a diminuição do tamanho dos grãos do catalisador e o aumento da porosidade, aumentando assim a sua área específica. Além disso, devem ser minimizados quaisquer gradientes de concentração no reator, de modo a que, concomitantemente com os procedimentos anteriores, se evitem limitações difusionais [26].

De forma global existem dois tipos de catalisadores: os catalisadores mássicos e os catalisadores suportados. Os catalisadores mássicos são aqueles em que toda a sua massa é formada por compostos cataliticamente ativos. Os catalisadores suportados, os utilizados no presente trabalho, são os mais utilizados na indústria, sendo constituídos por um suporte onde é disperso o catalisador, o que lhe confere porosidade, que se traduz em maior área superficial e maior resistência mecânica. Há ainda a possibilidade de o suporte ser ou não ativo cataliticamente, sendo definido como bifuncional ou monofuncional, respetivamente [26].

Os catalisadores podem ainda ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes, conforme a mobilidade que os seus eletrões possuem. Os metais, em especial os metais de transição, por serem condutores têm uma grande mobilidade eletrónica, assumindo uma grande importância na redução catalítica, pois atuam como agentes redutores das espécies químicas em solução [26]. Tradicionalmente, a catálise heterogénea tem utilizado alguns metais nobres (Ru, Pt, Ir e Pd) e vários óxidos metálicos (Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi, Zn, Zr, Ce e Si) como catalisadores [27-29].

1.4.1. Nanotubos de carbono

No presente trabalho utilizaram-se nanotubos de carbono (NTC) como base dos suportes, que foram depois sujeitos a diferentes tratamentos físicos e/ou químicos, apresentarem diferentes propriedades químicas e estruturais.

Os nanotubos de carbono são um material formado por cilindros de carbono fechados nas pontas, cujas paredes têm em cada camada apenas a espessura de um átomo, o que lhes confere propriedades muito características.

Este material tem sido descrito como o mais resistente, o mais leve e o que apresenta maiores condutividades térmica e elétrica, suscitando o interesse das mais diversas áreas da Ciência, como a aviação, a exploração aeroespacial, a indústria automóvel, a produção e transporte de energia elétrica, a produção de equipamentos eletrónicos e de acessórios de desporto. [30, 31] Em 2010 a produção de NTC gerou cerca de 668,3 milhões de dólares e está prevista uma produção equivalente a 1,1 mil milhões de dólares em 2016 [31].

Como se pode observar na Figura 6, os NTC podem ter apenas uma rede de átomos (NTC de parede única ou simples) ou podem ter várias camadas (NTC de paredes múltiplas) [31].

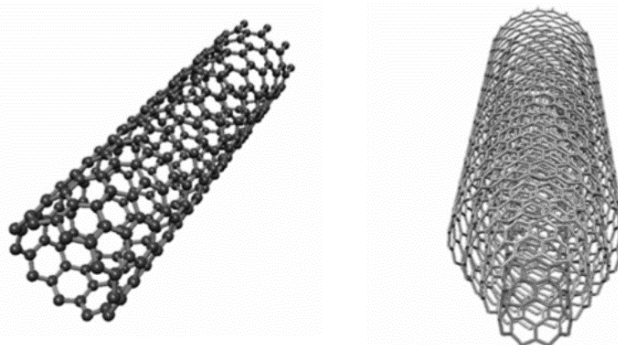


Figura 6 - NTC de parede simples (esq.) e NTC de paredes múltiplas (dir.) [31].

Até há pouco tempo, o carvão ativado (CA) era amplamente utilizado na catálise, pois o seu custo era relativamente mais baixo. No entanto, com a massificação da produção de NTC, o seu preço diminuiu, o que permitiu que começasse a ser utilizado nos laboratórios [31].

O CA apresenta uma estrutura microporosa, o que se mostra como um fator negativo em várias reações de catálise, porque os microporos criam limitações difusionais e limitam o acesso dos reagentes aos centros ativos. Pelo contrário, a estrutura dos NTC é caracterizada por mesoporosidade, criada pelas irregularidades da sua rede de átomos de carbono. Esta organização interna permite a ancoragem dos metais e ao mesmo tempo permite a sua ligação aos reagentes [31].

Além da vantagem que apresentam quanto à porosidade, os NTC também apresentam características mais uniformes devidas ao método de produção, menor número de defeitos, menor quantidade de impurezas, maior resistência a processos oxidativos e maior condutividade térmica e elétrica, particularidades que os tornaram profusamente utilizados na catálise. [31] Acresce ainda a vantagem de os NTC poderem ser funcionalizados, introduzindo na sua malha compostos que lhes conferem propriedades diferentes [32-34].

Os nanotubos de carbono utilizados como suporte dos catalisadores são da marca Nanocyl™, com a referência NC3100. Segundo o fabricante, estes nanotubos de carbono de paredes múltiplas têm um diâmetro médio de 9,5 nm, um comprimento médio de 1,5 µm e uma pureza de carbono superior a 95% [35].

1.4.2. Modelos teóricos

1.4.2.1. Redução catalítica de bromato com hidrogénio

Os modelos existentes de redução catalítica de bromato com hidrogénio foram desenvolvidos com catalisadores suportados em carvão ativado. Nesses estudos, é verificado que a redução do bromato ocorre de quatro formas diferentes, as quais estão esquematizadas na Figura 7 [21]. Além disso, verifica-se que a redução do bromato a brometo ocorre estequiometricamente, não existindo espécies químicas intermediárias.

No processo a), existe a reação direta com o hidrogénio em solução, não havendo interação com o catalisador. Em b), verificou-se a adsorção de bromato e a sua redução pelo hidrogénio na superfície do carvão ativado. Por outro lado, em c), foi observada a adsorção de bromato na superfície do CA. Por fim, em d) houve a adsorção e redução na superfície das partículas metálicas do catalisador [21].

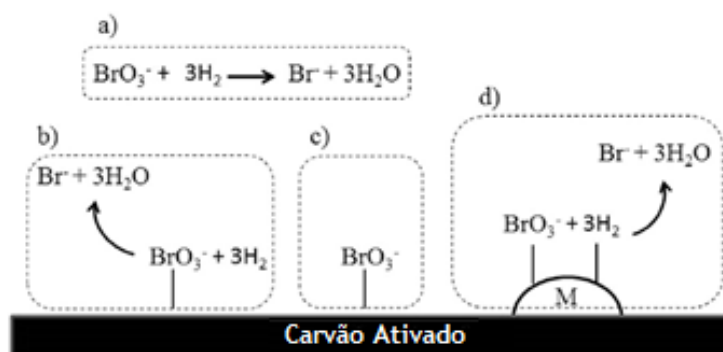


Figura 7 - Esquemas de reação de redução do bromato (adaptado) [21].

Embora o bromato seja reduzido por diferentes vias, a que foi identificada como mais importante é a d), em que ocorre a adsorção dissociativa do hidrogénio na superfície do metal e a reação entre este e o bromato também adsorvido. Depois de reduzir o bromato, o metal oxidado é reduzido pelo hidrogénio, estando novamente disponível para interagir com o hidrogénio e o bromato.

Relativamente à reação de redução de bromato com catalisadores suportados apenas em carvão ativado, *Restivo et al* demonstraram que vários catalisadores monometálicos tais como Pd, Pt, Ir, Rh, Ru, Fe, Sn, Cu, Zu e Ni são ativos para esta reação sendo os catalisadores de Ru, Pd, Pt e Rh os mais eficientes. Estes autores demonstraram também que o catalisador bimetálico de Pd-Cu melhora a atividade do catalisador monometálico de Pd, sendo a atividade do catalisador bimetálico dependente da composição [20].

1.4.2.2. Redução catalítica de nitrato com hidrogénio

A redução catalítica do nitrato é um processo complexo, descrito pela primeira vez por Vorlop & Tacke [36], que decorre em várias etapas sucessivas, no qual o nitrato é reduzido a nitrito, sendo este depois convertido em amónio ou nitrogénio molecular, na presença de catalisadores bimetálicos e de um agente redutor, normalmente hidrogénio. Sendo um método promissor para a remoção deste poluente, várias adaptações e configurações desta reação têm vindo a ser testadas com o objetivo de aumentar a seletividade ao nitrogénio molecular, sendo que este é inócuo, o que não se verifica com o amónio. Na Figura 8 apresenta-se o esquema simplificado da reação de redução do nitrato [27].

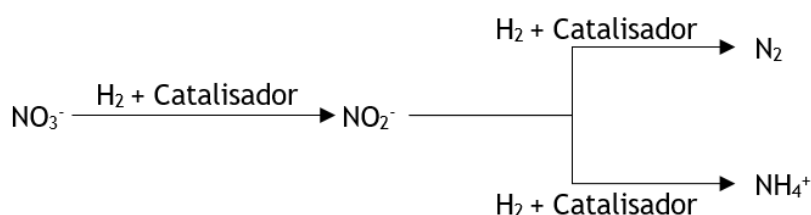


Figura 8 - Esquema da reação de redução catalítica com hidrogénio de nitrato (adaptado) [27].

A reação de redução catalítica do nitrato envolve mais intermediários do que os referidos. No entanto, esses são apenas estados intermédios do azoto, sendo as concentrações dos compostos supracitados as mais relevantes. Na Tabela 1 estão representados os compostos azotados que são tidos como intermediários desta reação.

Tabela 1 - Espécies nitrogenadas associadas à redução do nitrato (adaptado) [27].

Número de oxidação	Fórmula química	Nome	Observações
+5	NO_3^-	Nitrato	Reagente
+4	NO_2	Dióxido de azoto	Possível intermediário
+3	NO_2^-	Nitrito	Intermediário conhecido
+2	NO	Óxido nítrico	Intermediário provável
+1	N_2O	Óxido nitroso	Intermediário conhecido
0	N_2	Nitrogénio molecular	Produto conhecido
-1	NH_2OH	Hidroxilamina	Produto se $\text{pH} < 4$
-2	N_2H_4	Hidrazina	Sem informação
-3	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	Amónia/Amónio	Produto conhecido

A reação de redução catalítica de nitrato com hidrogénio é altamente dependente do pH da solução, dado que, para que a neutralidade elétrica da solução se mantenha, os iões nitrato reduzidos são substituídos por iões hidroxilo, o que causa o aumento do pH para valores próximos de 10, o que é inaceitável em águas para consumo humano. Além disso, os valores altos de pH iniciam uma polarização do suporte, repelindo os iões nitrato e nitrito, o que resulta em perda de atividade e de seletividade em nitrogénio, dado que o amónio se forma em condições básicas. Assim, é necessário que haja um controlo do pH durante a reação, por exemplo, recorrendo a uma corrente gasosa de dióxido de carbono (CO₂), o qual mantém os valores de pH próximo de 5 [27, 37].

O modelo da reação de redução catalítica de nitrato com hidrogénio proposto por *Epron et al.* [38], com o passo adicional de *Barrabés et al.* [39] é o que, atualmente, reúne mais consenso. Este modelo propõe que o nitrato é reduzido a nitrito pelo metal promotor (o cobre) e que o metal nobre (o paládio) quimissorve dissociativamente o hidrogénio e mantém o metal promotor no estado metálico (reduzido). O paládio não apresenta atividade na redução do nitrato mas é eficaz na redução do nitrito [27]. Este modelo pode ser analisado na Figura 9.

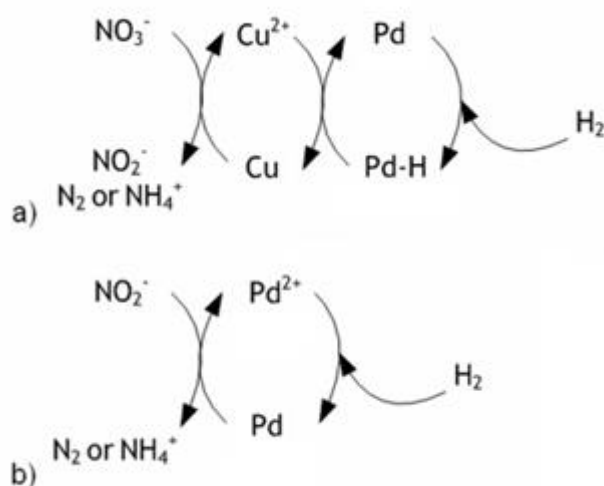


Figura 9 - Modelo da reação de redução catalítica de nitrato (a) e de nitrito (b) (adaptado) [27].

Vários estudos [25, 28, 40, 41] reportaram que a atividade e a seletividade da reação de redução catalítica de nitrato também são altamente dependentes de fatores como o tipo e a preparação dos suportes, o tipo e preparação dos catalisadores, as condições da reação e de como o metal nobre é promovido. É também sabido que a redução catalítica do nitrato é afetada pela presença de outros iões em solução, o que pode dever-se à competição entre estes pelos centros ativos do catalisador [27].

Recentemente, *Soares et al.* [28] comparou o desempenho de alguns suportes em reações de redução de nitrato, nomeadamente os NTC, o CA, o xerogel de carbono e o dióxido de

titânio. Os resultados obtidos evidenciam que os NTC são um bom suporte para este tipo de reação, havendo, no entanto, a necessidade de melhorar a seletividade a azoto [28, 42].

Relativamente aos metais a utilizar como catalisador, *Soares et al.* [40] demonstraram que os apenas os catalisadores bimetálicos suportados em carvão activado apresentam actividade para a redução do nitrato. Demonstraram também que o par Pd-Cu é que apresenta o melhor desempenho catalítico entre vários catalisadores bimetálicos com metais nobres: paládio, platina, ródio e irídio, com cobre como metal promotor. É obtida a máxima atividade quando a razão atómica entre o metal nobre e o cobre é próxima à unidade, isto é, quando as quantidades mássicas relativas são 1% Pd - 0,6% Cu. Neste trabalho, utilizaram-se quantidades relativas de 1% Pd-1%Cu, ou seja, uma razão atómica entre cobre e paládio de cerca de 1,7.

1.5. Objetivos do trabalho

O acesso a água de boa qualidade é uma premissa para que se cumpram outros direitos universais do Homem, como o direito à Vida e à Saúde. Com o panorama atual, as águas naturais não apresentam essa qualidade, havendo a necessidade de tratar a água que é destinada para consumo humano. Embora existam já diversos tratamentos, a sua maioria tem inconvenientes como a formação de outros produtos tóxicos, a produção de lamas e a concentração dos poluentes em correntes secundárias, sendo que todas estas necessitam de tratamento posterior.

Neste trabalho pretende-se estudar o processo de redução catalítica de nitrato e bromato, dois dos poluentes da água, na presença de catalisadores metálicos suportados em nanotubos de carbono e de hidrogénio. Estes processos têm como produtos de reação inócuos o nitrogénio molecular e o brometo, pelo que é vantajoso relativamente aos métodos convencionais.

Pretendem-se obter conversões de nitrato e bromato de 100% e, na reação de redução de nitrato, uma seletividade a nitrogénio próxima de 100%.

1.6. Organização da tese

A presente tese está organizada em sete capítulos.

No primeiro capítulo, a Introdução, é abordada a relação histórica do Homem com a água, a sua poluição, técnicas de remoção de poluentes e, em específico, a redução catalítica com hidrogénio aplicada à remoção de bromato e nitrato. Dentro deste último ponto é descrita a redução química, a catálise, a preparação dos catalisadores e os modelos de reação de bromato e nitrato. É ainda feita referência aos contributos do trabalho.

O segundo capítulo descreve o trabalho experimental com os materiais e métodos utilizados nas reações de redução catalítica com hidrogénio de bromato e nitrato.

No terceiro capítulo é apresentada a caracterização dos materiais.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos no trabalho experimental e a respetiva discussão.

No quinto capítulo estão as principais conclusões do trabalho e perspetivas para trabalhos futuros.

No sexto capítulo estão presentes as referências consultadas para a realização desta tese.

Por fim, o sétimo capítulo contém os anexos ao trabalho.

2. Trabalho experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

2.1.1. Suportes

Nanotubos de carbono comerciais, Nanocyl 300, foram escolhidos como material base deste trabalho. De acordo com o fornecedor, estes nanotubos de carbono apresentam um diâmetro médio de 9,5 nm, um comprimento médio de 1,5 μm e uma pureza em carbono maior do que 95%.

Na Tabela 2 é apresentado um resumo dos tratamentos efetuados.

Tabela 2 - Tratamentos aplicados aos NTC.

<i>Suporte</i>	<i>Material inicial</i>	<i>Tratamento aplicado</i>
NTC	NTC	Nenhum
NTC-MB	NTC	Tratamento mecânico
NTC/U-MB	NTC e Ureia	Tratamento mecânico e térmico (600°C)
NTC/M-MB	NTC e Melamina	Tratamento mecânico e térmico (600°C)
NTC/HNO ₃	NTC	Oxidação com HNO ₃ e secagem (110°C)
NTC/HNO ₃ /400	NTC oxidados	Tratamento térmico (400°C)
NTC/HNO ₃ /900	NTC oxidados	Tratamento térmico (900°C)

O suporte NTC-MB foi obtido através da aplicação de um tratamento mecânico num moinho de bolas. Para tal, foram colocados 0,6 g de NTC originais num moinho de bolas Retsch MM200, durante 4 h e com 15 vibrações por segundo, condições otimizadas por *Soares et al.* [33].

Estes autores [33] mostraram que, nestas condições, o comprimento dos nanotubos diminui, as suas extremidades ficam abertas e a área superficial aumenta. Estas alterações aumentam a superfície ativa dos NTC, além de facilitarem a difusão e a reação química.

Prepararam-se suportes dopados com azoto, usando ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ou melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) como precursores, utilizando o procedimento desenvolvido por *Soares et al.* [32]. Os suportes NTC/U-MB e NTC/M-MB resultaram da adição de 0,56 g de ureia e 0,39 g de melamina a 0,6 g de NTC. Os NTC e os precursores foram colocados no moinho de bolas nas mesmas condições do suporte anterior. Por fim, os suportes foram tratados termicamente (T T (600°C)) num reator de quartzo. A amostra foi aquecida até 600°C sob um caudal de N₂ de 100 cm³/min e com uma rampa de aquecimento de 10°C/min e mantida aquela temperatura durante 1h.

A dopagem de materiais de carbono com azoto tem vindo a ser desenvolvida e testada em vários processos catalíticos devido às melhorias significativas do desempenho dos catalisadores, aumentando a dispersão das partículas no suporte, aumentando a sua durabilidade e a modificação da estrutura eletrónica, que melhora a atividade catalítica intrínseca dos catalisadores [43].

Os NTC foram também sujeitos a uma oxidação em fase líquida com ácido nítrico, representada na Figura 10 por HNO_3 . Esta oxidação teve como objetivo criar grupos oxigenados na superfície dos NTC. Os grupos funcionais, como os ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas, e grupos carbonilo/quinona, permitem a dispersão dos metais na superfície do suporte e alteram o pH do suporte, interagindo de forma diferente com as partículas nos ensaios catalíticos [34, 41, 44]. O suporte NTC/ HNO_3 foi obtido pela oxidação de 4 g de NTC em 300 mL de HNO_3 7M num balão com um condensador acoplado, à temperatura de ebulição, durante 3 h. Depois disso, os NTC oxidados foram lavados com água destilada de modo a neutralizar o pH e submetidos a uma secagem a 110°C durante 24 h. No final, foram moídos para se obter um material em pó. Esta amostra serviu de base para os tratamentos térmicos.

A amostra NTC/ HNO_3 foi sujeita a dois tratamentos térmicos (T T (400°C) e T T (900°C)), sob um caudal de N_2 de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantida àquelas temperaturas durante 1 h, com o objetivo de remover seletivamente os grupos oxigenados superficiais. No T T (400°C) foram retirados os ácidos carboxílicos e no T T (900°C) todos os grupos superficiais [45].

Os ensaios com os suportes oxidados sujeitos ao T T (400°C) permitiram avaliar a influência da eliminação dos ácidos carboxílicos, já referido por *Soares et al.* [41] como benéfico para a atividade e seletividade do catalisador. Por outro lado, os ensaios com os suportes submetidos ao T T (900°C) permitiram perceber se, com a decomposição de todos os grupos criados na superfície dos CNT, estes apresentariam ou não as mesmas propriedades que os NTC originais.

Na Figura 10, apresenta-se um fluxograma dos tratamentos aplicados aos NTC originais.

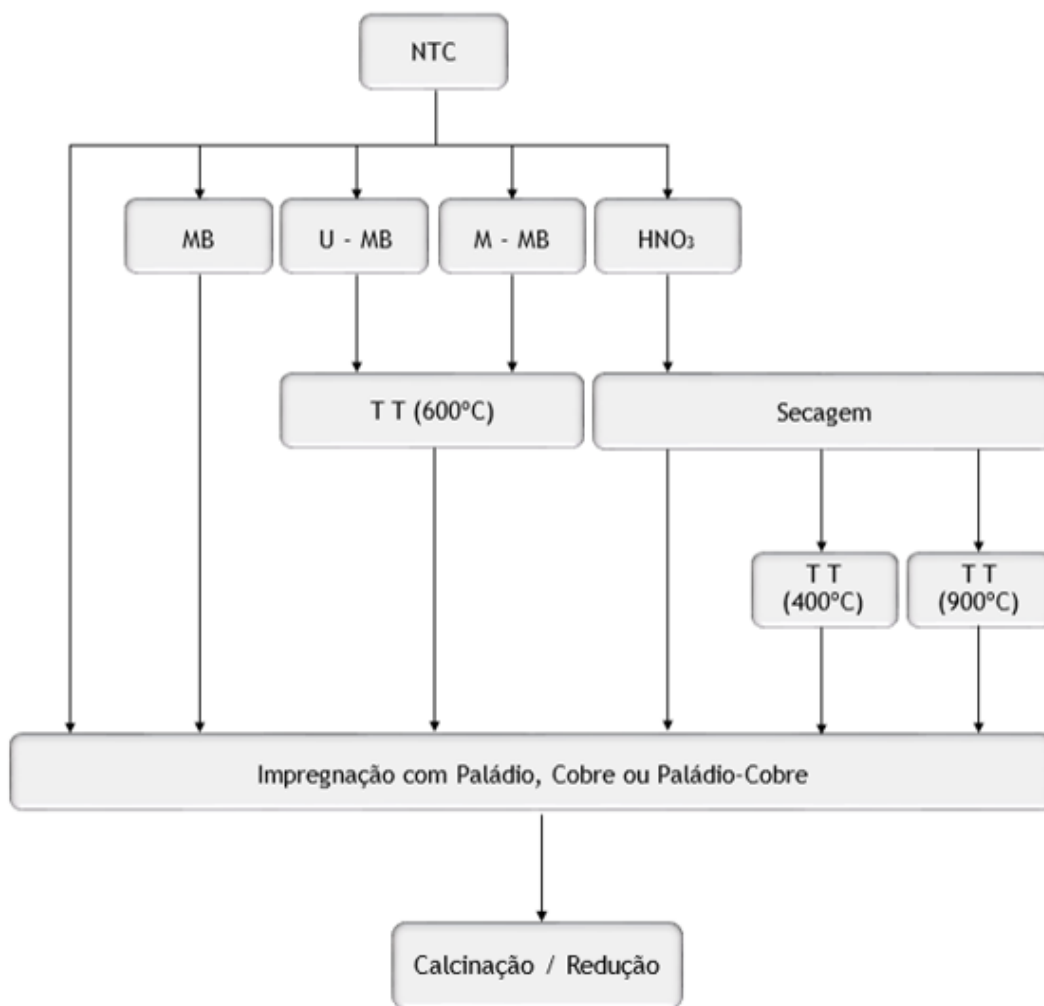


Figura 10 - Fluxograma dos tratamentos aplicados aos NTC.

2.1.2. Catalisadores

Os catalisadores são a combinação dos suportes descritos no subcapítulo anterior com os metais utilizados, que são dispersos na superfície dos primeiros. Existem vários métodos para realizar este processo de dispersão, sendo que o que foi utilizado no presente trabalho foi o método de impregnação incipiente nos casos dos catalisadores monometálicos e o método de co-impregnação incipiente nos casos dos catalisadores bimetálicos.

A impregnação consiste na promoção do contacto entre um sólido (o suporte) e uma solução preparada com os sais precursores dos metais que se pretendem depositar na superfície do suporte. Esta dispersão é complexa e depende de vários fatores e processos. Durante a impregnação, podem ocorrer fenómenos de adsorção seletiva provocados pela Força de Coulomb, pelas forças de van der Waals ou por pontes de hidrogénio, pode existir permuta iónica entre a superfície e o eletrólito, pode ocorrer polimerização e despolimerização dos compostos ligados à superfície do suporte e pode verificar-se também dissolução dos compostos da superfície [46].

No método de impregnação incipiente é adicionado um volume determinado experimentalmente, que permita a humidificação de todo o catalisador, sem haver um excesso de solução relativamente ao volume dos poros do suporte. Decorrendo do mesmo modo, a técnica de co-impregnação incipiente varia apenas na adição de dois ou mais compostos na solução a impregnar [46].

Depois do processo de impregnação, é necessário que se apliquem tratamentos térmicos ao catalisador, pois o agente ativo, neste caso os metais, ainda não se apresentam na sua forma final e também para aumentar a sua dispersão. Primeiramente, é realizado um tratamento térmico de secagem, depois um outro de calcinação e, por fim, um de redução. A calcinação é realizada de modo a que os compostos não metálicos que compõem o precursor sejam removidos. Seguidamente, o processo de redução permite reduzir os metais à sua forma metálica, tornando-se mais reativos, sendo esta fase designada por ativação [26].

2.1.2.1. Impregnação

As impregnações foram realizadas recorrendo aos precursores dos metais PdCl_2 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, tendo sido dissolvidos em HCl e água destilada, respetivamente. A co-impregnação foi também realizada dissolvendo os sais em HCl. Foram utilizadas percentagens mássicas de 1% de paládio e 1% de cobre em todos os catalisadores preparados.

A impregnação foi realizada sob agitação ultra-sónica. A solução com o precursor foi adicionada gota a gota, utilizando uma bomba peristáltica. No final da impregnação, a mistura foi deixada em agitação no ultra-sons à temperatura ambiente durante 90 min. De seguida, a amostra foi seca a 110°C durante a noite numa estufa.

2.1.2.2. Calcinação e Redução

Após a impregnação, as amostras foram submetidas a um tratamento de calcinação/redução, ambos a 200°C , sob uma corrente de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 e de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 , respetivamente. A calcinação teve a duração de 1 h e a redução uma duração de 3 h. Estas condições foram otimizadas por Soares *et al.* [41].

2.2. Caracterização dos suportes

Os suportes preparados foram caracterizados através de várias técnicas para se obter informação sobre as suas propriedades químicas e texturais, para interpretar o desempenho catalítico dos diferentes catalisadores preparados.

2.2.1. Isotérmicas de nitrogénio

A caracterização textural de um catalisador ou do seu suporte é essencial para a compreensão do seu comportamento.

A textura do catalisador, isto é, a geometria dos poros, pode ser analisada segundo a área específica, o volume específico de poros, a porosidade e pela distribuição de tamanho de poros (macroporos para diâmetros maiores que 50 nm, mesoporos para diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos para diâmetros menores que 2 nm). Esta análise é realizada a partir das isotérmicas de adsorção física de um vapor, que são a função entre a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio e a sua pressão ou concentração na fase gasosa, a temperatura constante [26]. No presente trabalho, utilizou-se a um equipamento Quantachrome 4200e e adsorção de nitrogénio a -196°C .

Cerca de 0,1 g de cada amostra foram colocadas numa célula já pesada e repetiu-se a pesagem após a desgaseificação, sendo a diferença a massa de amostra. Em cada pesagem realizaram-se repetições até se obterem resultados concordantes. Depois, as amostras foram sujeitas a desgaseificação sob vácuo através de aquecimento por mantas de aquecimento, com o seguinte esquema de aquecimento:

- $T = 40^{\circ}\text{C}$ durante 2 min;
- $T = 60^{\circ}\text{C}$ durante 30 min;
- $T = 80^{\circ}\text{C}$ durante 30 min;
- $T = 100^{\circ}\text{C}$ durante 30 min;
- $T = 120^{\circ}\text{C}$ durante 2 min;
- $T = 150^{\circ}\text{C}$ durante 3 h.

No final deste procedimento desligou-se o aquecimento e deixaram-se as amostras arrefecer. Seguidamente, foi realizado o processo de adsorção de nitrogénio a -196°C .

2.2.2. Análise Elementar

A composição elementar das amostras foi analisada num analisador elementar CHNS-O da Carlo-Erba Instruments, modelo EA 1108, com o programa de aquisição, controlo e tratamento de dados Eager 200. As amostras foram pesadas numa microbalança Mettler M3, TG 50.

A técnica de Análise Elementar permite conhecer a composição de uma amostra, em termos de carbono, hidrogénio, nitrogénio, enxofre e oxigénio.

O princípio do método prende-se com a combustão completa e instantânea da amostra, encaminhando os produtos de combustão gasosos para uma coluna cromatográfica, utilizando hélio como gás de arraste. Na coluna, os compostos são separados e um detetor de

condutividade térmica capta o seu sinal, enviando para o equipamento de recolha de dados um sinal proporcional à concentração de cada elemento [47].

As amostras foram colocadas em cápsulas de estanho, com massas fixas de $5,65 \pm 0,05$ mg, e foram depois fechadas e pesadas. Seguidamente, foram colocadas no *autosampler* do equipamento, onde são purgadas com uma corrente contínua de hélio. À medida que a análise vai decorrendo, as amostras vão sendo deixadas cair em intervalos de tempo precisos, num reator de quartzo vertical mantido a 1020°C . Quando as amostras caem dentro do reator, a corrente gasosa é temporariamente enriquecida com oxigénio, havendo uma reação de combustão muito rápida. Nestas condições, até substâncias que são termicamente resistentes são completamente oxidadas. Os gases formados são encaminhados para uma camada de catalisador para remover o excesso de oxigénio e para reduzir os NO_x a nitrogénio elementar. A mistura resultante é inserida na coluna cromatográfica Poropak PQS, onde os seus constituintes são separados e são analisados por um detetor de condutividade térmica como nitrogénio, dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre. A quantidade de oxigénio presente na amostra é calculada por diferença [48].

Este equipamento é calibrado pela inserção de padrões de ácido sulfanílico na sequência de análise. Os resultados são obtidos pelo cálculo de um valor K, obtido para os padrões e utilizado para calcular a composição das amostras [47].

2.2.3. Determinação do pH_{pzc}

O valor de pH_{pzc} (do Inglês point of zero charge) de uma amostra descreve a condição em que a carga superficial da amostra é zero, isto é, estipula a afinidade da sua superfície para com as espécies iónicas de uma solução [49]. Este fator influencia a reação de catálise, permitindo saber se, em fase líquida e dependendo do pH da solução, a superfície do suporte fica carregada positiva ou negativamente [48].

Partindo de uma solução de NaCl 0,01 M, ajustou-se o pH para valores entre 2 e 10 dos volumes correspondentes ao número de amostras, com HCl ou NaOH. Depois, colocou-se 0,05 g de cada amostra em matrizes, em número correspondente aos vários valores de pH a testar, seguindo-se a adição de 50 mL de cada um destes. As amostras e os brancos foram colocados num agitador durante 24 h e, no final deste período, foram novamente medidos os seus valores de pH. Este procedimento foi adaptado de *Faria (2003)* [48].

Graficamente, o pH_{pzc} é o ponto onde a curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ interceta a reta $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$, sendo o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ o correspondente ao pH_{final} dos ensaios em branco [48].

2.3. Ensaio catalíticos

2.3.1. Instalação experimental

As reações de redução de bromato e nitrato foram realizadas num reator cilíndrico em acrílico, esquematizado na Figura 11.

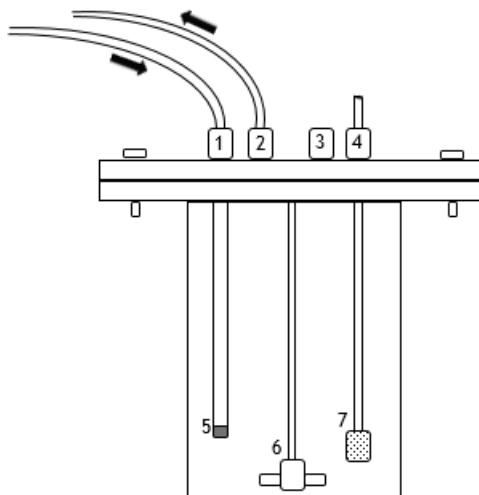


Figura 11 - Esquema da instalação experimental utilizada.

Legenda:

1 - Entrada de gases;

2 - Saída de gases;

3 - Orifício de inserção de soluções;

4 - Orifício de extração de amostras;

5 - Placa porosa;

6 - Agitador magnético;

7 - Filtro.

Quer as reações de redução de bromato, quer as reações de redução de nitrato foram realizadas em água ultrapura, à pressão e à temperatura ambiente, sob a agitação de um agitador magnético a 700 r.p.m.. Ao longo de cada reação química foram retiradas amostras para serem analisadas. Os caudais de hidrogénio e de dióxido de carbono foram mantidos constantes por controladores mássicos.

2.3.2. Redução de bromato

Inicialmente, os ensaios de redução catalítica de bromato com hidrogénio foram realizados num volume de 400 mL e com uma concentração de catalisador de 0,5 g/L. De modo a otimizar o caudal de hidrogénio, foram testados caudais de 25, 50 e 100 cm³/min. Verificando-se que a redução de bromato a brometo ocorria em tempos de reação inferiores a 10 min, duplicou-se o

volume de solução e reduziu-se a quantidade de catalisador a metade, resultando numa concentração de 0,125 g/L.

A reação de redução de bromato realizou-se nas condições otimizadas de 800 mL de NaBrO₃ com uma concentração de 10 mg/L, 0,125 g/L de catalisador e 50 cm³/min de H₂.

Sujeitou-se um volume de 795 mL de água ultrapura com a massa de catalisador à agitação com o hidrogénio durante 15 min, por um lado para remover o oxigénio dissolvido e por outro para saturar a solução com esse gás, de modo a promover a redução dos metais suportados no catalisador. Findo esse período adicionaram-se 5 mL de uma solução concentrada de BrO₃⁻, por forma a ter uma concentração no reator de 10 mg/L. O tempo de reação foi de 2 h.

2.3.3. Redução de nitrato

Para a reação de redução do nitrato foram realizados ensaios preliminares de modo a otimizar o caudal de hidrogénio e dióxido de carbono. Foram testados os caudais de 50/50 cm³/min, 100/100 cm³/min e 150/150 cm³/min de H₂/CO₂.

A reação de redução de nitrato foi realizada em condições otimizadas de 400 mL de NaNO₃ com 100 mg/L, 0,2 g de catalisador, 100 cm³/min de H₂ e 100 cm³/min de CO₂. O CO₂ teve como função ser um tampão de pH, próximo dos 5,5 [41].

À semelhança do procedimento do ponto anterior e pelas mesmas razões, sujeitou-se um volume de 380 mL de água ultrapura com a massa de catalisador à agitação com os gases durante 15 min e, findo este período, adicionaram-se 20 mL de uma solução concentrada de NO₃⁻, por forma a ter uma concentração no reator de 100 mg/L. O tempo de reação foi de 5 h.

2.3.4. Redução simultânea de bromato e nitrato

Realizaram-se ensaios de redução catalítica de bromato e nitrato com hidrogénio em água e, uma vez que as reações de redução de cada ião decorrem em condições diferentes, foram realizados dois ensaios distintos com as condições experimentais utilizadas para remover cada ião.

O Ensaio A decorreu em condições semelhantes às definidas para a redução de bromato: volume de 785 mL, 0,1 g de catalisador e caudal de hidrogénio de 50 cm³/min, foram adicionados 10 mL de uma solução de NO₃⁻ e 5 mL de uma solução de BrO₃⁻, de modo a que as concentrações finais fossem de 100 mg/L e 10 mg/L, respetivamente. O ensaio teve a duração de 5 h.

O Ensaio B decorreu em condições semelhantes às definidas para a redução de nitrato: volume de 377,5 mL, 0,2 g de catalisador, caudal de hidrogénio de 100 cm³/min e um caudal de dióxido de carbono de 100 cm³/min, foram adicionados 20 mL de uma solução de NO₃⁻ e 2,5

mL de uma solução de BrO_3^- , de modo a que as concentrações finais fossem de 100 mg/L e 10 mg/L, respetivamente. O ensaio teve a duração de 5 h.

2.4. Métodos Analíticos

Para analisar as concentrações das diferentes espécies iónicas presentes nas amostras retiradas ao longo do tempo das reações de redução, foi necessário recorrer a dois equipamentos distintos, a Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC - do Inglês High Performance Liquid Chromatography) e o Cromatógrafo Iónico. Esta necessidade deveu-se, em primeiro lugar, ao facto de o primeiro requerer um volume de amostra mais reduzido para a análise, o que é favorável para a reação de redução de nitrato pois decorre num volume menor que a reação de redução de bromato. Em segundo lugar, o tempo de retenção de bromato coincide com o tempo de retenção da água no HPLC, induzindo um erro de análise nos resultados. Além disso, é favorável a utilização do Cromatógrafo Iónico para analisar as amostras da reação de redução do bromato pois este está presente em solução numa concentração bastante mais baixa (10 mg/L) do que a concentração de nitrato (100 mg/L) na respetiva reação de redução.

Por outro lado, houve também a necessidade de utilizar o Cromatógrafo Iónico para analisar as concentrações do catião amónio nas amostras, o que não poderia ser realizado no HPLC, dado que só possui uma coluna aniónica. Assim, optou-se pelo esquema de análise referido nos próximos dois pontos.

De realçar que, após todas as reações, foi medido o valor do pH da solução final, de forma a avaliar a variação deste parâmetro.

2.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para quantificação das concentrações dos iões nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), as amostras foram analisadas num HPLC da VWR HITACHI Elite Lachrom com um Diode Array Detector L-2450, acoplado a um autosampler L-2200 e a uma bomba L-2130, com uma coluna PRP X-100 da Hamilton.

A Cromatografia Líquida ou HPLC é uma técnica analítica que tem como objetivo a separação de diferentes espécies químicas de uma amostra. A separação dos compostos ocorre devido à interação entre a amostra e duas fases, a fase estacionária e a fase móvel. A fase estacionária é a coluna cromatográfica, que tem no seu interior um material de enchimento particulado. Por outro lado, a fase móvel é circulada constantemente, arrastando a amostra aquando da sua injeção. Como é esquematizado na Figura 12, a mistura do solvente e da amostra é forçada a

entrar na coluna cromatográfica a altas pressões, seguindo depois para o detetor, que está em comunicação com o sistema de aquisição de dados, produzindo o cromatograma. As diferentes espécies químicas, com estruturas moleculares e grupos funcionais diferentes, têm afinidades diferentes com as fases do HPLC, resultando em velocidades de migração no sistema diferentes. Assim, o composto com menor afinidade a estas fases é o primeiro a chegar ao detetor e vice-versa. [50]

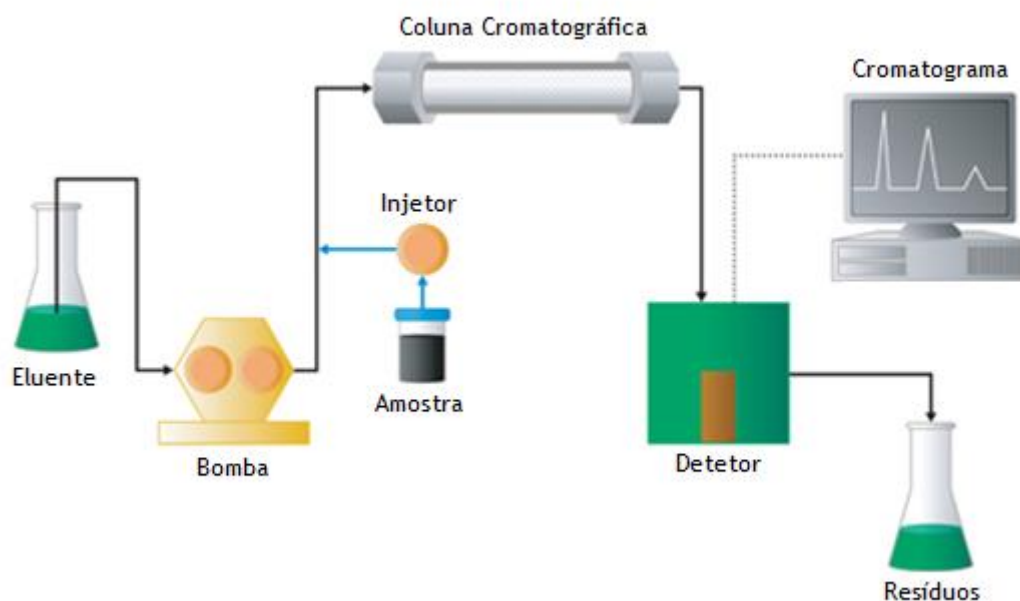


Figura 12 - Esquema do processo de análise do HPLC (adaptado). [51]

O eluente utilizado como fase móvel no equipamento de HPLC foi uma solução de NaCl 0,1M e metanol (CH₃OH) na proporção 45:55, respetivamente. Como eluente de regeneração da coluna foi utilizado metanol. A análise foi realizada em condições isocráticas, a uma pressão próxima de 220 bar e um caudal entre 1,2 e 1,3 mL/min.

O limite de deteção verificado para o nitrato foi de 0,244 mg/L e o limite de quantificação foi de 2,40 mg/L.

2.4.2. Cromatógrafo Iónico

Para a análise das concentrações dos iões amónio (NH₄⁺), bromato (BrO₃⁻) e brometo (Br⁻) foi utilizado um Cromatógrafo Iónico 881 Compact IC Pro da Metrohm, acoplado a um 863 Compact autosampler da mesma marca. A versatilidade deste equipamento permite que se utilize uma coluna catiónica para analisar catiões e uma coluna aniónica para analisar aniões.

A Cromatografia Iónica é uma variante da Cromatografia Líquida que utiliza resinas de permuta iónica para separar os iões dos diferentes compostos de uma amostra. Esta técnica

analítica pode ser utilizada para determinar as concentrações de vários iões inorgânicos e também analisar alguns compostos orgânicos [52].

2.4.2.1. Coluna aniónica

Utilizou-se uma coluna *Metrosep A Supp 7 - 250/4.0* da *Metrohm* com uma pré-coluna *Metrosep RP 2 Guard/3.5* da mesma marca.

Na utilização desta coluna usou-se, como fase móvel, um eluente de Na_2CO_3 de 3,6 mmol/L. Foi utilizado um caudal de eluente de 0,7 mL/min, uma pressão na coluna de aproximadamente 120 bar e temperatura de 45°C.

Para o ião bromato foi verificado um limite de deteção de 0,013 mg/L e um limite de quantificação de 0,68 mg/L. Relativamente ao ião brometo, foi verificado um limite de deteção de 0,017 mg/L e um limite de quantificação de 0,51 mg/L.

2.4.2.2. Coluna catiónica

Foi utilizada uma coluna *Metrosep C4 - 250/4.0* da *Metrohm* com uma pré-coluna *Metrosep C4 S-Guard/4.0* da mesma marca.

O eluente utilizado continha 0,7 mmol/L de ácido piridino dicarboxílico e 1,7 mmol/L de HNO_3 . Além disso, foram utilizadas condições de caudal de pressão semelhantes às da coluna aniónica e uma temperatura na coluna de 25°C.

Para o amónio foi verificado um limite de deteção de 0,071 mg/L e um limite de quantificação de 0,93 mg/L.

3. Caracterização dos materiais

Durante a execução do presente trabalho não foi realizada a caracterização dos suportes por dessorção a temperatura programada (TPD do Inglês, Temperature Programmed Desorption) nem por Espectroscopia de Fotoeletrões de Raios X (XPS do Inglês, X-ray Photoelectron Spectroscopy), porque já existiam na literatura trabalhos do grupo de investigação publicados com a caracterização de amostras preparadas pelas mesmas metodologias que as usadas neste trabalho. No entanto, as amostras preparadas no âmbito deste trabalho foram caracterizadas por algumas técnicas de caracterização para avaliar a reprodutibilidade do método de preparação.

De uma forma resumida, os suportes NTC/U-MB e NTC/M-MB, ao serem sujeitos ao tratamento mecânico, adquirem propriedades diferentes dos NTC-MB. Embora este tratamento faz com que os NTC fiquem menos emaranhados, diminui o seu comprimento e abre as suas extremidades, quer esteja presente ou não um precursor de azoto, quando este é introduzido há uma diminuição da área superficial. Além disso, é incorporado nitrogénio na rede de carbono, o que melhora as propriedades eletrónicas dos NTC e potencia a atividade catalítica, pois diminui a energia de ativação dos reagentes. Estas amostras não apresentam grupos oxigenados, o seu pH_{pzc} é aproximadamente neutro. Estes suportes apresentam áreas superficiais maiores que os NTC originais mas menores que os NTC-MB [32].

A oxidação dos NTC teve como objetivo criar grupos oxigenados na superfície dos NTC, como os ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis, lactonas, e grupos carbonilo/quinona, permitem a dispersão dos metais na superfície do suporte e alteram o pH do suporte, interagindo de forma diferente com as partículas nos ensaios catalíticos [34, 41, 44]. Esta oxidação diminui o valor do pH_{pzc} para próximo de 3. O tratamento térmico a 400°C resulta num ligeiro aumento. A análise por TPD revelou que a oxidação cria muitos grupos oxigenados na superfície dos NTC e que o tratamento térmico a 400°C remove-os parcialmente.

A oxidação dos NTC causa ainda o aumento da área superficial dos NTC devido à redução do emaranhamento dos mesmos e aos estragos causados às suas paredes. O tratamento térmico a 400°C aumenta ainda mais a área superficial, pela remoção dos grupos funcionais.

A amostra oxidada e tratada a 900°C não foi analisada neste estudo [41].

3.1. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio

Na Tabela 5 estão presentes os resultados das análises texturais realizadas aos suportes preparados, nomeadamente os valores de área superficial (S_{BET}), volume dos poros (V_{poros}) para $P/P_0=0,95$ e diâmetro modal dos poros (D_{poros}). Também foi analisado o volume de microporos

de cada amostra pelo método t mas, como era esperado, o seu valor foi sempre nulo, uma vez que os nanotubos de carbono são materiais mesoporosos.

Tabela 5 - Área superficial (S_{BET}), volume dos poros (V_{poros}) e diâmetro modal dos poros (D_{poros}) dos suportes.

<i>Amostra</i>	S_{BET} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	D_{poros} (nm)
NTC	238	0,598	16,0
NTC-MB	324	0,558	7,12
NTC/U-MB	315	0,629	8,92
NTC/M-MB	276	0,515	3,32
NTC/HNO3	308	0,707	16,0
NTC/HNO3/400	317	0,762	11,2
NTC/HNO3/900	303	0,799	11,2
NTC/M-MB/Pd-Cu	215	0,501	7,12

Os valores de S_{BET} foram calculados a partir da isotérmica de adsorção de azoto pelo método BET (Brunauer - Emmett - Teller), selecionado os pontos entre 0,03 e 0,5 que melhor se adaptavam à reta.

Os valores de V_{poros} foi calculado através do volume para $P/P_0=0,95$, segundo a seguinte fórmula:

$$V_{poros} = V_{P/P_0=0,95} \times \frac{34,7}{22400}$$

Em que 34,7 corresponde ao volume molar do nitrogénio a $-196^\circ C$ e 22400 corresponde ao volume molar dos gases ideais em cm^3/mol .

Os valores de D_{poros} foram calculados com as mesmas condições que S_{BET} .

Como era esperado, o tratamento mecânico eleva a área superficial da amostra NTC-MB em 36% quando comparada com a amostra original, devido ao desemaranhamento dos NTC, à redução do seu comprimento e abertura das suas extremidades [33]. Por outro lado, no mesmo tratamento mas na presença de ureia e melamina as amostras apresentam resultados mais baixos de área superficial específica, evidenciando que estes compostos podem preencher os poros. Esta hipótese está de acordo com os resultados da análise elementar, sendo que a amostra com melamina incorpora uma maior quantidade de azoto nos NTC-MB e na análise S_{BET} apresenta uma área superficial menor.

Relativamente ao diâmetro dos poros, o tratamento mecânico diminui-os para valores de cerca de metade dos originais. No entanto, o suporte com ureia apresenta um ligeiro aumento do diâmetro dos poros relativamente à amostra de NTC com este tratamento. A amostra NTC/M-MB apresenta o valor mais baixo de diâmetro dos poros.

O tratamento de oxidação com ácido nítrico também aumenta consideravelmente a área superficial mas não tanto como o tratamento mecânico, mantendo o diâmetro dos poros. O tratamento térmico a 400°C da amostra NTC/HNO₃ resulta num ligeiro aumento da S_{BET}, o que era expectável devido à remoção de grupos oxigenados superficiais, principalmente de ácidos carboxílicos [41]. O tratamento térmico a 900°C obtém uma diminuição de S_{BET} que não é significativa relativamente à amostra NTC/HNO₃. Ambos os tratamentos térmicos diminuem o D_p da amostra oxidada, igual à original, para valores iguais.

A análise do catalisador NTC/M-MB/Pd-Cu permite verificar que a sucessão dos processos de impregnação, calcinação e redução diminuem substancialmente a S_{BET}, de 276 m²/g para 215 m²/g. Além disso, o V_{poros} diminui ligeiramente.

O V_{poros} diminui nos suportes NTC-MB e NTC/M-MB, relativamente aos NTC originais. Por outro lado, a adição de ureia ao tratamento mecânico (NTC/U-MB) aumenta este valor. Soares *et al.* [32] reporta que a dopagem com nitrogénio aumenta o V_{poros} relativamente à amostra NTC-MB, o que se verifica apenas na amostra NTC/U-MB. A oxidação aumenta o valor de V_{poros} do NTC, que é depois aumentado com os tratamentos térmicos mas sempre abaixo do valor dos NTC originais.

3.2. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar dos suportes preparados estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da Análise Elementar.

<i>Suporte</i>	<i>Nitrogénio (%) m/m)</i>	<i>Carbono (% m/m)</i>	<i>Oxigénio (% m/m)</i>
NTC/U-MB ¹	0,6	---	---
NTC/M-MB ¹	7,6	---	---
NTC/HNO ₃	0,54	81,7	17,7
NTC/HNO ₃ /400	0,23	85,3	14,5
NTC/HNO ₃ /900	0,36	85,1	14,4

Como pode ser observado na Tabela 4, a dopagem com nitrogénio através dos precursores ureia e melamina aumentam a quantidade deste elemento na amostra, principalmente no último caso. Pode também retirar-se que a oxidação com ácido nítrico confere quase a mesma quantidade de nitrogénio à amostra que a dopagem com ureia.

¹ Os valores relativos à análise elementar das amostras dopadas com nitrogénio foram fornecidas pelos orientadores, fruto de trabalhos anteriores.

Quanto às amostras oxidadas, verifica-se que contêm aproximadamente a mesma quantidade relativa de carbono e que os tratamentos térmicos retiram às amostras praticamente a mesma quantidade de oxigénio, que acontece por remoção dos grupos oxigenados superficiais.

As amostras tratadas termicamente (NTC/HNO₃/400 e NTC/HNO₃/900) apresentam quantidades menores de nitrogénio que a oxidada usada com base dos tratamentos térmicos (NTC/HNO₃), o que pode ser explicado pela remoção de compostos nitrogenados da superfície. Na amostra tratada a 900°C, verifica-se uma maior quantidade relativa de nitrogénio do que na amostra tratada a 400°C, ao contrário do expectável, pela remoção dos grupos superficiais. Este facto pode dever-se ao erro associado à análise, sendo que as quantidades analisadas são muito pequenas.

3.3. Determinação do pH_{pzc}

Na Tabela 6 estão presente os valores de pH_{pzc} obtidos graficamente pela interseção das funções pH_{final} vs pH_{inicial} e pH_{final} = pH_{inicial}.

Tabela 6 - Valores de pH_{pzc} dos suportes.

<i>Suporte</i>	<i>pH_{pzc}</i>
NTC ²	6,8
NTC-MB ²	6,6
NTC/U-MB ²	6,5
NTC/M-MB ²	6,4
NTC/HNO ₃	1,9
NTC/HNO ₃ /400	2,1
NTC/HNO ₃ /900	9,6

É possível concluir que a dopagem com nitrogénio, independentemente do precursor utilizado, não afeta significativamente o pH_{pzc} dos NTC. Pelo contrário, a oxidação com ácido nítrico diminui significativamente o seu pH_{pzc}.

Verifica-se que o tratamento a 400°C, que remove essencialmente ácidos carboxílicos e alguns anidridos, não afeta significativamente o valor de pH_{pzc}, o que evidencia que os grupos oxigenados superficiais que permaneceram na superfície após o tratamento térmico também têm um caráter ácido. Por outro lado, o tratamento térmico a 900°C aumenta o pH_{pzc} acima do valor dos NTC originais, devido à remoção de todos os grupos superficiais.

² Os valores apresentados foram fornecidos pelos orientadores, fruto de trabalhos anteriores.

Comparativamente com a literatura [41], as amostras NTC/HNO₃ e NTC/HNO₃/400 obtiveram um valor abaixo do esperado.

4. Resultados e Discussão

4.1. Redução catalítica de bromato com hidrogénio

Inicialmente, os ensaios de redução catalítica de bromato com hidrogénio foram realizados num volume de 400 mL e com uma concentração de catalisador de 0,5 g/L, de modo a otimizar o caudal de hidrogénio. Foram testados caudais de 25, 50 e 100 cm³/min. No entanto, verificou-se que nestas condições o bromato era totalmente convertido em brometo em apenas 10 min, o que era incompatível com o estudo desta reação. Assim, duplicou-se o volume e reduziu-se a quantidade de catalisador a metade, resultando numa concentração de 0,125 g/L. Após novos ensaios, determinou-se que o caudal de hidrogénio mais vantajoso seria de 50 cm³/min.

Posteriormente, foram realizados ensaios brancos nas condições estabelecidas. Um destes ensaios foi realizado apenas com hidrogénio e sem NTC e outro com hidrogénio e NTC originais, isto é, sem metais impregnados.

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de se averiguar a influência dos NTC na redução do bromato, sabendo à partida que o hidrogénio reduz o bromato no seio da solução e sem contacto com o catalisador, como está descrito no subcapítulo 1.4.1.1. [21].

Verificou-se que, no ensaio branco sem catalisador, houve conversão de bromato em brometo, o que está de acordo com *Restivo et al* [21]. Por sua vez, no segundo ensaio que continha NTC originais, observou-se uma conversão de bromato semelhante àquela alcançada na reação anterior, evidenciando que a presença de NTC originais não tem impacto nesta reação. A comparação dos resultados experimentais destes dois ensaios pode ser analisada no Anexo I.

Na fase seguinte do trabalho realizaram-se ensaios com os catalisadores NTC/Pd, NTC/Cu e NTC/Pd-Cu nas condições pré-estabelecidas. Depois, repetiram-se os ensaios com estes catalisadores e os ensaios brancos sem hidrogénio e com nitrogénio, mantendo as restantes condições. Os primeiros ensaios serviram de base de comparação para os ensaios com nitrogénio.

Os ensaios com nitrogénio, sendo este um gás inerte, permitiram verificar que a redução catalítica do bromato não tem uma extensão superior a 5% sem um agente redutor, como o hidrogénio, de modo a reduzir os metais depois de terem sido oxidados por este poluente.

Os resultados dos ensaios experimentais com nitrogénio podem ser analisados no Anexo II.

Os resultados dos ensaios de redução catalítica de bromato foram analisados de acordo com dois pontos de vista: segundo o suporte e segundo o catalisador utilizado.

A conversão foi calculada a partir da equação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Em que C_0 é a concentração inicial de bromato e C_t a concentração no tempo t .

4.1.1. Análise de resultados por suporte

Neste subcapítulo são comparados os resultados experimentais obtidos segundo o suporte em que os catalisadores foram dispersos, por forma a avaliar os resultados de métodos de preparação distintos. Nas Figuras 13 a 26, correspondentes a cada conjunto de reações, é apresentado um gráfico correspondente à concentração normalizada de bromato e um outro referente à evolução da concentração de brometo.

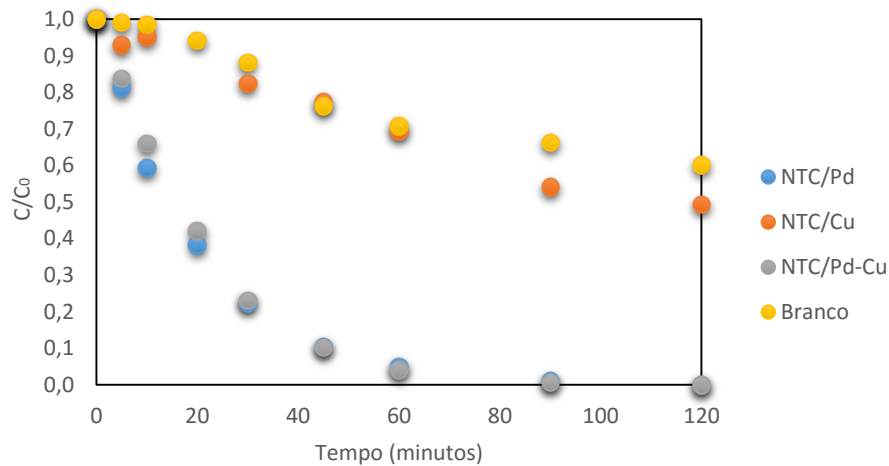


Figura 13 - Remoção de bromato no suporte NTC com os diferentes catalisadores.

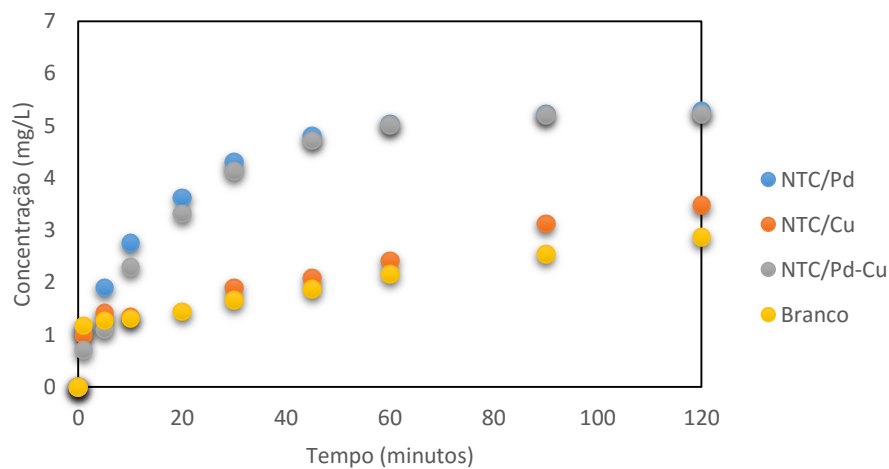


Figura 14 - Concentração de brometo no suporte NTC com os diferentes catalisadores.

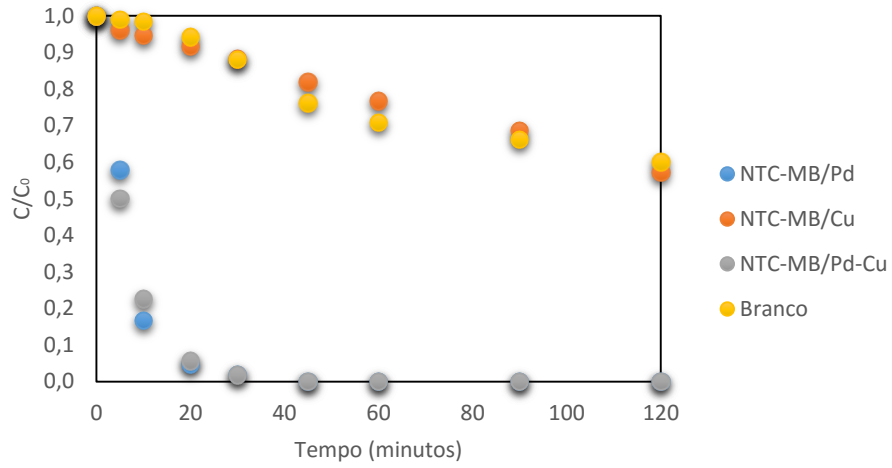


Figura 15 - Remoção de bromato no suporte NTC-MB com os diferentes catalisadores.

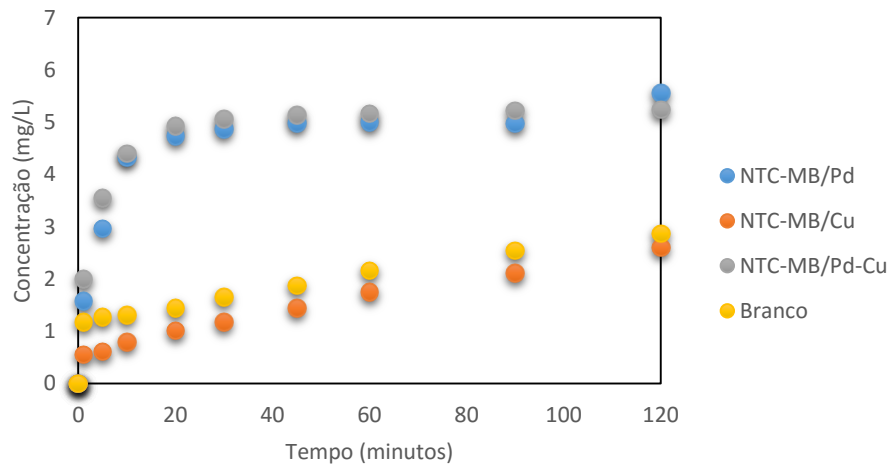


Figura 16 - Concentração de bromato no suporte NTC-MB com os diferentes catalisadores.

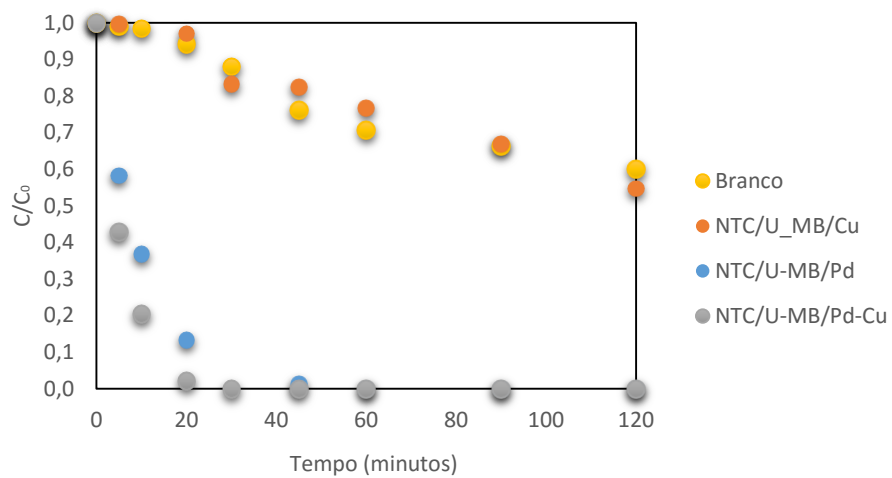


Figura 17 - Remoção de bromato no suporte NTC/U-MB com os diferentes catalisadores.

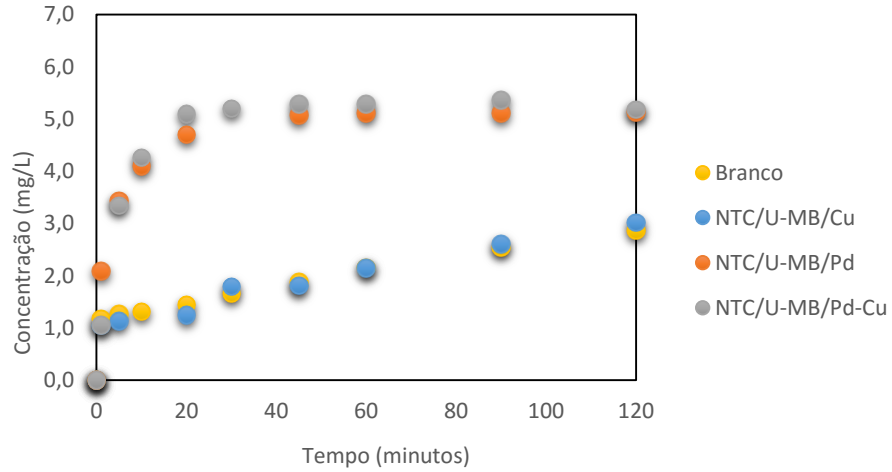


Figura 18 - Concentração de bromato no suporte NTC/U-MB com os diferentes catalisadores.

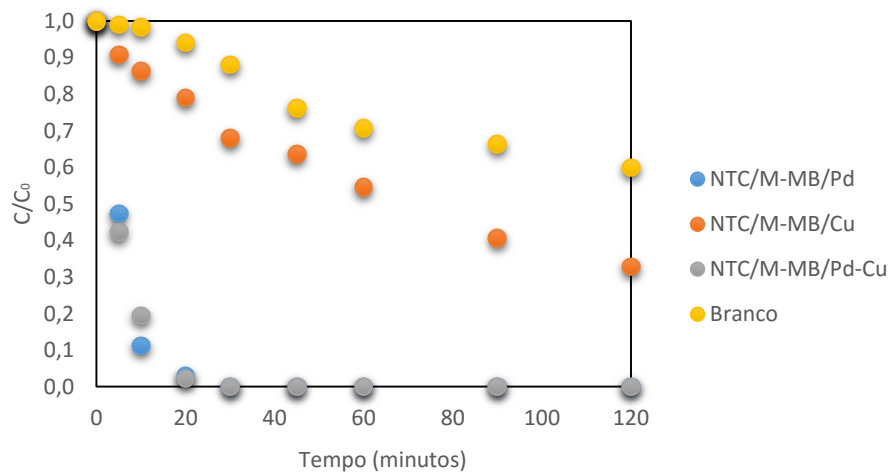


Figura 19 - Remoção de bromato no suporte NTC/M-MB com os diferentes catalisadores.

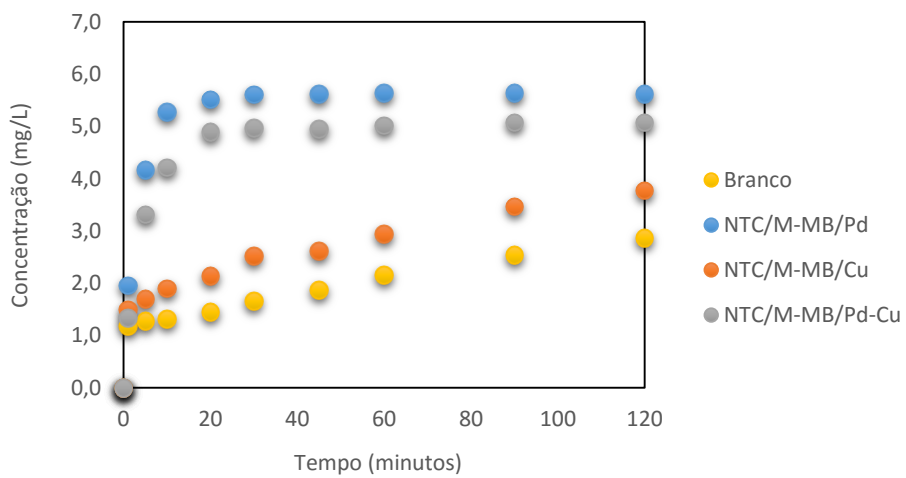


Figura 20 - Concentração de bromato no suporte NTC/M-MB com os diferentes catalisadores.

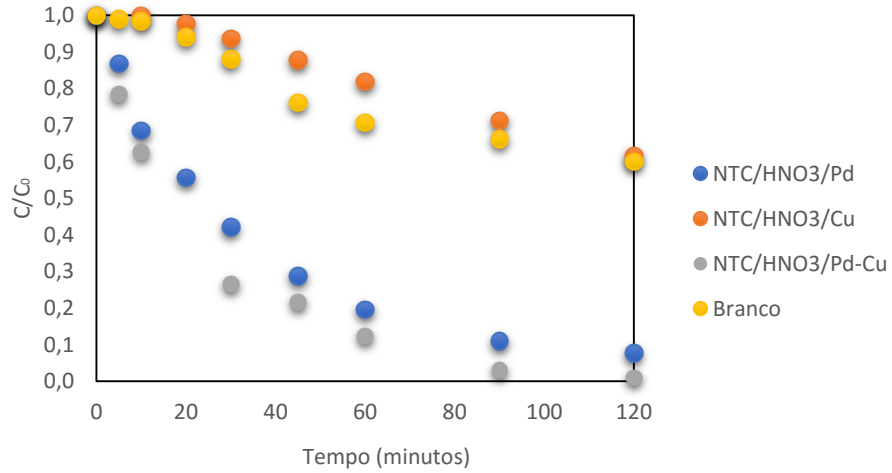


Figura 21 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO₃ com os diferentes catalisadores.

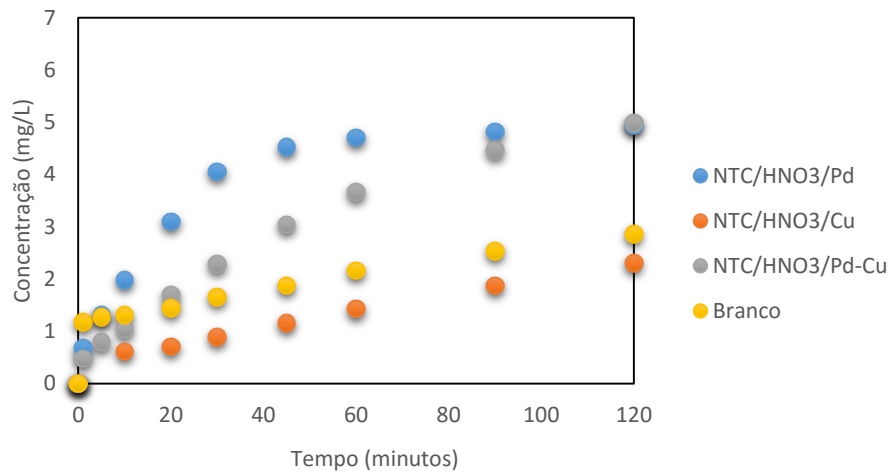


Figura 22 - Concentração de bromato no suporte NTC/ HNO₃ com os diferentes catalisadores

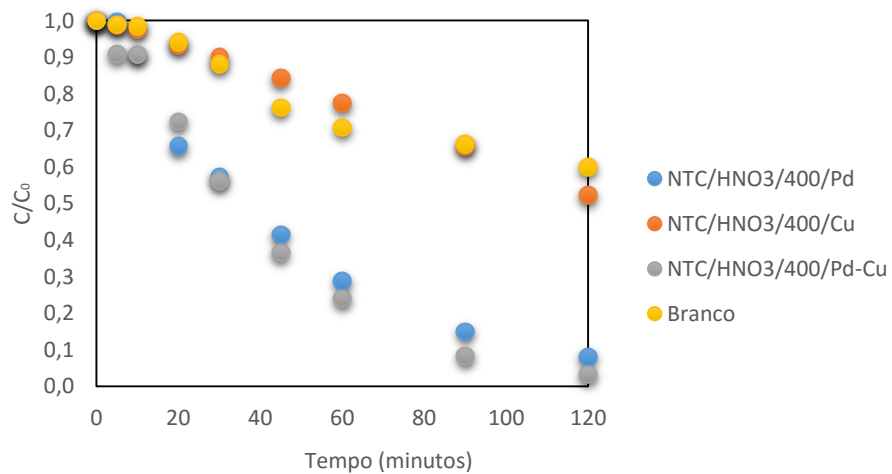


Figura 23 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO₃/400 com os diferentes catalisadores.

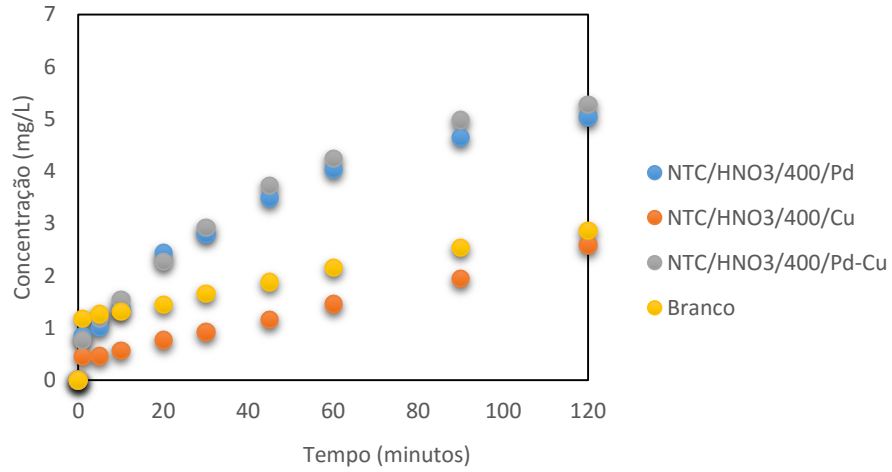


Figura 24 - Concentração de brometo no suporte NTC/ HNO₃/400 com os diferentes catalisadores

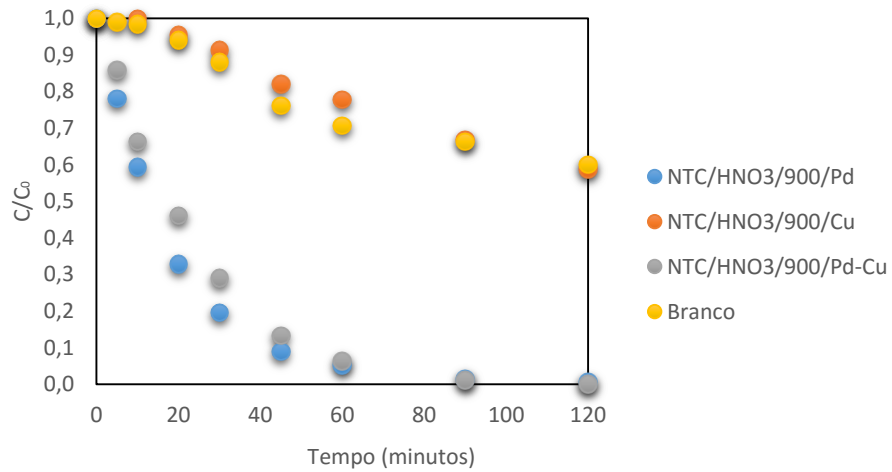


Figura 25 - Remoção de bromato no suporte NTC/HNO₃/900 com os diferentes catalisadores.

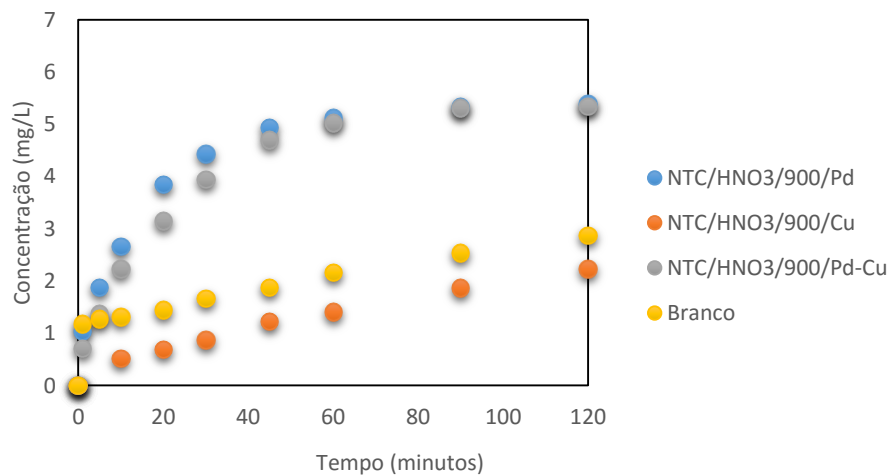


Figura 26 - Concentração de brometo no suporte NTC/ HNO₃/900 com os diferentes catalisadores

Da análise das Figuras 13 a 26 é possível verificar que a remoção de bromato é semelhante aquando da utilização de catalisadores monometálicos com paládio e de catalisadores bimetálicos, sendo que as pequenas diferenças observadas estão dentro do erro experimental e de análise. Este facto vai contra o reportado por *Restivo et al* [20], que refere que a presença de cobre no catalisador bimetálico reduz a atividade do paládio, comparativamente ao catalisador monometálico de paládio.

É também possível concluir que em todos os suportes, exceto o que contém melamina, o catalisador monometálico com cobre apresenta uma remoção de bromato semelhante à do branco, evidenciando que este catalisador não tem influência nesta reação.

Relativamente ao suporte com melamina, o catalisador monometálico de cobre obtém uma remoção de bromato ligeiramente superior ao branco. Isto pode dever-se a um incremento da atividade deste suporte em relação aos NTC originais e não a uma influência direta do catalisador. No futuro, será necessário realizar um ensaio com apenas NTC/M-MB de modo a se compararem os resultados com o branco com NTC.

Relativamente às concentrações de brometo, verifica-se que estas não são correspondentes à concentração inicial de bromato, podendo ter existido fenómenos de adsorção de brometo nos NTC. De facto, após realização de um ensaio com apenas brometo, verificou-se que a diminuição deste diminui ao longo do tempo, o que poderá ser explicado pela adsorção.

4.1.2. Análise de resultados por catalisador

No presente subcapítulo são apresentados os resultados das reações catalíticas por catalisador, nos vários suportes. As Figuras 27 a 32 exibem os gráficos destas reações, com as concentrações normalizadas de bromato e as respetivas evoluções de concentração de brometo.

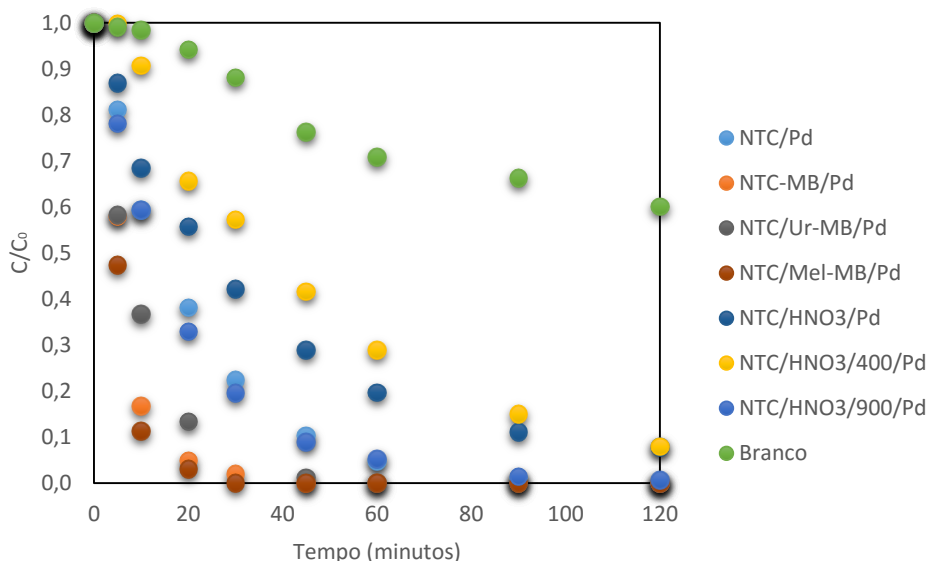


Figura 27 - Remoção de bromato com o catalisador de paládio nos diferentes suportes.

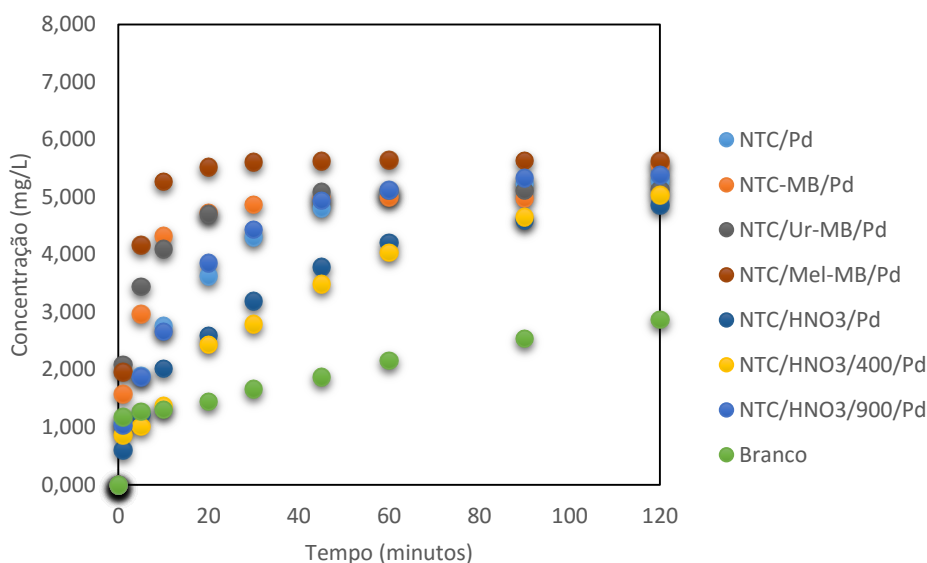


Figura 28 - Concentração de bromato com o catalisador de paládio nos diferentes suportes.

Como é possível concluir a partir da análise das Figuras 27 e 28, o suporte em que o catalisador de paládio é mais ativo é aquele dopado com melamina. No entanto, os outros dois suportes que foram sujeitos ao tratamento mecânico apresentam comportamentos semelhantes mas ligeiramente mais lentos, obtendo os três a remoção completa de bromato aos 60 minutos. Este facto evidencia que o diâmetro dos poros é um fator importante na redução catalítica de bromato, pois estas são as amostras quem têm um menor tamanho de poros. A dopagem com nitrogénio não parece ser um fator crítico nesta reação.

A amostra tratada termicamente a 900°C tem um desempenho semelhante ao do NTC, o que pode ser justificado pela ausência de grupos superficiais em ambos os suportes.

Dado que a amostra oxidada tem um desempenho pior que o da tratada termicamente a 900°C, seria expectável que, quando tratada a 400°C, se obtivesse um desempenho intermédio. No entanto, tal não se verifica, sendo que a última tem o pior desempenho de todos os suportes.

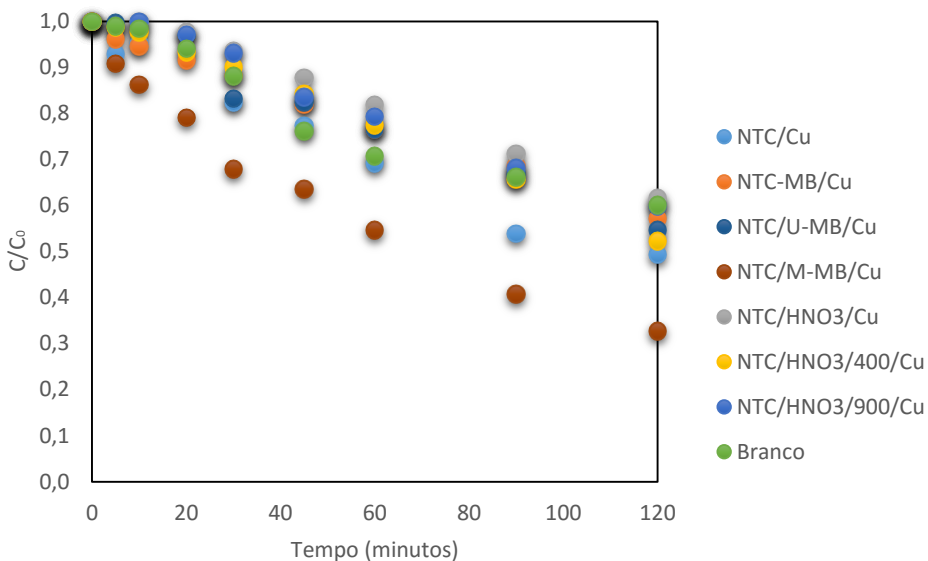


Figura 29 - Remoção de bromato com o catalisador de cobre nos diferentes suportes.

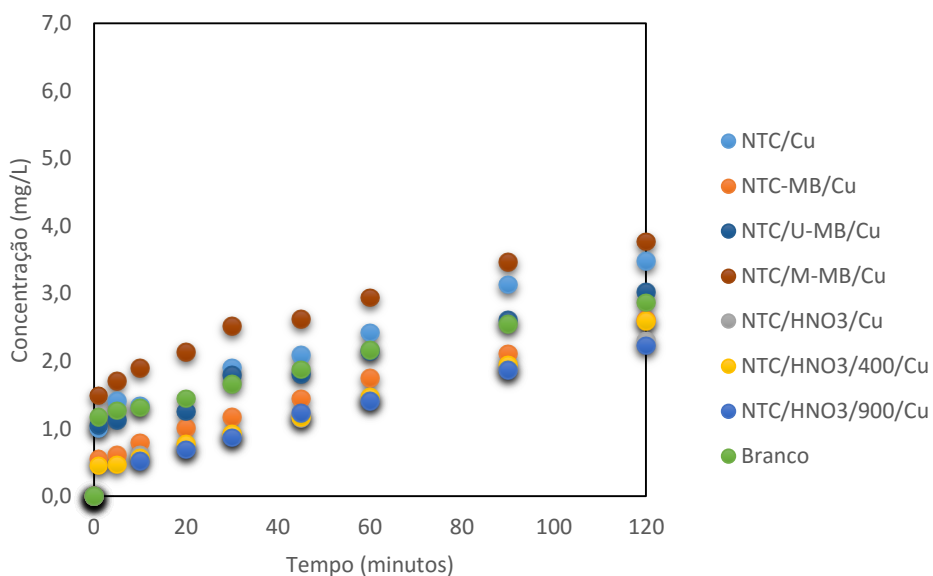


Figura 30 - Concentração de brometo com o catalisador de cobre nos diferentes suportes.

A análise das Figuras 29 e 30 permite corroborar que o cobre não tem capacidade para catalisar esta reação de redução, o que já foi referido no subcapítulo 3.2.1.. O desempenho dos catalisadores com cobre em todos os suportes, à exceção suporte com melamina, é semelhante ao desempenho do branco, considerando o erro experimental e de análise.

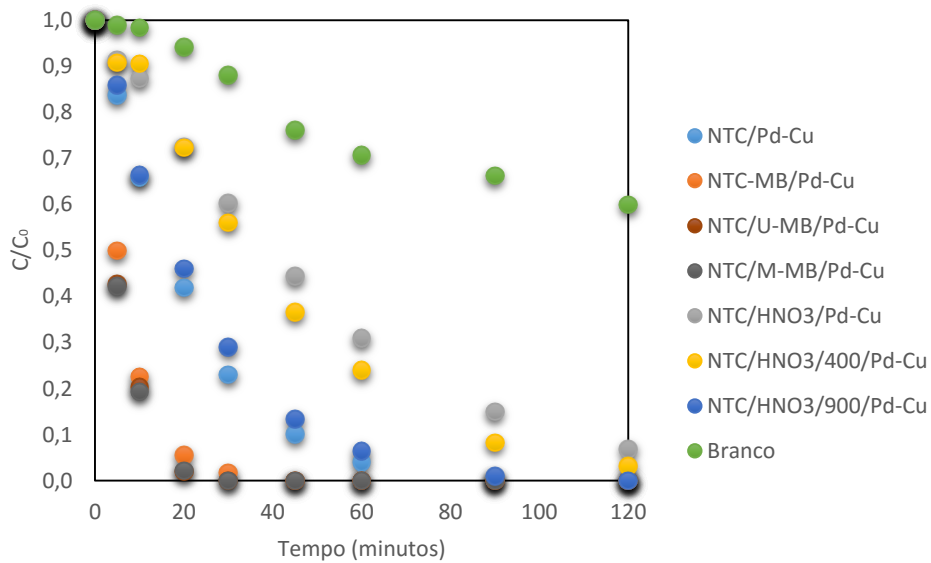


Figura 31 - Remoção de bromato com o catalisador de paládio-cobre nos diferentes suportes.

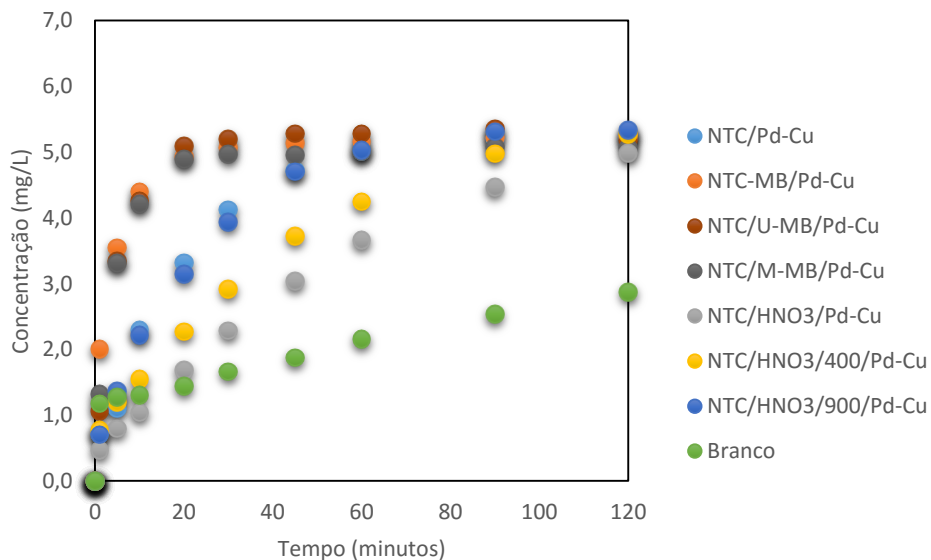


Figura 32 - Concentração de bromato com o catalisador de paládio-cobre nos diferentes suportes.

As Figuras 31 e 32 permitem retirar que os suportes que apresentam maior redução de bromato são o que sofreram o tratamentos mecânico, evidenciando que o diâmetro dos poros é crítico na reação, tal como com o catalisador monometálico de paládio.

Novamente, os suportes NTC e NTC/HNO₃/900 apresentam comportamentos semelhantes, dado que ambos têm uma química superficial semelhante.

À semelhança dos resultados do catalisador monometálico de paládio, os NTC oxidados e os NTC oxidados e tratados termicamente a 400°C têm um comportamento semelhante e pior

desempenho que os restantes suportes com o catalisador bimetálico. Este facto, associado ao melhor desempenho do catalisador suportado em NTC/HNO₃/900, significa que os vários grupos oxigenados superficiais têm um efeito negativo na redução catalítica de bromato e que esse efeito não pode ser atribuído apenas aos ácidos carboxílicos.

A redução catalítica de bromato com hidrogénio evidencia ter um melhor desempenho em amostras com baixo V_{poros} e baixo diâmetro de poros. O pH_{pzc} dos suportes parece ter influência nos resultados, sendo que as amostras ácidas obtêm um pior desempenho. No entanto, a dopagem com nitrogénio não parece ter efeito com o precursor ureia mas parece haver alguma melhoria nas reações com NTC/M-MB.

Os valores das constantes cinéticas presentes na Tabela 7, corroboram que o suporte NTC/M-MB apresenta os melhores resultados na RC de bromato com os três catalisadores, sendo os NTC/HNO₃ e NTC/HNO₃/400 a apresentar os piores desempenhos.

Para o cálculo das constantes cinéticas utilizou-se um modelo de primeira ordem para os tempos de reação até 10 min:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Tabela 7 - Valores da constante cinética (k).

Suporte	Paládio		Cobre		Paládio-Cobre	
	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^2$	r^2	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^2$	r^2	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^2$	r^2
NTC	5,01	0,985	1,13	0,929	4,03	0,991
NTC-MB	16,5	0,942	0,590	0,934	14,7	0,998
NTC/U-MB	10,2	0,998	0,110	0,957	16,1	0,998
NTC/M-MB	20,5	0,961	1,57	0,965	16,5	0,999
NTC/HNO ₃	3,90	0,994	-	-	1,44	0,962
NTC/HNO ₃ /400	0,896	0,937	0,230	0,998	1,17	0,721
NTC/HNO ₃ /900	5,16	0,999	-	-	3,89	0,974

Pela análise da Tabela 7 verifica-se que nos primeiros momentos da reação de redução de bromato o catalisador Paládio apresenta constantes cinéticas superiores às do catalisador Paládio-Cobre. Conclui-se, portanto, que a presença do cobre no catalisador tem um papel inibidor da reação, embora, ao longo do tempo, a conversão dos dois catalisadores se torne semelhante. O “-“ significa que esses catalisadores não obtiveram conversões de bromato no período definido.

4.2. Redução catalítica de nitrato com hidrogénio

Começou-se por realizar ensaios de redução catalítica de nitrato num volume de 400 mL e com uma concentração de catalisador de 0,5 g/L, para se otimizar o caudal de hidrogénio e de dióxido de carbono. Os gases foram sempre utilizados nas mesmas proporções, tendo sido testados os caudais de 50/50 cm³/min, 100/100 cm³/min e 150/150 cm³/min de H₂/CO₂. Os caudais que permitiram obter uma melhor relação entre atividade e seletividade foram os de 100/100 cm³/min de H₂/CO₂, tendo sido estes os utilizados nos restantes ensaios.

Posteriormente, foram realizados ensaios brancos nas condições referidas. Um destes ensaios foi realizado apenas com hidrogénio e dióxido de carbono e sem NTC e outro com os gases e NTC originais, isto é, sem metais impregnados. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de se averiguar a influência dos NTC na redução do nitrato.

Verificou-se que os resultados das reações com e sem NTC são semelhantes, o que leva a que se conclua que os NTC não possuem atividade catalítica intrínseca na redução do nitrato. Estes resultados estão presentes na Figura 33.

Na fase seguinte do trabalho, realizaram-se ensaios com os catalisadores monometálicos de paládio e cobre, verificando-se que não obtiveram reduções satisfatórias de nitrato, como foi sugerido por *Soares et al* [40]. Esse trabalho refere que os metais nobres não apresentam atividade mas que o metal promotor, o cobre, apresenta alguma atividade. No entanto, os resultados obtidos no presente trabalho foram precisamente os inversos.

Por fim, realizaram-se ensaios com todos os catalisadores, nas condições já referidas. Os resultados dos ensaios de redução catalítica de nitrato foram analisados de acordo com dois pontos de vista: a atividade e a seletividade.

A conversão foi calculada a partir da equação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Em que C_0 é a concentração inicial e C_t a concentração no tempo t de nitrato.

Por outro lado, a seletividade ao nitrito e ao amónio foi calculada pela equação:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{C_{m_{i,t}}}{C_{m_0} - C_{m_t}} \times 100$$

Em que $C_{m_{i,t}}$ é a concentração molar da espécie química i (nitrito ou amónio) no tempo t , C_{m_0} é a concentração molar inicial de nitrato e C_{m_t} é a concentração molar de nitrato no tempo t . A seletividade a nitrogénio foi calculada por diferença.

4.2.1. Análise de resultados de conversão

A Figura 33 exibe o gráfico com as concentrações normalizadas de nitrato. Nas Figuras 34 e 35 estão representadas as evoluções das concentrações de nitrito e amónio, respetivamente.

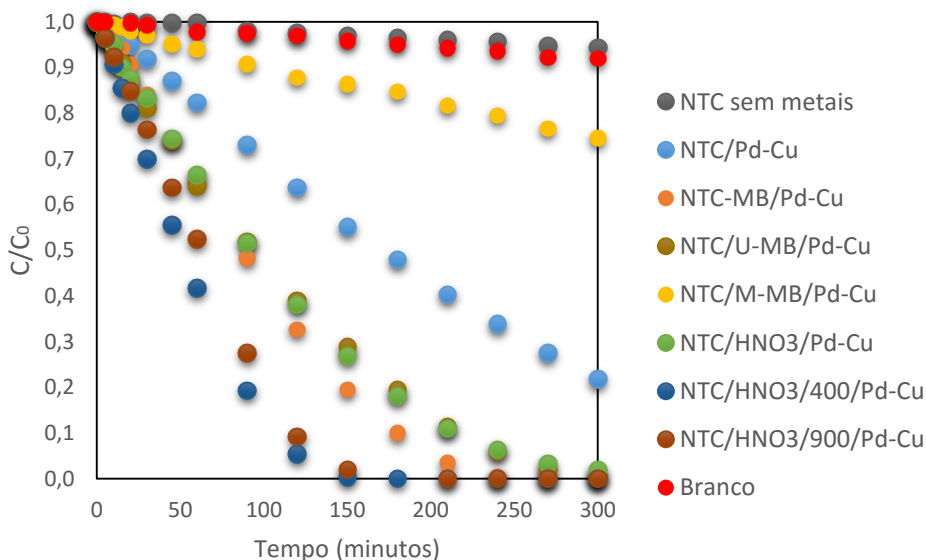


Figura 33 - Remoção de nitrato com o catalisador bimetálico nos diferentes suportes.

Analisando a Figura 33 é possível concluir que o catalisador que obteve um melhor desempenho em termos de atividade nos ensaios catalíticos foi o NTC/HNO₃/400, seguido do catalisador NTC/HNO₃/900. Estas amostras apresentam valores de pH_{pzc} muito diferentes (uma é ácida e a outra básica), verificando-se que a RC de nitrato não depende deste fator.

A melhoria de desempenho que se observa com os tratamentos térmicos da amostra oxidada prende-se com a eliminação de grupos superficiais que são prejudiciais para a reação, nomeadamente os ácidos carboxílicos, como já foi reportado por Soares *et al* [41].

Os catalisadores bimetálicos suportados em NTC-MB, NTC/HNO₃ e NTC/U-MB obtiveram desempenhos semelhantes. A reação com o catalisador suportado em NTC/M-MB apresenta um pior desempenho do que com o catalisador suportado em NTC. Isto pode dever-se ao reduzido tamanho de poros que apresenta. A análise do desempenho do catalisador NTC evidencia que o desempenho dos NTC como suporte dos catalisadores pode ser amplamente melhorado com as alterações físico-químicas realizadas.

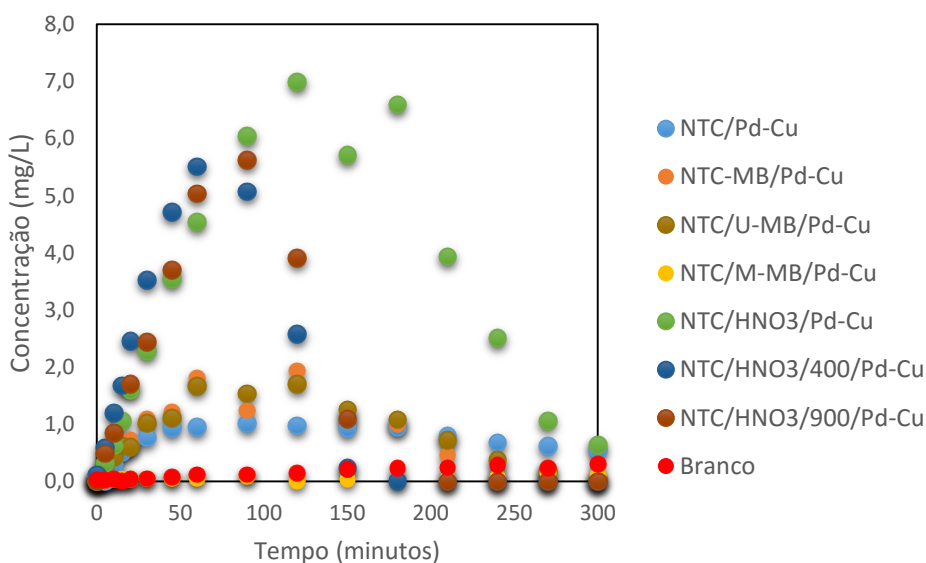


Figura 34 - Concentração de nitrito com o catalisador bimetalico nos diferentes suportes.

Na Figura 34 observa-se que a concentração de nitrito nos diferentes ensaios, embora com variações bruscas, segue uma tendência geral de acumulação e diminuição, o que está de acordo com o seu papel de intermediário da RCH de nitrato.

Por outro lado, na Figura 35 observa-se que a concentração de amónio aumenta constantemente nos ensaios, evidenciando que se trata de um produto final desta reação.

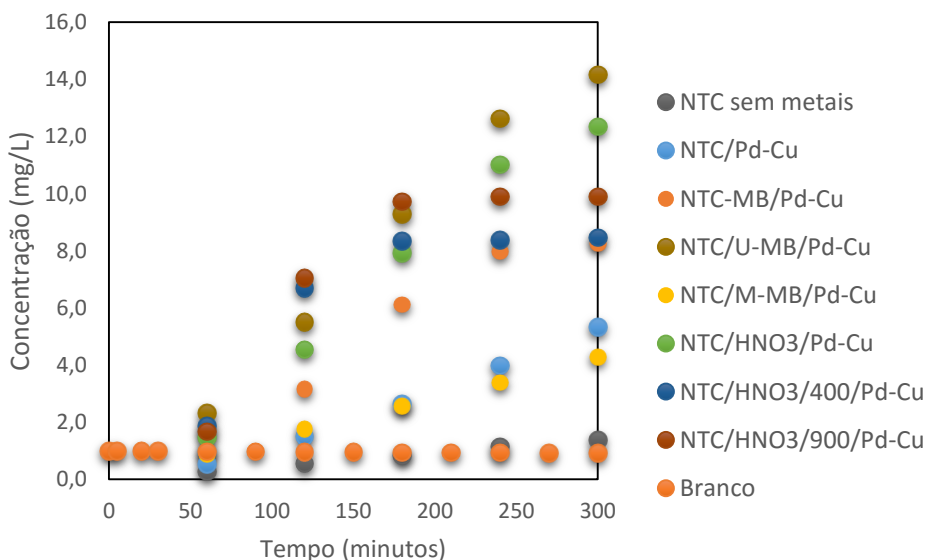


Figura 35 - Concentração de amónio com o catalisador bimetalico nos diferentes suportes.

A partir do gráfico da Figura 36, construiu-se um outro com as conversões nos tempos correspondentes a meio de cada ensaio e ao seu final, que se apresenta na Figura 36.

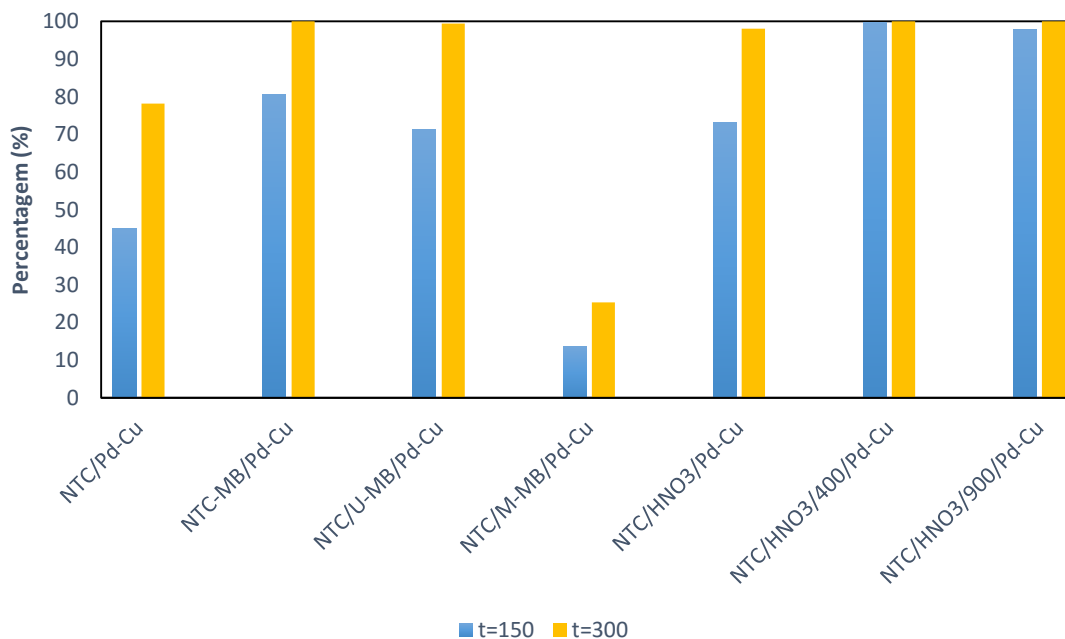


Figura 36 - Conversão de nitrato obtida com os diferentes catalisadores.

Pela análise da Figura 36 é possível analisar a velocidade a que as reações catalíticas com os diferentes suportes ocorrem e as respetivas percentagens de conversão atingidas. De notar que, mesmo para $t = 150$ minutos os catalisadores dos suportes tratados termicamente obtêm conversões de quase 100%. O suporte NTC-MB atinge também a conversão de 100%, embora de forma mais lenta.

Foi calculada a constante cinética (k) de um modelo primeira ordem adaptado aos resultados das reações para os tempos de reação até 90 min. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 8.

Os valores das constantes cinéticas presentes na Tabela 8, corroboram que os NTC oxidados e tratados termicamente têm os melhores resultados na RCH de nitrato, seguidos do catalisador suportado em NTC que foram sujeitos ao tratamento mecânico sem adição de nitrogénio.

As constantes cinéticas foram calculadas a partir do mesmo modelo aplicado à reação de redução de bromato.

Tabela 8 - Valores da constante cinética (k).

<i>Suporte</i>	<i>k (min⁻¹) × 10²</i>	<i>r²</i>
NTC	0,33	0,986
NTC-MB	0,73	0,969
NTC/U-MB	0,72	0,997
NTC/M-MB	0,11	0,993
NTC/HNO ₃	0,7	0,993
NTC/HNO ₃ /400	1,6	0,955
NTC/HNO ₃ /900	1,2	0,946

4.2.2. Análise de resultados de seletividade

Na Figura 37 apresentam-se os valores de seletividade a amónio, a nitrito e a nitrogénio de cada ensaio com cada catalisador.

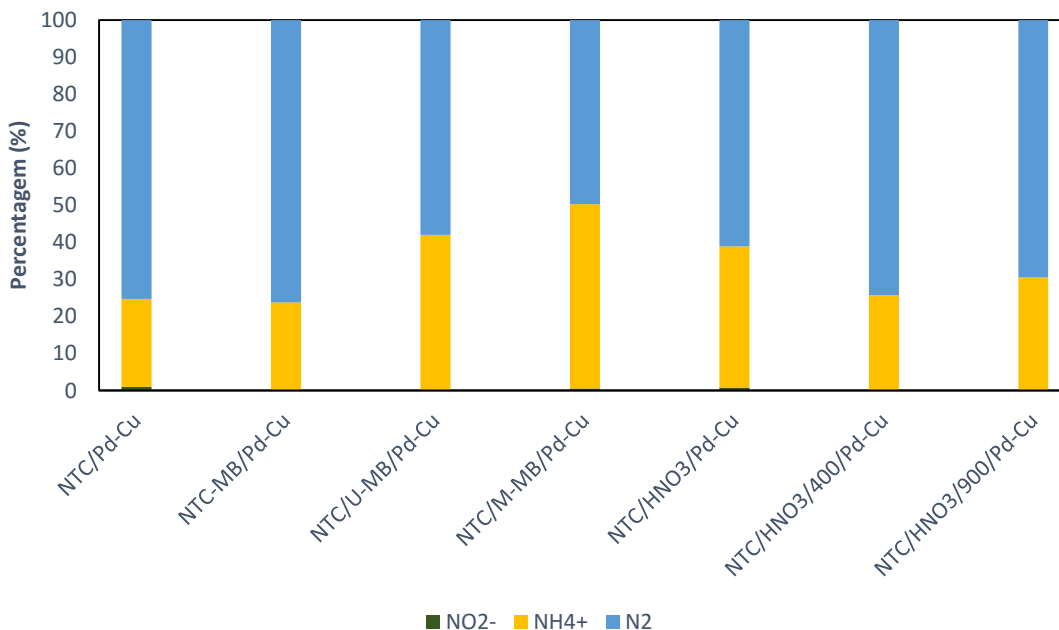


Figura 37 - Seletividade a nitrogénio, a amónio e a nitrito obtida com os diferentes catalisadores.

Pela análise da Figura 37, é possível verificar que apenas no suporte NTC existe nitrito em solução ao fim de 300 minutos de ensaio. Nas reações com os restantes suportes apenas existem dois produtos de reação: nitrogénio molecular e amónio.

Verifica-se que as reações mais seletivas ao nitrogénio são as que decorreram com um catalisador suportado em NTC, NTC-MB e NTC/HNO₃/400.

A reação menos seletiva ao azoto foi aquela em que se utilizou o catalisador suportado em NTC e melamina.

4.3. Redução catalítica de bromato e nitrato com hidrogénio

A redução catalítica conjunta com hidrogénio (com bromato e nitrato em solução) foi realizada em condições distintas e por isso a sua análise será também separada. As condições dos ensaios A e B estão descritas no subcapítulo 2.3.4. e 2.3.5., respetivamente.

O catalisador selecionado para estes ensaios foi o NTC-MB/Pd-Cu. Esta escolha teve por base em três fatores:

- O catalisador NTC/M-MB/Pd-Cu apresentou o melhor desempenho na RCH de bromato mas apresentou o oposto na RCH de nitrato (tanto em conversão como em seletividade);
- O catalisador NTC/HNO₃/Pd-Cu apresentou o melhor equilíbrio entre conversão e seletividade na RC de nitrato, no entanto, foi o que apresentou o pior desempenho na RC de bromato;
- O catalisador NTC-MB/Pd-Cu apresentou resultados satisfatórios nas RC de bromato e de nitrato, resultando também numa alta seletividade a nitrogénio na última reação.

4.3.1. Ensaio A

Os resultados da redução catalítica de bromato e nitrato com hidrogénio do Ensaio A estão presentes nas Figuras 38 e 39. São apresentados, como base de comparação, os resultados dos ensaios com apenas uma espécie iónica e com o mesmo catalisador, realizados anteriormente.

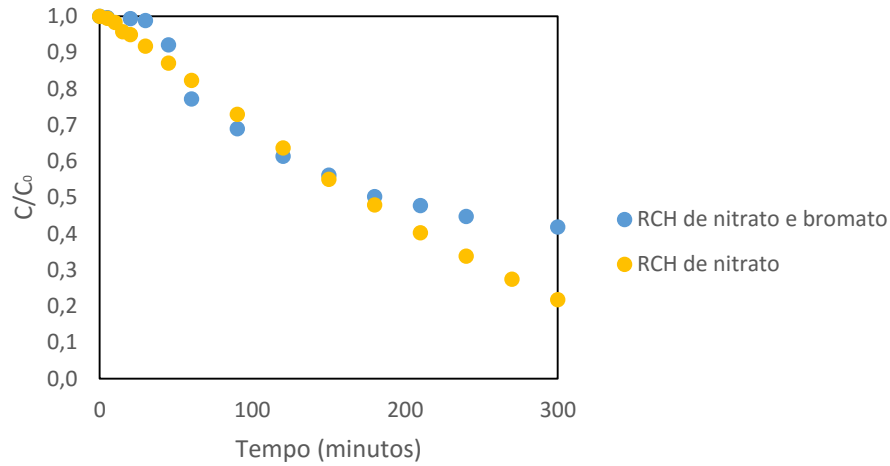


Figura 38 - Evolução da concentração de nitrato na RC de nitrato e na RC de nitrato e bromato.

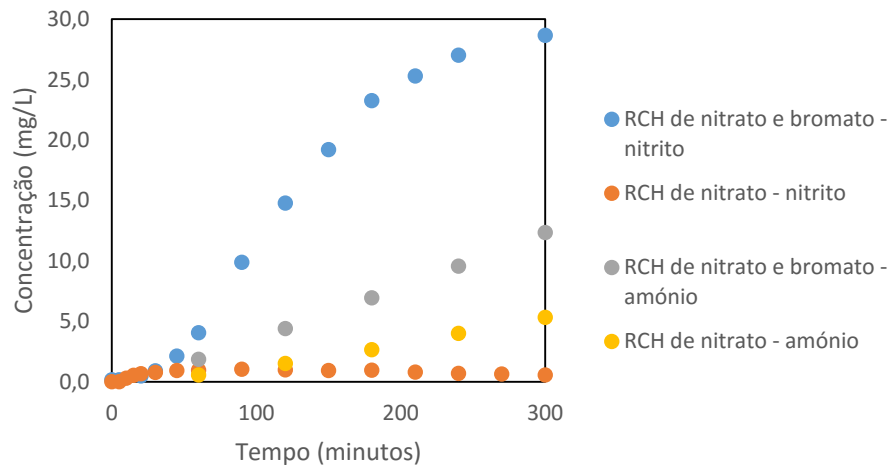


Figura 39 - Evolução das concentrações de nitrito e amónio na RC de nitrato e na RC de nitrato e bromato.

Pela análise das Figuras 38 e 39 pode concluir-se que a presença de bromato em solução diminui ligeiramente a conversão de nitrato. No entanto, a quantidade de nitrito produzida é grande e a quantidade de amónio também aumenta, relativamente ao ensaio de redução catalítica de nitrato.

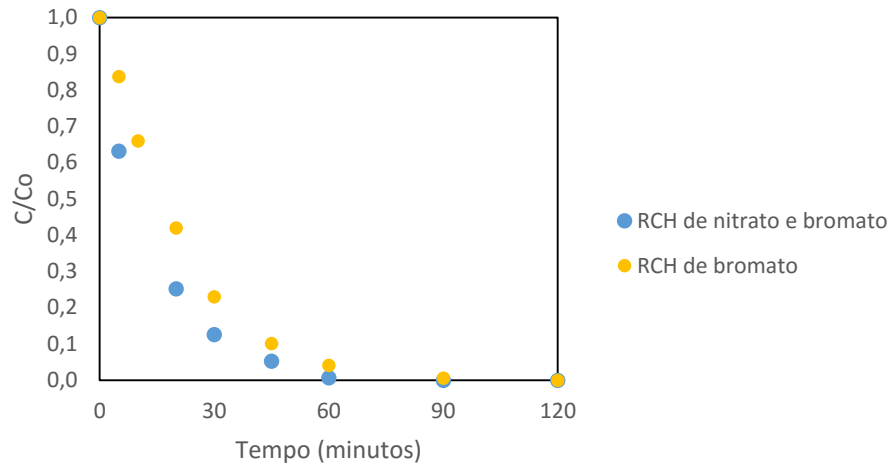


Figura 40 - Evolução da concentração de bromato na RC de nitrato e na RC de nitrato e bromato.

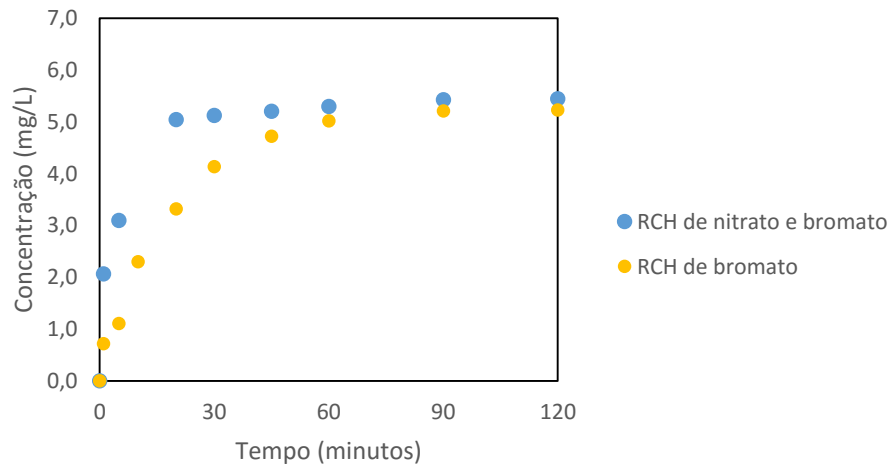


Figura 41 - Evolução das concentrações de bromato na RC de nitrato e na RC de nitrato e bromato.

Nestas condições, a conversão de bromato não é afetada pela presença de nitrato, sendo a pequena ligeira diferença de resultados atribuída ao erro experimental.

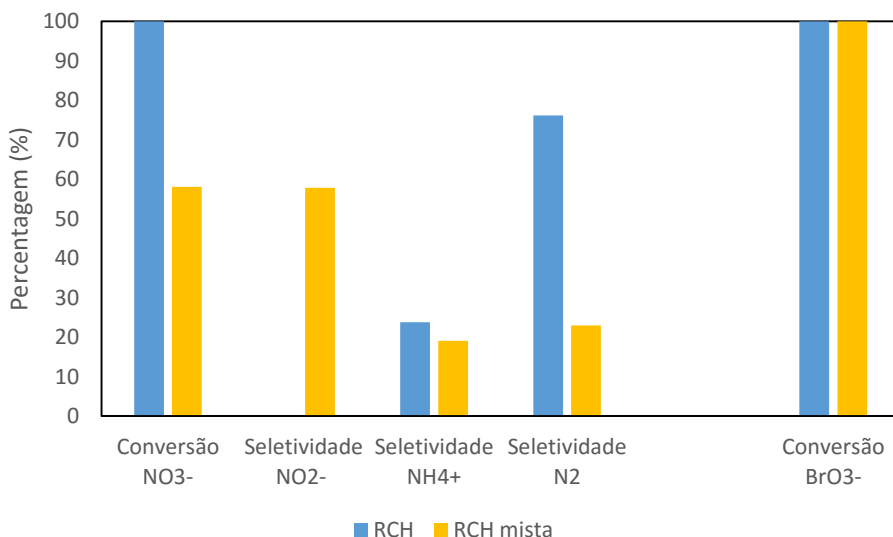


Figura 42 - Resultados dos ensaios catalíticos separados e conjuntos.

Pela análise da Figura 42 pode concluir-se que, nestas condições, a presença de bromato em solução afeta amplamente a conversão de nitrato e também a seletividade em nitrogénio. Além disso, a presença de nitrito no final do ensaio passa de nula para mais de 50%, o que é inaceitável para uma água destinada ao consumo humano. Embora haja uma ligeira diminuição da seletividade ao amónio, esta pode ser explicada pela quantidade de nitrito que ficou por converter, sendo que também a seletividade ao nitrogénio decresceu muito.

Por outro lado, a conversão de bromato nestas condições não é afetada pela presença de nitrito, obtendo uma conversão de 100% em ambos os ensaios.

4.3.2. Ensaio B

Os resultados da redução catalítica de bromato e nitrato com hidrogénio do Ensaio B estão presentes nas Figuras 43 a 46. São apresentados, como base de comparação, os resultados dos ensaios com apenas uma espécie iónica e com o mesmo catalisador, realizados anteriormente.

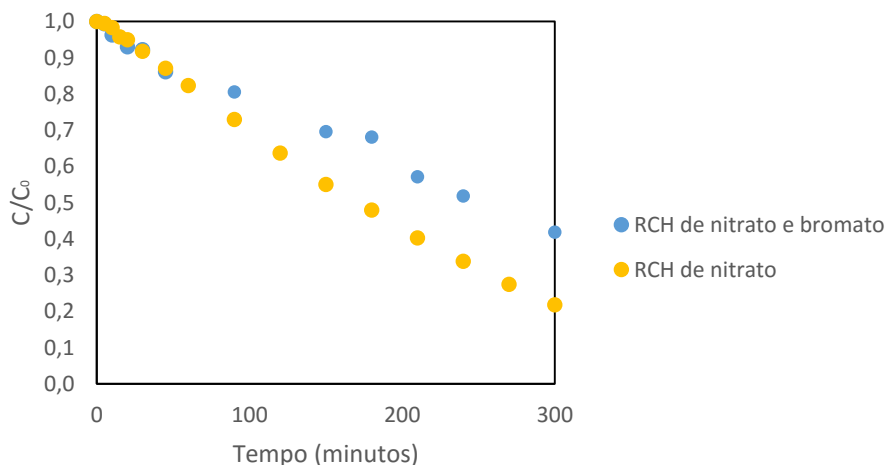


Figura 43 - Evolução das concentrações de nitrato nas RC de nitrato e RC de nitrato e bromato.

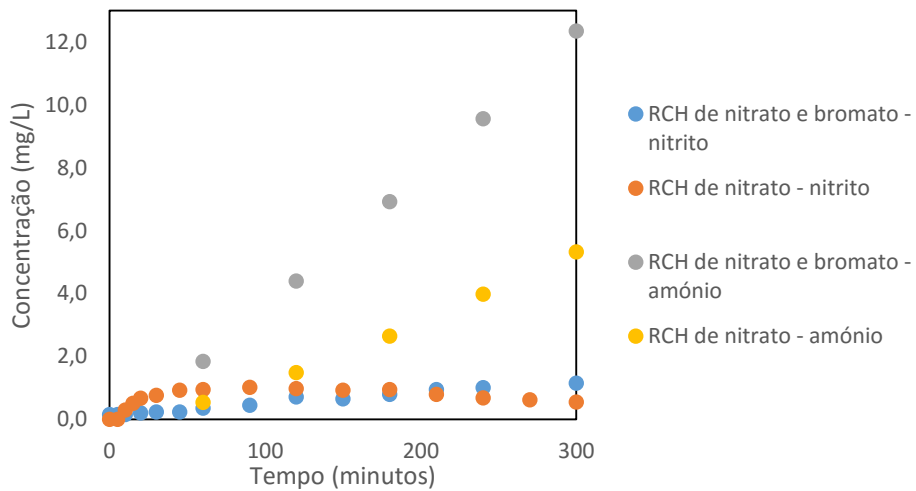


Figura 44 - Evolução das concentrações de nitrito e amónio nas RC de nitrato e RC de nitrato e bromato.

Pela análise das Figuras 43 e 44 verifica-se que o ensaio de redução catalítica de nitrato e bromato com hidrogénio reduz menos nitrato que a redução catalítica de nitrato com hidrogénio. Além disso, a redução catalítica de nitrato e bromato produz uma quantidade de amónio muito superior à redução catalítica de nitrato.

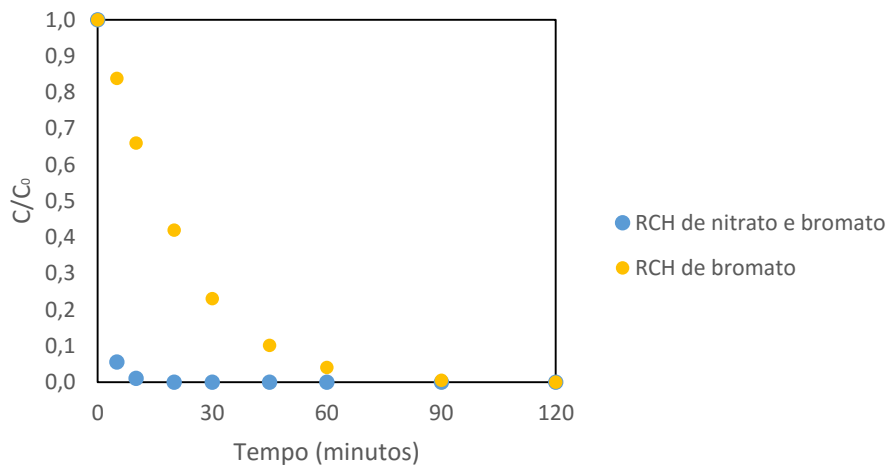


Figura 45 - Evolução das concentrações de bromato nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.

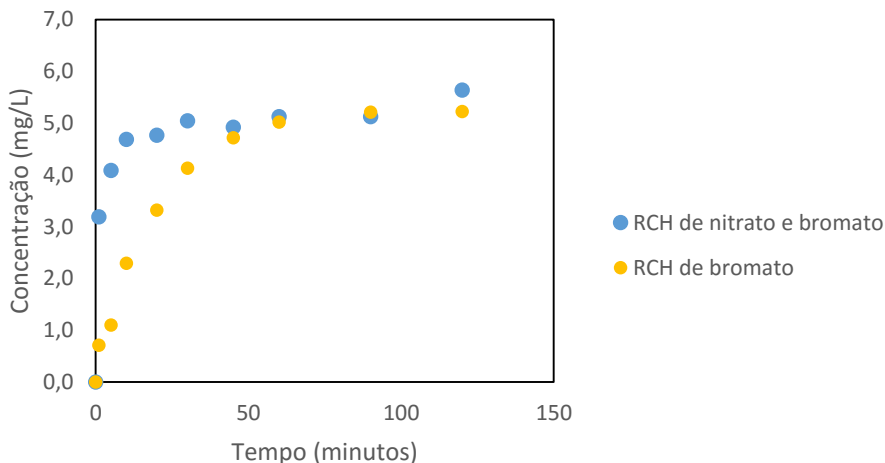


Figura 46 - Evolução das concentrações de bromato nas RCH de nitrato e RCH de nitrato e bromato.

Pela análise das Figuras 45 e 46 verifica-se que a redução catalítica de nitrato e bromato provoca uma redução de bromato mais acentuada que na redução catalítica de bromato. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de catalisador utilizado nas condições deste ensaio.

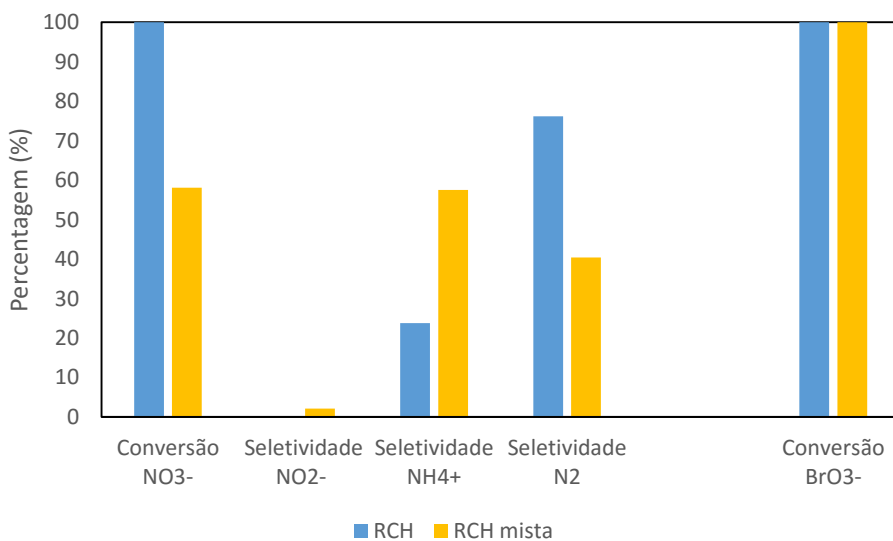


Figura 47 - Resultados dos ensaios catalíticos separados e conjuntos.

Pela análise da Figura 47 é possível verificar que, nestas condições, a presença de bromato em solução afeta bastante a conversão de nitrato e também a seletividade em nitrogénio. Verifica-se ainda que a seletividade ao amónio aumentou e, conseqüentemente, a seletividade ao nitrogénio diminuiu.

Por outro lado, a conversão de bromato nestas condições não é afetada pela presença de nitrito, obtendo uma conversão de 100% em ambos os ensaios.

5. Conclusão

As principais conclusões resultantes da realização do presente trabalho de redução catalítica de bromato e nitrato com hidrogénio estão abaixo descritas.

Os tratamentos físico-químicos aplicados aos NTC originais permitem melhorar amplamente o desempenho dos catalisadores. O tratamento mecânico permite aumentar a área superficial dos NTC e diminuir o diâmetro dos seus poros, sendo que o suporte em que é adicionado melamina obtém os valores de D_{poros} mais baixos. A oxidação com ácido nítrico também aumenta a área superficial dos NTC e confere-lhes características ácidas, que só são removidas com o tratamento térmico a 900°C. Os tratamentos térmicos (400°C e 900°C) permitem manter a alta área superficial provocada pela oxidação e diminuem o tamanho dos poros.

Na redução catalítica de bromato com hidrogénio, verificou-se que os NTC não são ativos e que a reação não se dá sem a presença de hidrogénio, que funciona como agente redutor dos metais.

Verificou-se também que a conversão de bromato dos catalisadores monometálicos com paládio foi semelhante à conversão obtida com os catalisadores bimetálicos. Além disso, os catalisadores com cobre não reduzem o bromato além da redução obtida com o branco, exceto no caso do suporte dopado com melamina. Este facto pode dever-se à possível maior atividade intrínseca do suporte e não à atividade do catalisador em si.

O catalisador monometálico de paládio que conduziu a uma maior remoção de bromato foi o suportado em NTC dopado com melamina, que pode ser explicado pela hipótese acima descrita. Com conversões ligeiramente menores, os catalisadores suportados NTC-MB e NTC/U-MB também tiveram resultados satisfatórios.

Relativamente aos catalisadores bimetálicos, os que obtiveram melhores desempenhos foram aqueles que foram sujeitos ao tratamento mecânico.

Assim, os resultados da redução catalítica de bromato evidenciam que a alta área superficial e a existência de V_{poros} mais baixos e diâmetros de poros mais baixos do que os presentes nos NTC originais são benéficas para esta reação.

Na redução catalítica de nitrato com hidrogénio, verificou-se que, assim como na redução catalítica de bromato, que os NTC não são ativos para esta reação.

O catalisador bimetálico que apresentou um melhor desempenho em termos de atividade foi o suportado em NTC oxidados e tratados termicamente a 400°C. Este facto pode dever-se à remoção parcial de alguns grupos superficiais criados na oxidação (sobretudo ácidos

carboxílicos) mas a manutenção de outros, podendo criar-se um ambiente propício à ancoragem dos metais e a criação de centros ativos.

Os catalisadores que apresentam melhores valores de seletividade a nitrogénio são os suportados em NTC oxidados e tratados termicamente, em NTC que foram sujeitos ao tratamento mecânico e nos NTC originais.

A dopagem com nitrogénio dos NTC não produziu resultados promissores na redução catalítica de nitrato.

Dado que ambos os suportes oxidados e tratados termicamente obtiveram resultados satisfatórios e têm pH_{pzc} diferentes (um é básico e o outro ácido), este fator parece não influenciar a redução catalítica de nitrato.

A redução catalítica de bromato parece ser beneficiada pela existência de um V_{poros} baixo. Inversamente, a RCH de nitrato é prejudicada por esse fator, obtendo-se um melhor desempenho nos suportes com V_{poros} maior.

Em ambos os ensaios da redução catalítica mista (com bromato e nitrato em solução e com o catalisador NTC-MB/Pd-Cu), verificou-se que a remoção de nitrato da água diminuiu drasticamente enquanto que a remoção de bromato permaneceu nos 100%, evidenciando que existe competição pelos centros ativos do catalisador e que o bromato tem maior afinidade com os mesmos, prejudicando a remoção do nitrato.

No Ensaio A obteve-se uma diminuição da seletividade a amónio mas o mesmo ocorreu à seletividade a nitrogénio, devido à elevada concentração de nitrito presente no final do ensaio, o que indica que o bromato impediu que o nitrito tivesse acesso aos centros ativos do paládio, impedindo a sua redução.

No Ensaio B, a seletividade a amónio aumentou relativamente ao ensaio só com nitrato e, conseqüentemente, a seletividade a nitrogénio diminuiu, sendo que só existiu uma quantidade residual de nitrito no final do ensaio.

Embora os ensaios mistos não tenham obtido bons resultados, os ensaios com apenas uma espécie iónica obtiveram resultados satisfatórios, alcançando o objetivo deste trabalho de conseguir conversões de bromato e nitrato de 100%. Relativamente à redução catalítica de nitrato, não se atingiu o objetivo de alcançar seletividades a nitrogénio próximas de 100%.

Assim, fica em aberto a hipótese de preparação de novos catalisadores baseados nos que foram preparados neste trabalho.

5.1. Trabalho futuro

No futuro, será interessante realizar ensaios de redução catalítica de nitrato e bromato com hidrogénio à escala piloto, com os catalisadores que apresentaram melhor desempenho no presente trabalho. Estes testes serviriam para analisar o comportamento das reações em condições reais, com água captada nas fontes que são utilizadas pelas ETA. Além do dimensionamento da instalação piloto, existe o desafio de preparar os catalisadores em quantidades suficientes e de forma eficiente.

Uma configuração possível para os ensaios conjuntos é existir uma reação dividida em dois passos: o primeiro, com condições e catalisador otimizados para a remoção de bromato e o segundo, com outras condições e outro catalisador otimizados para a remoção de nitrato. Esta sucessão de tratamentos poderá ser o caminho para a remoção conjunta de ambos os poluentes.

6. Referências bibliográficas

1. Mendes, B. e J.F.S. Oliveira, *Qualidade da água para consumo humano*. 2004, LIDEL, Edições Técnicas, Lda.,
2. Terassaka, C.; I.S. Vignoli; J. Lopes e P. Fattori. *Sistemas de Abastecimento de Água*. 2014.
3. Coy, M. *A interação rio-cidade e a revitalização urbana: experiências europeias e perspectivas para a América Latina*. Confins 2013 Disponível em: <http://confins.revues.org/8384?lang=pt#tocto1n1>.
4. European Environment Agency. *Water pollution – overview*. 2003 [15/01/2016]; Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/themes/water/water-pollution>.
5. Filterwater. *Water Pollution*. 2006 [20/01/2016] Disponível em: <http://www.filterwater.com/t-articles.WaterPollution.aspx>.
6. Pena, R.F.A. *Escassez de Água no Oriente Médio*. [15/01/2016] Disponível em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/escassez-Agua-no-orientemedio.htm>.
7. Inácio, A.; A. Najovite e F. Preto. *Distribuição da água no planeta Terra*. 2011 Disponível em: <http://bg11ano-afa.webnode.pt/recursos%20hidricos%20e%20aguas%20subterr%C3%A2neas/distribui%C3%A7%C3%A3o%20da%20agua%20e%20o%20seu%20ciclo%20natural/>.
8. Comissão Europeia, *Proteção das águas subterrâneas na Europa*, 2008,
9. Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *Decreto-Lei n.º 306/2007*, 2007, Diário da República, 1.ª série – N.º 164 – 27 de Agosto de 2007. p.
10. Oliveira, L.S.M., *Determinação do ião bromato em águas através de um sistema automático baseado em multi-seringa*, 2005, Porto:
11. Kirisits, M.J.; V.L. Snoeyink e J.C. Kruithof, *The reduction of bromate by granular activated carbon*. *Wat. Res.*, 2000. **34** p. 4250-4260.
12. *Ciclo do Nitrogénio*. [09/01/2016]; Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo_do_nitrog%C3%AAnio.
13. European Environment Agency. *Eutrophication*. 2011 [03/01/2016]; Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/publications/signals-2000/page014.html>.
14. European Environment Agency. *Freshwater quality*. 2015 [2016] [03/01]; Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/freshwater-quality/freshwater-quality-assessment-published-may-2>.
15. Comissão Europeia. *A Directiva «Nitratos» da União Europeia*. 2010 [20/01/2016] Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/nitrates/pt.pdf>.
16. World Health Organisation. *Nitrate and Nitrite in Drinking-water*. 2015 [2016/01/03] Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitrate-nitrite-background-24nov-v2.pdf?ua=1.
17. World Health Organization. *Ammonia in Drinking-water*. 2003 [2016/03/01] Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/ammonia.pdf?ua=1.
18. Águas do Douro e Paiva S.A. *O novo ciclo da água - Complexo de Lever*. Disponível em: http://adnorte.addp.pt/doc/bro_lever_4_7pp_maio_05vf.pdf.
19. Thakura, D.B.; R.M. Tiggelaar; Y. Webera; J.G.E. Gardeniers; L. Lefferts e K. Seshana, *Ruthenium catalyst on carbon nanofiber support layers for use in silicon-based*

- structured microreactors. Part II: Catalytic reduction of bromate contaminants in aqueous phase. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 102 p. 243-250.*
20. Restivo, J.; O.S.G.P. Soares; J.J.M. Órfão e M.F.R. Pereira, *Bimetallic activated carbon supported catalysts for the hydrogen reduction of bromate in water. Catalysis Today, 2015. 249 p. 213-219.*
 21. Restivo, J.; O.S.G.P. Soares; J.J.M. Órfão e M.F.R. Pereira, *Metal assessment for the catalytic reduction of bromate in water under hydrogen. Chemical Engineering Journal, 2014. 263 p. 119-126.*
 22. Kapoor, A. e T. Viraraghavan, *Nitrate removal from drinking water - review. J. Environ. Eng, 1997. 123 p. 371-380.*
 23. Pintar, A., *Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. Catalysis Today, 2003. 77 p. 451-465.*
 24. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology, em Gold Book, 2014, 220.*
 25. Prüsse, U. e K.-D. Vorlop, *Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001. 173 p. 313-328.*
 26. Figueiredo, J.L. e F.R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea 1987*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian,
 27. Soares, O.S.G.P., *Nitrate removal by catalytic reduction with hydrogen, em Department of Chemical Engineering, 2010, Faculty of Engineering, University of Porto:*
 28. Soares, O.S.G.P.; J.J.M. Orfão e M.F.R. Pereira, *Nitrate Reduction Catalyzed by Pd-Cu and Pt-Cu Supported on Different Carbon Materials. Catal Lett, 2010. 139 p. 97-104.*
 29. Freitas, C.M.A.d.S., *Catálise mono e bimetálica: uma via alternativa sustentável no tratamento de efluentes, em Escola de Ciências, 2014, Universidade do Minho:*
 30. Nanocomp Technologies Inc., *The strongest, lightest and most conductive material known. 2014.*
 31. Su, D.S.; S. Perathoner e G. Centi, *Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. Chemical Reviews, 2013. 113 p. 5782-5816.*
 32. Soares, O.S.G.P.; R.P. Rocha; A.G. Gonçalves; J.L. Figueiredo; J.J.M. Orfão e M.F.R. Pereira, *Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. Carbon, 2015. 91 p. 114-121.*
 33. Soares, O.S.G.P.; A.G. Gonçalves; J.J. Delgado; J.J.M. Orfão e M.F.R. Pereira, *Modification of carbon nanotubes by ball-milling to be used as ozonation catalysts. Catalysis Today, 2015. 249 p. 199-203.*
 34. Rocha, R.P.; A.M.T. Silva; S.M.M. Romero; M.F.R. Pereira e J.L. Figueiredo, *The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 147 p. 314-321.*
 35. Nanocyl. *NANOCYLTM NC3100 series - Product Datasheet Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes. [26/12/2015]; Disponível em: <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Research-Grades/Thin-Multi-Wall-Carbon-Nanotubes>.*
 36. Vorlop, K.D. e T. Tacke, *1st Steps towards noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water. Chemie Ingenieur Technik, 1989. 61 p. 836-837.*
 37. Garron, A. e F. Epron, *Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water. Water Research, 2005. 39 p. 3073-3081.*
 38. Epron, F.; F. Gauthard; C. Pineda e J. Barbier, *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 p. 309-318.*

39. Barrabes, N.; J. Just; A. Dafinov, Medina; F. F.; J.L. G.; J.E. Sueiras; P. Salagre e Y. Cesteros, *Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor - The effect of copper nanoparticles*. Appl Catal B: Environ62, 2006. p. 77-85.
40. Soares, O.S.G.P.; J.J.M.P. Orfão e M.F. R., *Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **91** p. 441-448.
41. Soares, O.S.G.P.; J.J.M. Orfão e M.F.R. Pereira, *Pd-Cu and Pt-Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Nitrate Reduction in Water*. Ind. Eng. Chem. Res., 2010. **49** p. 7183-7192.
42. Soares, O.S.G.P.; J.J.M. Órfão e M.F.R. Pereira, *Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports*. Desalination, 2011. **279** p. 367-374.
43. Zhou, Y.; K. Neyerlin; T.S. Olson; S. Pylypenko; J. Bult; H.N. Dinh; T. Gennett; Z. Shao e R. O'Hayre, *Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports*. Energy & Environmental Science, 2010. **3** p. 1437-1446.
44. Serp, P.; M. Corrias e P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253** p. 337-358.
45. Figueiredo, J.L.; M.F.R. Pereira; M.M.A. Freitas e J.J.M. Órfão, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37** p. 1379-1389.
46. IUPAC, *Manual of Methods and Procedures for catalyst characterization*. Pure & Appl. Chem, 1995. **67** p. 1257-1306.
47. UCL School of Pharmacy. *CHN Elemental Microanalysis*. 2016 [14/01/2016] Disponível em: <https://www.ucl.ac.uk/pharmacy/facilities/research-services/chn-elemental-microanalysis>.
48. Faria, P., *Descoloração de efluentes por ozonização na presença de carvão ativado*, em *Departamento de Engenharia Química*, 2003, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto:
49. Kosmulski, M. e C. Saneluta, *Point of zero charge/isoelectric point of exotic oxides: Tl_2O_3* . Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280** p. 544-545.
50. Chust, R.B., *Introdução à Cromatografia de Líquidos (HPLC)*. BOLETIM SPQ, 1990. **39**
51. Waters. *How Does High Performance Liquid Chromatography Work?* 2016 [18/01/2016] Disponível em: http://www.waters.com/waters/pt_PT/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=pt_PT.
52. REQUIMTE - Rede de Química e Tecnologia do Departamento Química / Faculdade de Ciências e Tecnologia. *Cromatografia Iónica*. 2016 [18/01/2016] Disponível em: <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/cromatografia-ionica>.

7. Anexos

7.1. Anexo I

Ensaio branco de redução catalítica de bromato com hidrogénio.

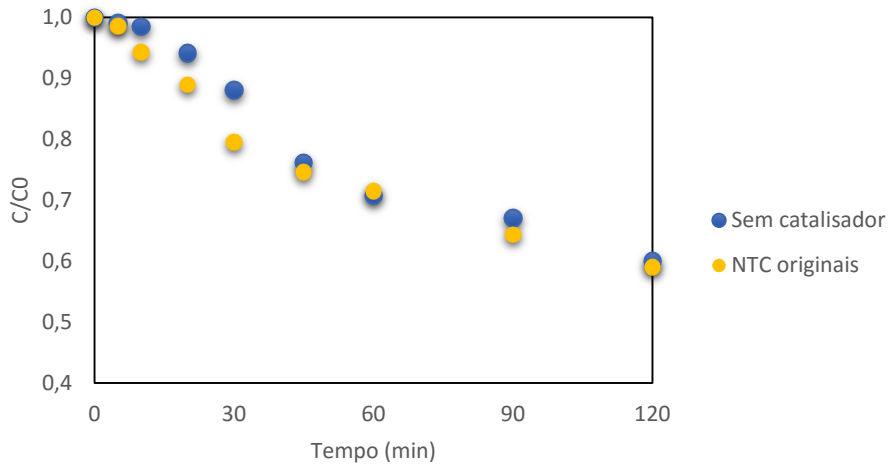


Figura 28 - Resultados dos ensaios brancos da RC de bromato.

7.2. Anexo II

Ensaio de remoção de bromato nas condições otimizadas, com nitrogénio e sem hidrogénio.

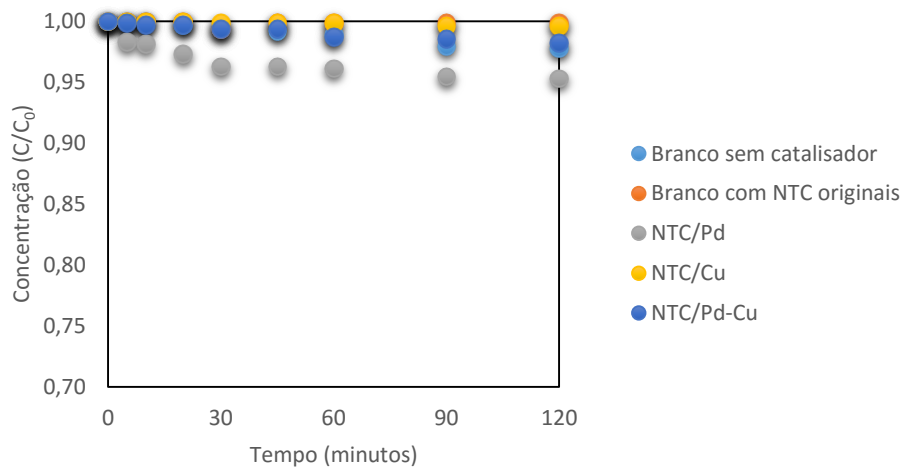


Figura 29 - Resultados dos ensaios de redução catalítica de bromato com nitrogénio.