

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS**

**THIAGO FAVARINI BELTRAME**

**EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E USO DE CATALISADOR NA**  
**REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE NITRATO EM CÉLULA DE DOIS**  
**COMPARTIMENTOS COM ELETRODO DE COBRE**

**PORTO ALEGRE**

**2018**

**THIAGO FAVARINI BELTRAME**  
**Bacharel em Engenharia Química**

**EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E USO DE CATALISADOR NA  
REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE NITRATO EM CÉLULA DE DOIS  
COMPARTIMENTOS COM ELETRODO DE COBRE**

**Tese apresentada ao Departamento de  
Materiais da Escola de Engenharia da  
UFRGS, no Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, como requisito parcial à obtenção  
do título de Doutor em Engenharia, Área de  
Concentração: Ciência e Tecnologia de  
Materiais**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrea Moura Bernardes - PPGE3M**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Albana Marchesini - UNL**

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Carlos Opperman

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA:

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Coordenador Substituto: Afonso Reguly

**THIAGO FAVARINI BELTRAME**

**EFEITO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS E USO DE CATALISADOR NA  
REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE NITRATO EM CÉLULA DE DOIS  
COMPARTIMENTOS COM ELETRODO DE COBRE**

**Esta tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pela Orientadora, pela Coorientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrea Moura Bernardes - PPGE3M**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Albana Marchesini - UNL**

**Aprovada em: 10/08/2018**

**BANCA EXAMINADORA**

<b>Prof.<sup>a</sup> Jane Zoppas Ferreira (Dr.<sup>a</sup>)</b>	<b>UFRGS</b>	_____
<b>Prof.<sup>a</sup> Maria Alicia Ulla (Dr.<sup>a</sup>)</b>	<b>UNL</b>	_____
<b>Prof.<sup>a</sup> Carolina de Moraes da Trindade (Dr.<sup>a</sup>)</b>	<b>IFC</b>	_____

*Dedico essa Tese aos meus pais,  
Deisi Favarini Beltrame e Gilson Celeste Beltrame.  
Obrigado por tudo.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Deisi Favarini Beltrame e Gilson Celeste Beltrame, por terem me apoiado nesta, e em tantas outras, empreitadas. Por terem tido a paciência de me ouvir, aconselhar e mesmo longe, estarem sempre presente.

Ao meu irmão, Alex Beltrame, pela parceria.

À minha orientadora, Dra. Andrea Moura Bernardes (a Boss), pela orientação, ensinamentos no âmbito acadêmico, caronas proporcionadas e por se tornar uma referência.

À minha coorientadora, Fernanda Albana Marchesini, pelos ensinamentos sobre catálise e por confiar no desenvolvimento deste trabalho em conjunto, *gracias por todo*.

Ao Luciano Marder, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho. Muito obrigado por todo apoio, ideias, conversas, dicas, risadas e, principalmente, pela amizade.

À Jane Zoppas Ferreira, pelo auxílio na realização deste estudo e por me auxiliar no treinamento de francês, *merci*.

Aos meus professores e orientadores que foram importantes na minha jornada acadêmica: Maria Alicia Ulla, Mariliz Gutierrez, Alberto Sousa Schmidt e Djalma Dias da Silveira.

Aos amigos Lacorianos, em especial: Henrique Piaggio, Patrícia Petter, Adjanara Gabriel, Lucas Viegas, Alan Heberle, Caline Gally, Salatiel Wohlmuth da Silva, Eduardo Henrique Rotta, Laura Franzen Ramos, Sérgio Deitos Bittencourt, Fernando Hamerski e Jéssica Salles Pinheiro, obrigado pelas trocas de ideias, festas, cafés, almoços no RU e por fazerem parte dessa etapa.

Ao técnico Martin Bischoff, que com suas técnicas “engenheirísticas” auxiliou na realização dos experimentos.

Às técnicas Ivone Dadalt e Regina Beltrame, as quais fizeram a realização deste doutorado mais alegre, através das nossas conversas e risadas.

À amiga Julia Bitencourt Welter (Abiga), pelos debates descontraídos sobre o Mchef, pelos cafés (máquina da informática) e por auxiliar nas voltametrias cíclicas.

Ao Daniel Dotto München, pelas conversas, dicas de filmes e chimarrão na Redenção/Parcão/Encol.

À Cláudia Turra, pelas inúmeras risadas, brincadeiras, pão de alho, bolo, hambúrgueres “*low carb*” e sanduíches de atum proporcionados durante esses anos de doutorado.

Meu agradecimento mais que especial à amiga Gabrielly Vieira Ribeiro (Gabby), a qual ouviu muitos dramas, causos, lamentações, histórias e sempre me proporcionou seus conselhos.

À amiga Fernanda Zoppas (Fernandinha), pela enorme parceria, por me auxiliar na estadia em Santa Fé, ajudar na realização e debates dos experimentos, viajar para praia, tomar suco na Lancheira do Parque, enfim, por estar sempre presente.

Aos meus ajudantes de pesquisa: Vanessa Coelho, obrigado pelos inúmeros esquemas de células desenhados e milhares de diluições. Por falar em diluições, obrigado, Diogo Carvalho, pelas outras tantas diluições e por essa parceria que durou mais da metade do doutorado. Agradeço aos voluntários Álysson Alves, Lucas Schmidt e Carolina Bitencourt, por todo auxílio. Por fim, obrigado Marcele Gilioli, pelas sínteses de eletrodos de esponjas e Maria Carolina Gomes pelas risadas, experimentos, troca de ideias e, óbvio, pelas mais outras 1000 diluições. Sem vocês, esse trabalho não teria como ter sido realizado.

À amiga e “ídolo”, Carolina Trindade (Carol), pelas risadas e trocas de ideias.

Aos amigos Josiane Costa, Renato Kist, José Cristiano Model, Paulo Meirelles, Fernando Carvalho e Jeferson Gustavo Henn.

Aos amigos feitos no período do doutorado sanduíche em Santa Fé (Argentina).

A família do Apartamento 43: Matheus Henrique Griebeler, Cássio Carvalho e Guilherme Rocha da Rocha. As conversas, pizzas, risadas e despedidas fizeram esta estadia em Porto Alegre bem mais divertida e prazerosa.

Aos amigos que conquistei no meio empresarial: Marçal Pain da Rocha, Rina Vichara Berro, Humberto Thombesi e Jocelino Silveira.

Ao CNPq, CAPES e CONICET pelos auxílios financeiros para o desenvolvimento desta pesquisa.

*« Dites à mes amis que je m'en vais  
Je pars vers de nouveaux pays  
Et le ciel est tout bleu  
Dites que je m'en vais  
Et c'est tout ce qui compte dans ma vie*

*Dites à mes amis que je m'en vais  
Et j'aime chacun des pas que je fais  
Le soleil est mon guide et moi je m'en vais  
Je ne peux m'empêcher de sourire*

...

*Ni la neige ni la pluie changeront ma vie  
Le soleil se lèvera, c'est écrit  
Le vent qui frotte mon visage réchauffe mon cœur  
Je pars vers un avenir meilleur*

*C'est vrai je m'en vais...  
Et je souris...  
C'est vrai je m'en vais... »*

*(Phil Collins, Brother Bear (OST))*



## RESUMO

A contaminação de águas por nitrato tornou-se um problema mundial devido aos seus altos teores em águas superficiais e subterrâneas, sendo a contaminação proveniente, principalmente, do uso de fertilizantes. Diversos são os meios de tratamento da água contaminada com nitrato, como por exemplo, a eletrodialise e a osmose reversa. Esses dois tipos de tratamento geram soluções concentradas do íon em questão, que necessita de pós tratamento. Logo, este estudo objetiva o tratamento de água contaminada com alta concentração de nitrato por meio dos processos de eletrorredução e eletrocatalise em célula de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica. Metodologicamente fez-se os experimentos em dois tipos de células, denominadas A e B. Em um primeiro momento foram realizados testes em uma célula de eletrorredução, somente com eletrodo de cobre no compartimento catódico, célula A, com circulação de solução provida por bombas centrífugas. Após, passou-se a utilizar catalisador juntamente com eletrodo plano de cobre, bem como eletrodos na forma de esponjas, em uma célula de menor volume (célula B), com agitação magnética. Foram testados diferentes parâmetros operacionais nestas células: concentração inicial de nitrato, densidade de corrente, variação de vazão e pH, uso de diferentes potenciais da célula, uso de catalisador paládio e modo de operação potenciostático. Na célula A, os melhores resultados em modo galvanostático, com eficiente redução do íon nitrato e reprodutibilidade dos experimentos, foi obtido quando utilizado a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo percebido que, com o aumento da densidade de corrente, tem-se um pequeno aumento na redução do íon nitrato na solução. Nesta configuração de célula, nos diferentes parâmetros operacionais, o produto formado foi predominantemente o íon nitrito, principalmente quando mantido o potencial da célula constante. Visando aumentar a formação de compostos gasosos e diminuir a formação de nitrito, fez-se experimentos em uma célula B, em que se usou catalisadores com paládio. Nesta configuração de célula foi utilizado catalisador suportado em pó/alumina, *pellets*/alumina e fibras de carbono ativado. O uso do catalisador na forma de pó aumentou a formação dos compostos gasosos, porém o catalisador apresentava dificuldades no seu manuseio, então foram sintetizados catalisadores na forma de *pellets*. Quando utilizado os *pellets*, os melhores resultados para a formação de compostos gasosos foram alcançados quando aplicada uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , com ajuste de pH em 6,0 - 6,5 e com teor de paládio de 2,5%. O uso de fibras de carbono ativado com 3% de paládio, aplicando uma densidade de corrente de  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e com ajuste de pH entre 6,0 - 6,5, apresentou uma seletividade de 95% para compostos gasosos. Nesta configuração de célula, ainda, fez-se testes em modo potenciostático, em que o potencial do eletrodo de cobre (placa) foi mantido em  $-0,9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , sendo formado, principalmente, o íon nitrito e apresentando uma menor redução de nitrato se comparado com o modo galvanostático.

Por fim, foram testados eletrodos na forma de esponjas, na célula B, em que utilizando um eletrodo de níquel há um aumento na seletividade para compostos gasosos, enquanto que o uso de cobre priorizou a formação de nitrito, o paládio favoreceu a formação do íon amônio e compostos gasosos.

Pode-se concluir que o uso de eletrorredução e eletrocatalise com eletrodo de cobre em célula de dois compartimentos mostrou-se eficiente para a redução de nitrato em altas concentrações. Parâmetros operacionais como pH, concentração de nitrato, densidade de corrente e estrutura do catalisador demonstraram-se essenciais na redução do íon nitrato e formação dos produtos provenientes desta redução.

## ABSTRACT

Nitrate contamination of water has become a problem worldwide, with high nitrate levels detected in surface water and groundwater, which results mainly from the use of fertilizers. Different methods are available to treat nitrate-contaminated water, such as electro dialysis and reverse osmosis. These treatments generate concentrated solutions of a given ion, which require further treatment. Thus, this study aims to treat contaminated water with high nitrate concentrations employing electroreduction and electrocatalysis processes in a cell with two compartments separated by a cation exchange membrane. Experiments were carried out in two types of cells, denominated A and B. First, tests were performed in an electrolytic cell, with only a copper electrode in the cathode compartment (cell A) and solution circulation generated by centrifugal pumps. Next, a catalyzer was used with a plain copper electrode, along with sponge electrodes, in a cell with smaller volume (cell B) and magnetic stirring. Different operational parameters were tested in these cells: initial nitrate concentration, current density, flow and pH variation, use of different cell potentials, use of palladium catalyst, and potentiostatic operation mode. In cell A, the best results in the galvanostatic mode, with efficient reduction of nitrate ion and experimental reproducibility, were obtained with an initial nitrate concentration of  $600 \text{ mg L}^{-1}$  and a current density of  $1.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ; with the increase in current density there was a slight increase in nitrate reduction in the solution. In this cell configuration, for the different operational parameters, the product formed was predominantly nitrite ion, especially when cell potential was kept constant. In order to improve the gaseous compounds production, decreasing the nitrite formation, experiments in cell B with palladium catalysts were carried out. In this cell configuration, catalyst supports with powder/alumina, pellets/alumina and activated carbon fibers were employed. The powder catalyst increased the formation of gaseous products; however, it was difficult to handle it, and thus pellet catalysts were synthesized. When pellets were used, the best results for the formation of gaseous products were obtained when a current density of  $1.5 \text{ mA cm}^{-2}$  was applied, with pH between 6.0 – 6.5 and palladium content of 2.5%. The use of activated carbon fibers with 3% palladium, applying a current density of  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  and pH 6.0 – 6.5, presented a 95% selectivity for gaseous compounds. Furthermore, with this cell configuration, tests were carried out in the potentiostatic mode, with the potential of the copper electrode (plate) maintained at  $-0.9 \text{ V Ag/AgCl}$ . Nitrite ion was the main product, with decreased nitrate reduction in comparison with the galvanostatic mode. Finally, sponge electrodes were tested in cell B, in which the use of a nickel electrode resulted in increased selectivity for gaseous compounds, while the use of copper prioritized nitrite formation, and palladium favored the formation of ammonium ion and gaseous compounds. In conclusion, the use of electroreduction and electrocatalysis with a copper electrode in a two-compartment cell was efficient to reduce nitrate in high concentrations. Operational parameters such as pH, nitrate concentration, current density and catalyst structure were determinant for nitrate ion reduction and formation of its products.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do ciclo global do nitrogênio. ....	28
Figura 2. Esquema do processo biológico da redução de nitrato. ....	31
Figura 3. Disposição de membranas no processo de eletrodialise. ....	32
Figura 4. Esquema de célula eletrolítica de um compartimento e dois compartimentos. ....	35
Figura 5. Modelo proposto de Pd e Pd/Cu partículas: (a) 5 wt % Pd, (b) 5 wt% Pd-0,6 wt% Cu, (c) 5 Wt% Pd-3 wt% Cu.....	41
Figura 6. Esquema da redução eletrocatalítica de nitrato e formação dos produtos nitrogenados. ....	43
Figura 7. Esquema da reação ocorrida na superfície do eletrodo de cobre e do catalisador. ...	46
Figura 8. Esquema da metodologia seguida para a realização da parte experimental.....	47
Figura 9. Célula eletrolítica A sem lavador de gases. ....	51
Figura 10. Célula eletrolítica A com lavador de gases. ....	52
Figura 11. Esquema da configuração da célula A com a presença de lavador de gases. ....	52
Figura 12. Foto da célula eletrolítica B. ....	53
Figura 13. Esquema da configuração da célula eletrolítica B. ....	54
Figura 14. Célula denominada B com lavador de gases.....	55
Figura 15. Eletrodo de níquel na forma de esponja. ....	56
Figura 16. Eletrodo de cobre na forma de esponja. ....	57
Figura 17. Catalisador de Pd/In e suporte utilizado nos experimentos. ....	58
Figura 18. Catalisador 2,5% de paládio impregnado em alumina.....	58
Figura 19. Fibra de carbono ativado com 2,5% de Pd.....	59
Figura 20. Exemplo de uma curva corrente potencial (CVC) padrão. ....	61
Figura 21. Célula eletrolítica com fios de platina para a realização da CVC na membrana catiônica.....	61
Figura 22. Célula eletrolítica com capilar de Luggin e eletrodo de Ag/AgCl para medição da diferença do potencial de eletrodo no cátodo. ....	62
Figura 23. Esquema para medições do potencial da membrana, célula e eletrodo. ....	63
Figura 24. Célula utilizada para a realização da voltametria cíclica. ....	64
Figura 25. Esquema da célula utilizada para realização dos experimentos em modo galvanostático e potenciostático. ....	66

Figura 26. Célula utilizada no sistema experimental em modo potenciostático utilizando Gaiola de Faraday e o potenciostato Autolab.....	66
Figura 27. Curva corrente potencial (CVC) na membrana catiônica em contato com a solução de nitrato de 200 mg L <sup>-1</sup> , 600 mg L <sup>-1</sup> e 1000 mg L <sup>-1</sup> (célula A). .....	68
Figura 28. Variação do potencial da célula e do potencial do eletrodo de cobre medido por meio de um eletrodo de referência Ag/AgCl com a solução de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato. ....	69
Figura 29. Voltametrias cíclicas realizadas no eletrodo de cobre com a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato e hidróxido de sódio (pH ~ 9,0).....	70
Figura 30. Variação do pH para a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (célula A).....	71
Figura 31. Variação da condutividade para a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) (célula A). .....	73
Figura 32. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	75
Figura 33. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de 1000 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (225,8 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	75
Figura 34. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração de 1000 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (225,8 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,9 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	76
Figura 35. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de 200 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (45 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	77
Figura 36. Seletividade para nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) e compostos gasosos (CG) em diferentes concentrações iniciais de nitrato e corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	78
Figura 37. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 2,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	79
Figura 38. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> , 1,5 mA cm <sup>-2</sup> e 2,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	80
Figura 39. Seletividade para nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) e compostos gasosos (CG) em diferentes densidades de corrente (célula A). .....	81

Figura 40. Curva sobrepotencial x log(i) para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato obtida na célula A.....	82
Figura 41. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), vazão reduzida e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula A). .....	83
Figura 42. Efeito do pH na redução de nitrato usando solução inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato .....	84
Figura 43. Redução de nitrato e seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos no modo potencial da célula constante para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) (célula A). .....	86
Figura 44. Variação da densidade de corrente com o tempo da célula eletrolítica com o potencial da célula fixada em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V, com concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) (célula A). .....	89
Figura 45. Redução de nitrato e seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos em diferentes concentrações de nitrato no potencial da célula constante em 7 V (célula A). .....	90
Figura 46. Densidades de corrente obtidas para diferentes concentrações de nitrato no potencial de célula constante em 7 V (célula A). .....	91
Figura 47. Redução de nitrato e formação dos produtos em diferentes pH iniciais na célula B com a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> . (A) pH inicial de 2,5; (B) pH inicial de 3,9; (C) pH inicial de 6,5 e (D) redução de nitrato nos diferentes pH iniciais (célula B). .....	96
Figura 48. Redução de nitrato e formação de nitrito, amônio e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). .....	97
Figura 49. Redução de nitrato e formação de nitrito, amônio e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). .....	98
Figura 50. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> , sem catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B). .....	99
Figura 51. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de	

corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> , sem catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B). .....	100
Figura 52. Padrões de DRX dos <i>pellets</i> de alumina revestidos com Pd: A. 2,5% de Pd (catalisador usado), B. 2,5% de Pd (catalisador não usado), C. 5% de Pd (usado), D. 5% de Pd (não usado), E. Alumina. ....	102
Figura 53. Imagem de MEV para os pellets de alumina impregnados com 2.5% de Pd.....	102
Figura 54. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> , sem catalisador e com ajuste de pH da solução catódica (célula B). .....	105
Figura 55. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> , sem catalisador e com ajuste de pH da solução catódica (célula B). .....	105
Figura 56. Conversão de nitrato (X%) e seletividade (S%) para 600 mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), solução sem (pH 11) e com ajuste de pH (pH 6 – 6,5) com eletrodo de Ni-Pd-Cu na forma de esponja, aplicando uma densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). ....	110
Figura 57. Redução de nitrato em solução sem ajuste de pH e com eletrodo de Cu na forma de esponja, concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e aplicando uma densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). ....	111
Figura 58. Aspecto da solução de nitrato de sódio de concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> após a utilização de eletrodos na forma de esponja de cobre. ....	112
Figura 59. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), impregnação com 1% e 3% de paládio, sem o ajuste de pH e densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> . ....	113
Figura 60 Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), uso da fibra ativada de carbono impregnada com 3% de Pd, com o ajuste de pH (6 – 6,5) e densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> (célula B).....	114
Figura 61. MEV da fibra ativada de carbono. (A) Sem uso e (B) Usada. ....	115
Figura 62. Padrões de DRX nas fibras de carbono ativado. ....	116

Figura 63. Seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos com uso da fibra ativada de carbono com 3% de Pd, pH ajustado (6 – 6,5), concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e densidade de corrente de 2,0 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). .....	117
Figura 64. Formação de diferentes produtos nitrogenados (gasosos) em relação ao potencial do eletrodo e valores de pH, adaptado de Pourbaix [82].....	120
Figura 65. Remoção de nitrato e formação de compostos gasosos utilizando <i>pellets</i> (2,5% de Pd) e fibra de carbono ativado (3% de Pd), concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> e com ajuste de pH 6 – 6,5. ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito de diferentes suportes na redução química de nitrato. ....	40
Tabela 2. Concentrações das soluções de trabalho no cátodo e no ânodo.....	48
Tabela 3. Valores de pH obtidos na célula eletrolítica A. ....	71
Tabela 4. Condutividade das soluções de trabalho nos diferentes parâmetros operacionais, na célula eletrolítica A.....	73
Tabela 5. Potencial da célula eletrolítica A. ....	74
Tabela 6. Concentração de nitrato, nitrito, amônio e compostos gasosos para potencial da célula fixado em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V (concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> ). ....	87
Tabela 7. Valores de pH obtidos na célula eletrolítica B com a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato.....	93
Tabela 8. Condutividade das soluções de trabalho nos diferentes parâmetros operacionais, na célula eletrolítica B com a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)). .....	94
Tabela 9. Valores de potencial da célula para alguns parametros operacionais da célula B com a concentração de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)).....	95
Tabela 10. Remoção de nitrato e seletividade de compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> , eletrodo de cobre, com e sem uso do catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B). ....	101
Tabela 11. Remoção de nitrato e seletividade de compostos nitrogenados no tratamento de solução de nitrato com concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> , eletrodo de cobre, com e sem uso de 2,5%Pd/ γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B).....	103
Tabela 12. Redução de nitrato e seletividade para compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> , eletrodo de cobre com e sem catalisador e com ajuste de pH (célula B).....	106
Tabela 13. Redução de nitratos e seletividade para compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)), densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> , eletrodo de cobre com e sem catalisador e com ajuste de pH na solução catódica. ....	106



Tabela 14. Seletividade (S%) e conversão de nitrato (X%) usando diferentes eletrodos na forma de esponja, concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) e aplicando uma densidade de corrente de 1,1 mA cm <sup>-2</sup> (célula B). .....	108
Tabela 15. Redução de nitrato utilizando fibras de carbono ativo impregnadas com diferentes cargas metálicas de paládio, densidade de corrente de 1,5 mA cm <sup>-2</sup> e concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) (célula B). .....	115
Tabela 16. Redução de nitrato e seletividade para os compostos nitrogenados em modo potencioestático, potencial do eletrodo fixo em -0,9 V e concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> (135,5 N-mg L <sup>-1</sup> de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)) .....	118
Tabela 17. Valores de potencial catódico nas condições experimentais com concentração inicial de nitrato de 600 mg L <sup>-1</sup> . .....	120

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Resumo de alguns estudos de eletrorredução. ....	36
Quadro 2. Características da membrana catiônica HDX 100. ....	50
Quadro 3. Óxidos de nitrogênio e suas características .....	119

## LISTA DE SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

OMS – Organização Mundial da Saúde

CVC – curva corrente potencial

OR- osmose reversa

ED – eletrodialise

I – corrente elétrica (mili Ampères (mA))

i – densidade de corrente por unidade de área ( $\text{mA cm}^{-2}$ )

$i_{\text{lim}}$  – densidade de corrente limite ( $\text{mA cm}^{-2}$ )

$\text{NO}_x / \text{N}_x\text{O}$  – óxidos de nitrogênio

$\text{N}_2$ - gás nitrogênio

SCE- eletrodo saturado de calomelano

ACF- activated carbono fiber

DAS- ânodo dimensionalmente estável

PSM – processo de separação por membrana

$\Delta t$  – tempo de ensaio (s)

V – volume de solução (L)

$V_H$  – potencial do eletrodo com hidrogênio como referência

X(%) – redução de nitrato

S(%) – seletividade para os compostos nitrogenados

$C_t$  – concentração de N-mg  $\text{L}^{-1}$  de nitrato no tempo t

$C_o$  – concentração inicial de nitrato em N-mg  $\text{L}^{-1}$

DRX- difração de raio X

FRX- fluorescência de raio X

Ag/AgCl- eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

ICP- espectrometria de emissão atômica

OD- oxigênio dissolvido

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>26</b>
2.1 Objetivo Geral .....	26
2.2 Objetivos Específicos .....	26
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
3.1 Compostos nitrogenados .....	27
3.2 Tratamento de compostos nitrogenados .....	29
<b>3.2.1 Processos biológicos</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.2 Processos de separação por membranas</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.3 Método de redução eletroquímica</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2.4 Método de redução catalítica</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2.5 Método de redução eletrocatalítica</b> .....	<b>43</b>
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
4.1 Soluções de trabalhos nas células eletrolíticas .....	48
4.2 Caracterização química.....	48
4.3 Células eletrolíticas A e B .....	49
<b>4.3.1 Configuração da célula eletrolítica A</b> .....	<b>50</b>
<b>4.3.2 Configuração da célula eletrolítica B</b> .....	<b>53</b>
4.4 Síntese dos eletrodos utilizando esponjas de níquel ou cobre como suporte .....	55
<b>4.4.1 Preparação dos eletrodos na esponja de níquel</b> .....	<b>55</b>
<b>4.4.2 Preparação dos eletrodos com esponja de cobre</b> .....	<b>56</b>
4.5 Síntese dos catalisadores .....	57
<b>4.5.1 Síntese dos catalisadores de Pd/In em forma de pó</b> .....	<b>57</b>
<b>4.5.2 Síntese dos catalisadores de Pd em forma de <i>pellets</i></b> .....	<b>58</b>
<b>4.5.3 Síntese das Fibras de Carbono</b> .....	<b>59</b>
4.6 Caracterização dos catalisadores e eletrodos de esponjas sintetizados .....	59
4.7 Determinação das densidades de corrente, potenciais da célula e potencial do eletrodo aplicados nos experimentos .....	60
<b>4.7.1 Curvas de polarização</b> .....	<b>60</b>
<b>4.7.2 Curva corrente potencial (CVC)</b> .....	<b>62</b>
<b>4.7.3 Voltametria cíclica</b> .....	<b>63</b>
4.8 Eletrorredução .....	64
<b>4.8.1 Eletrorredução na configuração de célula A</b> .....	<b>64</b>

4.8.2 Eletrorredução na configuração de célula B.....	65
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>67</b>
5.1 Determinação das densidades de correntes e potenciais utilizados.....	67
<b>5.1.1 Curva corrente potencial (CVC) da membrana catiônica na célula A.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1.2 Curva corrente potencial (CVC) no eletrodo de cobre (célula A).....</b>	<b>69</b>
<b>5.1.3 Voltametria cíclica.....</b>	<b>69</b>
5.2 Experimentos realizados na célula A.....	70
<b>5.2.1 Comportamento do pH, condutividade e potencial da célula.....</b>	<b>70</b>
<i>5.2.1.1 Comportamento do pH .....</i>	<i>70</i>
<i>5.2.1.2 Comportamento da condutividade .....</i>	<i>72</i>
<i>5.2.1.3 Comportamento do potencial da célula .....</i>	<i>74</i>
<b>5.2.2 Efeito de diferentes parâmetros na redução de nitrato e formação dos produtos nitrogenados na célula A.....</b>	<b>74</b>
<i>5.2.2.1 Efeito da concentração .....</i>	<i>74</i>
<i>5.2.2.2 Efeito da densidade de corrente .....</i>	<i>78</i>
<i>5.2.2.3 Efeito da vazão .....</i>	<i>82</i>
<i>5.2.2.4 Efeito do pH .....</i>	<i>83</i>
<i>5.2.2.5 Efeito do potencial da célula .....</i>	<i>85</i>
5.3 Experimentos eletroquímicos Realizados na célula B.....	92
<b>5.3.1 Comportamento do pH, condutividade e potencial da célula.....</b>	<b>92</b>
<i>5.3.1.1 Comportamento do pH .....</i>	<i>93</i>
<i>5.3.1.2 Comportamento da condutividade .....</i>	<i>93</i>
<i>5.3.1.3 Comportamento do potencial da célula .....</i>	<i>94</i>
<b>5.3.2 Efeito de diferentes parâmetros na redução de nitrato e formação dos produtos nitrogenados na Célula B.....</b>	<b>95</b>
<i>5.3.2.1 Efeito do pH inicial nos experimentos realizados na célula B .....</i>	<i>95</i>
<i>5.3.2.2 Uso do catalisador Pd/In .....</i>	<i>97</i>
<i>5.3.2.3 Estudo da influência do uso de catalisador Pd suportado em <math>\gamma</math>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na forma de pellets</i>	<i>99</i>
<i>5.3.2.4 Uso das esponjas de níquel ou cobre .....</i>	<i>107</i>
<i>5.3.3.4.1 Uso das esponjas de níquel.....</i>	<i>107</i>
<i>5.3.3.4.2 Uso das esponjas de cobre .....</i>	<i>110</i>
<i>5.3.3.5 Uso de Fibras Ativadas de Carbono (ACF).....</i>	<i>112</i>

<i>5.3.3.6 Ensaio no modo potencioestático</i> .....	117
5.4 análise da Formação de produtos intermediários .....	119
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>122</b>
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>125</b>
<b>8 TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>127</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>128</b>

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-Brasil), em parceria com a Universidad Nacional del Litoral (UNL-Argentina), no Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) na Facultad de Ingeniería Química. O projeto foi subsidiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A presente tese está dividida em sete capítulos: o primeiro e o segundo contêm a apresentação e a introdução sobre o tema deste trabalho, bem como os objetivos propostos; no terceiro capítulo realiza-se a fundamentação, sendo apresentado o referencial teórico com a finalidade de situar o leitor a respeito do tema a ser abordado; o quarto capítulo expõe a metodologia experimental desenvolvida durante a realização do estudo. No quinto capítulo, são apresentados os resultados alcançados e no sexto e sétimo, as considerações finais da pesquisa, além de, no capítulo 8, destacarem-se proposições para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 1 INTRODUÇÃO

A qualidade das águas é um assunto que requer atenção, principalmente no que tange aos seus poluentes. A água pode ser contaminada pelos mais diversos detritos, como lixo e sedimentos, compostos orgânicos, micro-organismos, metais (cobre, zinco, níquel) e nutrientes (nitrato e fósforo, por exemplo). Alguns dos contaminantes que passaram a ser vistos como importantes poluidores das águas subterrâneas, de rios e de lagos, são os compostos nitrogenados. Esses compostos podem ser os íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$  (aq)), nitrito ( $\text{NO}_2^-$  (aq)) e amônio ( $\text{NH}_4^+$  (aq)), o gás amônia ( $\text{NH}_3$  (g)) e os óxidos de nitrogênio ( $\text{N}_x\text{O}/\text{NO}_x$ ). O  $\text{NO}_3^-$  (aq) é encontrado naturalmente em águas superficiais, porém em baixos teores. Os íons nitrito e nitrato são oriundos, principalmente, do uso de fertilizantes na agricultura e do descarte incorreto de efluentes domésticos e industriais, os quais possuem estes elementos em suas composições. Como exemplo de efluentes industriais, pode-se citar os de curtumes, que apresentem alto teor de compostos nitrogenados.

O  $\text{NO}_3^-$  (aq), além de causar danos ao meio ambiente, pode ocasionar danos à saúde humana, pois, no organismo de bebês, por exemplo, tal ânion pode ser convertido em nitrito, sendo agregado à hemoglobina e causando, a partir disso, a síndrome do bebê azul. Ressalta-se, ainda, que este íon possui propriedades cancerígenas no estômago e esôfago.

Embora existam diversos métodos para o tratamento de águas e efluentes contaminados por nitrato, o mais utilizado é o chamado tratamento secundário, em que se emprega o uso de bactérias que proporcionam a remoção de nitrato em sistemas com ou sem oxigênio. Porém, esse meio de remoção pode ser ineficaz quando há uma alta concentração do íon na água contaminada, sendo necessária a adição de fontes de carbono. Além disso, esse tipo de tratamento pode vir a gerar lodo, proveniente das características do método, e levar ao desenvolvimento de bactérias patogênicas, prejudiciais à saúde humana.

Outra forma de tratamento das águas contendo nitrato – sem o uso de bactérias e sem os aspectos negativos decorrentes do tratamento secundário – consiste nos processos de separação por membrana (PSM), como a osmose reversa (OR) e a eletrodialise (ED). Esses PSM fazem com que se tenha a geração de duas novas soluções, uma diluída e outra concentrada em íons, no caso nitrato. Esse concentrado, se não for reutilizado, necessita de posterior tratamento.



Uma forma de realizar o tratamento dos concentrados provenientes da eletrodialise e da osmose reversa é a eletrorredução em células de redução eletrolítica. O processo de tratamento eletrolítico pode ser realizado com os mais diversos eletrodos no ânodo e no cátodo, com diferentes configurações de célula, e por meio dos mais variados modos de operação. Há diversos parâmetros que devem ser levados em consideração em uma redução eletrolítica de nitrato, a citar: o modo de operação (galvanostático ou potencioestático), a concentração inicial de nitrato, a vazão da célula eletrocatalítica e o pH da solução a ser tratada, dentre outros fatores.

Aliado ao sistema eletrolítico, pode-se fazer o uso de catalisadores, os quais auxiliam na redução de nitrato e na consequente formação dos mais diversos compostos nitrogenados provenientes da redução deste íon. Um catalisador promissor que possui seletividade ao gás nitrogênio na redução de nitrato é o paládio (Pd). O metal em questão proporciona a redução do íon nitrito, subproduto da redução de nitrato a amônio e, principalmente, ao gás nitrogênio. Por meio do uso de células eletrolíticas e catalisadores, pode-se fazer o uso de sistemas de tratamentos eletrocatalíticos, com a finalidade de aumentar a redução de nitrato e diminuir a seletividade para os compostos nitrogenados indesejados.

O objetivo deste estudo consiste em identificar a influência de diferentes parâmetros operacionais e do uso de catalisador na redução eletrolítica de soluções concentradas de nitrato, utilizando eletrodos de cobre em célula de dois compartimentos. Ainda, busca-se averiguar a influência de eletrodos de níquel e cobre na forma de esponjas na redução do nitrato e formação dos demais compostos.

## 2 OBJETIVO

A seguir serão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos do estudo.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo consiste em identificar a influência de diferentes parâmetros operacionais e do uso de catalisador na redução eletrolítica de soluções concentradas de nitrato, utilizando eletrodos de cobre em célula de dois compartimentos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

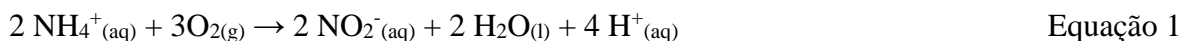
- a. Analisar a redução de nitrato em diferentes concentrações do íon: 200 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>;
- b. Identificar a interferência da vazão no processo de redução de nitrato;
- c. Testar a influência do pH na redução do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq);
- d. Verificar como o modo de operação, potencioestático ou galvanostático, influi na redução do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e na formação dos produtos;
- e. Estudar o efeito de catalisador paládio, em diferentes suportes, na redução de nitrato e na formação dos demais compostos nitrogenados;
- f. Confeccionar eletrodos, na forma de esponjas, com paládio, cobre e níquel, com o intuito de verificar a sua aplicabilidade na redução do nitrato e na formação dos demais compostos nitrogenados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 COMPOSTOS NITROGENADOS

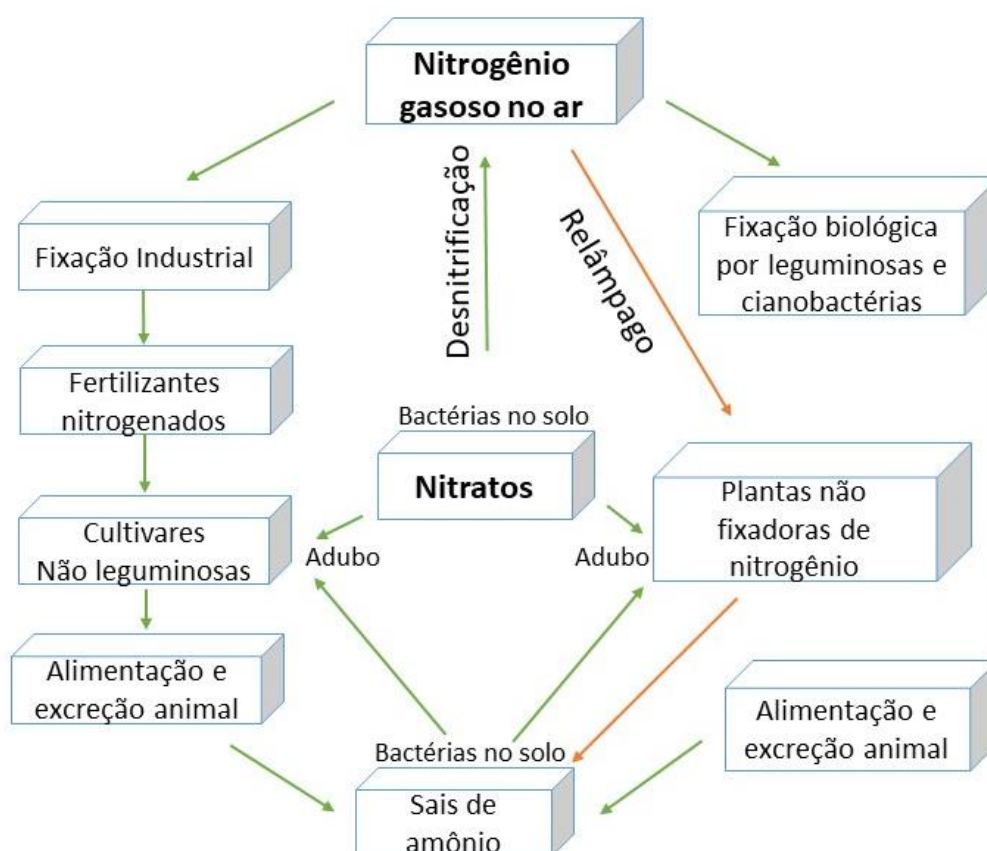
Os compostos nitrogenados estão presentes nas mais diversas formas no meio ambiente. Os dejetos dos animais contêm considerável quantidade de nitrogênio incorporado à urina, por exemplo, contém nitrogênio na forma de ureia ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) [1]. Os compostos nitrogenados na forma iônica, nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub>) e nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub>) acabam por estar presentes no ambiente em função, principalmente, do uso de adubos nitrogenados pela agricultura intensiva [2-3] e do descarte de efluente doméstico e industrial [3-7]

Um item importante a se destacar é o ciclo global do nitrogênio (Figura 1) [8]. O processo que resulta em compostos nitrogenados provenientes do N<sub>2</sub> encontrado na atmosfera é chamado de fixação de nitrogênio. A fixação biológica de nitrogênio, por meio de bactérias, pode converter o N<sub>2(g)</sub> em amônia ou amônio [8]. A nitrificação consiste na oxidação do gás nitrogênio a nitritos ou nitratos, sendo os óxidos os subprodutos da nitrificação (Equação 1 e Equação 2).



A desnitrificação consiste na redução de nitrato a espécies nitrogenadas na forma gasosa, como nitrogênio, óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e monóxido de nitrogênio (NO). A desnitrificação, que ocorre na superfície terrestre, consiste em reduzir o estado de oxidação do nitrato de +5 para 0 (gás nitrogênio). Os óxidos de nitrogênio que estão presentes na atmosfera são resultantes, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, biomassa e emissões provenientes dos processos biológicos. Esses óxidos podem vir a formar o ácido nítrico, o qual contribui para os efeitos da chuva ácida [8].

Figura 1. Esquema do ciclo global do nitrogênio.



Fonte: Adaptado de Martins e colaboradores [8].

Referente aos íons nitrogenados, o  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$  é um dos poluentes inorgânicos cujo lançamento é regulamentado por lei [9] e está presente em águas subterrâneas [9] e superficiais, o que vem atraindo considerável atenção devido aos seus efeitos adversos à saúde [11]. Este íon pode causar eutrofização, alterando os ecossistemas tradicionais de rios e lagos [12].

Nesse sentido, por causar danos ao meio ambiente e à saúde, foram criadas normas e leis em panorama mundial, a fim de delimitar a concentração máxima permitida de nitrato e nitrito nas águas. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estipulou que a quantidade de nitrato e nitrito para potabilidade é de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente [13]. No Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357) de 2005 [14] estipula os níveis máximos, para lançamento de efluentes em corpos d'água, de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}\text{-N}$  e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}\text{-N}$  de nitrato e nitrito, respectivamente [14]. A remoção de altos teores de nitrato pode ser considerada um problema para a purificação de água contaminada [15]. Diante disso,

é importante que pesquisas sejam realizadas com o intuito de tratar efluentes e águas contaminadas com o íon em questão.

Em relação às questões de saúde, o íon nitrato, quando presente em organismos de recém-nascidos (com até três meses de idade), pode vir a ser convertido a nitritos, em decorrência da presença de bactérias. Como o  $\text{NO}_2^-$  possui a capacidade de ligar-se à hemoglobina, tal situação acaba causando a doença denominada síndrome do bebê azul [1], [16-18].

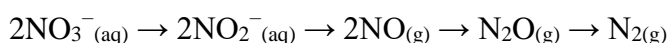
Portanto, percebe-se a importância no desenvolvimento de pesquisas que busquem minimizar a contaminação do meio ambiente por compostos nitrogenados. Diversas tecnologias podem ser usadas com a finalidade de reduzir o íon nitrato de águas contaminadas. Tem-se os processos biológicos, os processos de separação por membranas (PSM), as reduções catalíticas, a redução eletrolítica e o uso de eletrocatalise. A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica a respeito desses modos de tratamento.

## 3.2 TRATAMENTO DE COMPOSTOS NITROGENADOS

Há diversos modos para tratar águas contaminadas e efluentes que contenham compostos nitrogenados [19, 20], podendo, em princípio, ser divididos em processos de redução biológica ou catalítica, de degradação ou de separação, como a eletrodialise (ED), a destilação, a troca iônica e a osmose reversa (OR) [4, 21-22].

### 3.2.1 Processos biológicos

A desnitrificação biológica é comumente usada para o tratamento de águas municipais e de efluentes industriais [19] havendo diversos estudos que descrevem o processo de desnitrificação de nitrato e nitrito [23-25]. O processo biológico consiste em converter o composto nitrogenado em composto gasoso, que pode ocorrer na presença ou baixa pressão de oxigênio. Para a desnitrificação, por serem em sua maioria heterotróficas como as *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes* e *Bacillus* spp, as bactérias presentes necessitam de fontes de carbono orgânico como fonte de energia [26, 27]. O esquema de desnitrificação é apresentado a seguir na Equação 3 [28]:



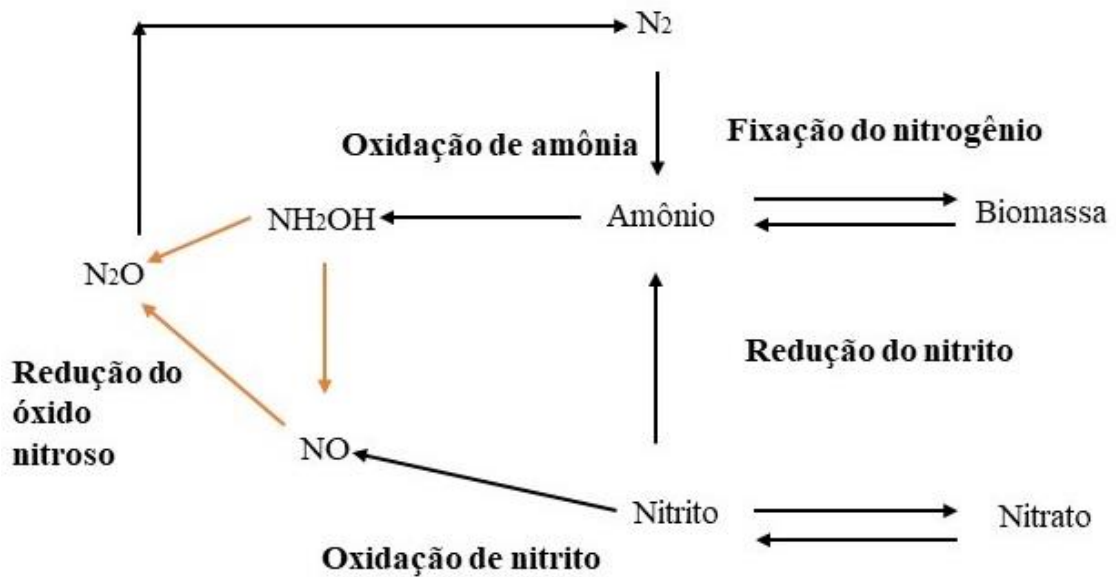
Equação 3

Um dos problemas da desnitrificação biológica é a liberação de produtos [21] como nitrito, óxidos em geral e óxido nitroso ( $N_2O$ ) em particular, oriundo da desnitrificação incompleta. O processo biológico de desnitrificação requer um monitoramento contínuo para que ocorra o crescimento dos micro-organismos [29], o que pode acarretar em dificuldades operacionais e gerar lodo. Tal processo pode requerer ainda a adição de outros componentes, como, por exemplo, carbono [22]. De Lucas [30] mostrou em seus estudos que, com altas concentrações de nitrato e com insuficiência de carbono, o sistema de desnitrificação biológica convencional precisaria de fontes adicionais de carbono. Outro aspecto que pode ser um problema nesse tipo de tratamento é o possível desenvolvimento de bactérias patogênicas [31].

Referente aos monitoramentos que devem ser realizados na utilização do processo biológico, tem-se a temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido (OD). Esses itens evidenciam a importância de um controle do processo, visto que o pH e o OD são variáveis importantes para que se tenha a otimização do processo da remoção biológica do nitrato [32].

Quando se tem uma remoção biológica do nitrato a óxido nítrico, o processo é chamado desnitrificação, sendo caracterizado por ser um processo respiratório anóxico, realizados por bactérias heterotróficas como as *Pseudomas* e as *Paracoccus* [33]. Geralmente com proporções de C:N menores de 2,5 não se tem uma desnitrificação satisfatória, sendo requerida, como já citado, uma fonte extra de carbono [34]. Quando a amônia é oxidada a nitrito, e o mesmo passa a ser oxidado a nitrato, tem-se o processo de nitrificação [35]. Nesta etapa também se faz necessário um controle dos parâmetros operacionais, objetivando a otimização da nitrificação (Figura 2).

Figura 2. Esquema do processo biológico da redução de nitrato.

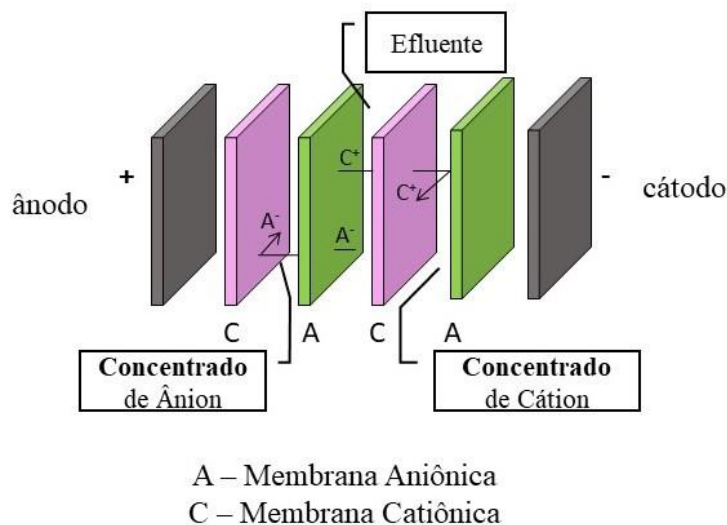


Fonte: Adaptado de Philips [36].

### 3.2.2 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membrana (PSM) são uma alternativa à desnitrificação biológica do nitrato. A ED, por exemplo, que pode ser utilizada para tratar efluentes contendo nitrato, consiste em um PSM em que íons são transportados através de membranas íon-seletivas de uma solução para outra, devido à influência de um campo elétrico [37-39]. O sistema de membranas íon-seletivas aniônicas e catiônicas, por meio do uso da diferença de potencial ou corrente, faz com que os ânions passem pela membrana aniônica e os cátions, pela catiônica (Figura 3). Esse transporte gera dois outros tipos de soluções, uma concentrada de íons (o concentrado) e outra com o tratado (chamado de diluído) [40, 41].

Figura 3. Disposição de membranas no processo de eletrodialise.



Fonte: o autor.

Diversos estudos foram realizados para testar a eficiência deste método de separação na remoção de compostos nitrogenados em efluentes ou água contaminada [42-45]. Banasiak et al. [40] estudaram a utilização da ED para tratamento de água proveniente de uma região Australiana. A água contaminada possuía diferentes íons, sendo  $31 \text{ mg L}^{-1}$  a concentração inicial de nitrato. Após 100 minutos de eletrodialise, aplicando-se um potencial da célula de 12 V, praticamente todo nitrato foi removido da água contaminada. Logo, os resultados apontaram que com a ED é possível que se alcance níveis de potabilidade da água no que diz respeito a concentração de nitrato.

Sahli et al. [46], ao remover nitrato de águas salobras por eletrodialise, perceberam que os padrões requeridos foram atingidos, pois em uma taxa de desmineralização de 50% foi obtida uma concentração de  $46 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato, sendo que a norma *World Health Organization* (WHO) recomenda uma concentração máxima de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Todavia, o autor salienta que a principal desvantagem da tecnologia é o destino do concentrado de nitrato oriundo do processo de ED. Há, também, estudos que apontam a utilização de osmose reversa para o tratamento de água contaminada [47-50].

Desde 2007, a companhia Águas de Valência, na Espanha, opera uma planta de ED em Gandia para produção de água potável a partir de águas subterrâneas contaminadas com nitratos. O processo produz água potável com concentração de nitrato menor que  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e



atinge 90% de recuperação da água [51]. Entretanto, 10% de solução concentrada é produzida, o que representa um problema a ser resolvido.

Referente à utilização de osmose reversa para o tratamento de água contaminada que contenha o íon nitrato em sua composição, pode-se destacar os trabalhos realizados por Bohdziewicz [52] e Schoeman [53]. O primeiro obteve uma remoção média de nitrato em torno de 70%, ao passo que o segundo autor removeu 98% do nitrato presente em sua água de alimentação. Em ambos os estudos são apresentados a geração do concentrado proveniente da OR.

Então, a solução concentrada oriunda dos processos de eletrodialise e osmose reversa, caso não seja reutilizada, consiste em uma nova solução que necessita ser tratada. Um modo para descontaminar essa água concentrada de íons pode ser a redução eletrolítica, a qual representa uma alternativa promissora de tratamento, devido aos seus custos aceitáveis e à possibilidade de ter como produto final o  $N_{2(g)}$  [54, 55], fato benéfico ao meio ambiente.

### **3.2.3 Método de redução eletroquímica**

O tratamento eletroquímico consiste em utilizar células eletrolíticas com no mínimo dois eletrodos. Os eletrodos permitem a circulação de corrente através de um circuito elétrico, sendo que a superfície do eletrodo proporciona uma troca de elétrons das espécies eletroativas em solução. Essas espécies são aquelas que se envolvem em reações redox por transferência de cargas na superfície do eletrodo. O ânodo consiste no eletrodo em que ocorrem as reações de oxidação, enquanto que no cátodo tem-se as reações de redução [56, 57]. Diversos autores estudaram a redução eletroquímica para remoção de nitrato [5, 58-63]. A maior desvantagem da utilização deste tipo de tratamento é a possibilidade de formação de nitrito e amônia, que são tóxicos [64]. Já dentre as vantagens do uso deste meio de tratamento para a redução de nitrato pode-se destacar, por exemplo, a não adição de coagulantes e floculantes, a não formação de lodo e, se não houver bactérias no processo, a ausência de necessidade de uma desinfecção da água tratada [27, 31]. Em processos eletroquímicos, o material do eletrodo é um item que necessita ser avaliado. Diversos eletrodos podem ser utilizados com o intuito de converter o nitrato nos demais compostos nitrogenados, porém, de acordo com Reyter, Bélanger e Roué [55], o cobre é um bom promotor de reação de eletrorredução [65]. O cobre tem boas propriedades de condutividade e alta atividade eletrocatalítica para diferentes reações eletroquímicas [66]. A exposição ao cobre apresenta atividade eletrocatalítica comparável a

materiais como o níquel, a platina e o grafite e pesquisadores têm investigado o uso do cobre a fim de melhorar tanto a atividade quanto a seletividade para compostos nitrogenados [67].

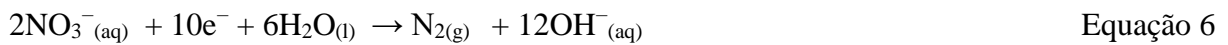
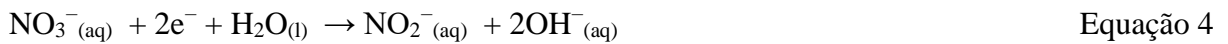
Prasad, Priya e Palanivelu [68] afirmam que o método eletrolítico apresentou potencial para a remoção de nitrato, visto que, com esse tipo de tratamento, foi possível obter até 70% de remoção do íon com efluente em concentrações de  $190 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando eletrodo de cobre, aplicando uma corrente de  $40 \text{ mA}$  ( $0,89 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e fixando o pH em 8, durante seis horas.

Paidar, Rousar e Bouzek [69], ao estudarem a redução de nitrato com eletrodo de cobre e com a corrente variando de  $2,8$  a  $7,6 \text{ mA cm}^{-2}$ , concluíram que a melhor densidade de corrente obtida foi  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$ . Li et al. [70], por sua vez, estudaram o método eletroquímico para o tratamento de nitrato em águas contaminadas usando ferro como cátodo e  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Pt}$  como ânodo, em uma célula de um compartimento. Os autores mostraram que, com e sem cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), o nitrato decresceu de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para  $7,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $12,9 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Dash e Chaudhari [71] estudaram a desnitrificação eletroquímica de soluções simulando água subterrânea e utilizando alumínio, grafite, ferro e titânio como eletrodos. Enquanto que com alumínio, ferro e titânio obteve-se uma redução de nitrato na faixa de 70 a 97%, a redução de nitrato com grafite foi somente de 8%. Os principais produtos formados foram amônio e gás nitrogênio, com os eletrodos de ferro e alumínio.

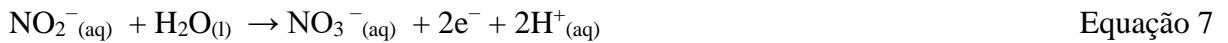
Li e colaboradores [5] utilizaram a redução eletroquímica, em uma célula não dividida, para a redução de nitrato com um eletrodo de cobre/zinco no cátodo e com diferentes eletrodos no ânodo, tendo atingido uma redução de nitrato de  $100 \text{ N-mg L}^{-1}$  a  $43 \text{ N-mg L}^{-1}$  em 180 minutos de reação e aplicando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ . Reyter, Bélanger e Roué [6] obtiveram resultados significantes na remoção de nitrato por eletrólise com  $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$  no cátodo e ânodo do tipo ânodo dimensionalmente estável (DSA). Logo, outro eletrodo estudado como promissor para a redução do íon nitrato é o constituído de níquel (Ni). Reyter et al. [6] estudaram a remoção de nitrato em uma célula de dois compartimentos usando eletrodos de níquel e  $\text{Cu:Ni}$  (70:30% em peso) e mostraram que durante 24 horas, com a aplicação do potencial de  $-1,1 \text{ V}$  no cátodo, a concentração de nitrato foi reduzida de  $140 \text{ N-mg L}^{-1}$  para  $40 \text{ N-mg L}^{-1}$  e apenas amônia foi formada como produto final. Ding et al. [72] utilizaram um eletrodo com  $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$  e mostraram que com 2 horas de eletrólise, em uma célula dividida, aplicando um potencial constante de  $-1,8 \text{ V}$  com  $2 \text{ mM}$  de  $\text{NaNO}_3$ , a eficiência de remoção de nitrato foi de 58%, sendo amônio (30%) e nitrito detectado na solução tratada.

Um aspecto a ser observado quando se realiza redução eletrolítica em célula de um compartimento é a possibilidade de que o produto que está sendo reduzido no ciclo catódico seja novamente oxidado no ciclo anódico. As reações em cada ciclo são mostradas por meio das Equações 4, 5, 6, 7 e 8 [64]:

Ciclo catódico:

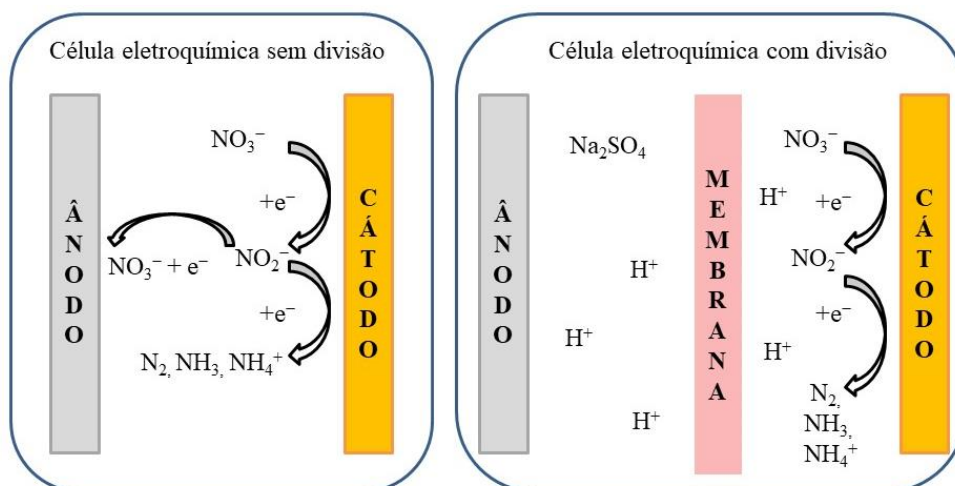


Ciclo anódico:



Uma forma de evitar que ocorra a oxidação dos produtos gerados é o uso de uma membrana catiônica em célula eletrolítica de dois compartimentos [60, 73]. A Figura 4 mostra o esquema com célula eletrolítica dividida e não dividida.

Figura 4. Esquema de célula eletrolítica de um compartimento e dois compartimentos.



Fonte: adaptado de Ding e colaboradores [72].

Nota-se que a membrana catiônica, a qual é seletiva a cátion, evita que o nitrito e amônio, que possivelmente possam ser formados no compartimento catódico, sejam novamente reoxidados a nitrato no compartimento anódico. Por se estar utilizando uma membrana catiônica, por diferença de concentração, o íon amônio poderia migrar pela membrana, porém por meio de testes realizados nota-se que este transporte não ocorre.

Ding e colaboradores [72] mostraram em seus estudos que a redução de nitrato é maior em uma célula de dois compartimentos do que em uma não compartimentada. Kim et al. [60] aplicaram o processo eletrolítico com célula dividida por uma membrana íon-seletiva. Os autores constataram que, utilizando eletrodo de cobre no cátodo, houve uma redução de 30% de nitrato. Esses autores [60] também estudaram o efeito que a densidade de corrente tem sobre a redução do nitrato e constaram que quanto maior a densidade de corrente, menor é a concentração do íon presente na solução. Com base nos estudos citados, nota-se um potencial dos processos de eletrorredução para a redução do íon nitrato.

O Quadro 1 apresenta as características e redução de nitrato obtido em alguns testes eletroquímicos utilizados em que, com exceção do trabalho de Reyter e colaboradores [6], se pode perceber que as concentrações iniciais de nitrato são relativamente baixas, pois as mesmas simulam água superficial contaminada.

Quadro 1. Resumo de alguns estudos de eletrorredução.

<b>Nitrato</b>	<b>Eletrodo</b>	<b>Melhores condições</b>	<b>Redução de nitrato obtida</b>	<b>Ref.</b>
30 N-mg L <sup>-1</sup>	Uso de Fe zero valente	4 g de Fe, pH 2,5, 24 h	Aprox. 100%	[74]
620 mg L <sup>-1</sup>	Cu (99,5%), Ni (99,5%), Cu:Ni (70:30 Wt%), Cu:Ni (90:10 Wt%) e dif. ânodos	Cu:Ni (70:30%), 7,5 mA cm <sup>-2</sup> , 180 min	92%	[6]
111,6 mg L <sup>-1</sup>	Sn ou placa de bismuto com Pt	Sn, 450 mA cm <sup>-2</sup> , 1,16 M de NaOH, 360 min	Aprox. 100%	[75]
100 mg L <sup>-1</sup>	Cu-Zn e ânodo Ti/IrO <sub>2</sub> Pt	pH 6,5, 40 mA cm <sup>-2</sup> , 0,50 mg L <sup>-1</sup> de NaCl e 300 min	90,3%	[76]
100 mg L <sup>-1</sup> de NaNO <sub>3</sub>	Fe como cátodo e Ti/IrO <sub>2</sub> como ânodo	3<pH<11 sem controle de pH	80%	[70]
100 mg L <sup>-1</sup> de NaNO <sub>3</sub>	Fe, Cu, Ti no cátodo e Ti/IrO <sub>2</sub> -Pt no ânodo	Fe, sem controle de pH e com 0,5 g.L <sup>-1</sup> de NaCl	93%	[77]
3mM NaNO <sub>3</sub>	Ti/PdO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , aço/Pd-CuTi/PdO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cu como cátodo e Ti/Pt-Ir como ânodo	Célula dividida, potencial do cátodo constante, 6h	80%	[9]

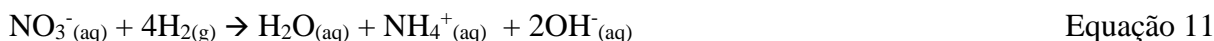
Fonte: Adaptado Duca e Koper [31], Pulkka e colaboradores [79] e Barbosa e colaboradores [80].

Ainda, pode-se notar a utilização de altas densidades de corrente, o que pode vir a proporcionar uma maior redução de nitrato, mas, ao mesmo tempo, pode acarretar em um maior gasto energético.

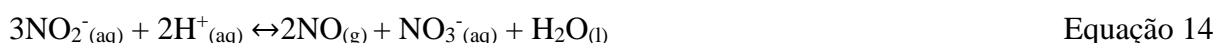
No processo eletrolítico, partindo-se do íon nitrato, o mesmo pode ser convertido a nitrito, nitrogênio e demais subprodutos. O nitrito comporta-se como um produto intermediário no processo de redução eletroquímica de nitrato, pois o seu estado de oxidação intermediário permite que o mesmo seja oxidado ou reduzido, conforme as Equações 9 e 10 [73].



Através da redução do nitrato ou do nitrito, espécies de amônia/amônio podem ser formadas (Equações 11 e 12) [80].



Outros compostos que podem ser formados são apresentados a seguir nas Equações 13, 14, 15, 16, 17 e 18 [77, 81]:



Os estados de oxidação de alguns compostos nitrogenados são:  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  (+5),  $\text{NO}_2 (\text{g})$  (+4),  $\text{NO} (\text{g})$  (+2),  $\text{N}_2\text{O} (\text{g})$  (+1),  $\text{N}_2 (\text{g})$  (0) e  $\text{NH}_3 (\text{g})$  (-3). As condições para que as reações

ocorram podem ser verificadas por meio do Diagrama de Pourbaix [82], levando-se em consideração o pH da solução a ser tratada e o potencial do eletrodo.

### 3.2.4 Método de redução catalítica

Outro método de tratamento que pode ser utilizado com a finalidade de diminuir a contaminação por compostos nitrogenados é a redução catalítica, em que o  $\text{NO}_3^-$  é reduzido a nitrogênio por meio do uso de hidrogênio ou outros agentes redutores na presença de catalisadores.

A redução catalítica de nitratos/nitritos em água tem recebido considerável atenção, pois é capaz de proporcionar resultados satisfatórios no que diz respeito à redução desses íons. A tecnologia de remoção de nitrato em água baseada na hidrogenação catalítica do nitrato foi descrita, em 1989, por Vorlop. Chinthaginjala e Lefferts [83] citam que o método catalítico por meio da hidrogenação da solução é promissor e não apresenta as desvantagens dos tratamentos convencionais, como a produção de lodo, por exemplo. Um dos modos de tratamento dos compostos nitrogenados por catálise consiste na utilização de sistemas bimetálicos [84], como paládio-cobre e paládio-índio, em suporte de alumina [85].

Catalisadores monometálicos também podem ser aplicados como meio de redução de nitrato, porém a taxa de reação, a atividade e a seletividade em relação aos produtos finais são baixas em catalisadores monometálicos, visto que Pd ou Pt estão inativos para redução de nitrato quando suportados em meios não redutíveis, como óxido de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbono ativo (AC), óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) ou zeólitas [86]. A falta de atividade do catalisador deve-se a ausência de um metal promotor, o qual desempenhe uma atividade no mecanismo redox responsável pela redução do íon nitrato. Porém, quando os monometálicos são depositados em suportes redutíveis como dióxido de estanho  $\text{SnO}_2$  [87], [88], óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) [89, 90] e base de ferro [89] tem-se uma ativação para a redução dos íons em solução.

Além da utilização de alumina como suporte, há diversos outros materiais que podem ser empregados, a citar  $\text{TiO}_2$  [91, 92],  $\text{SiO}_2$  [93, 94] e fibras de carbono [95], mas os suportes de alumina são os mais comumente utilizados nos sistemas bimetálicos [93, 94, 96-98], devido ao seu custo e estabilidade térmica, bem como mecânica. Gašparovicová et al. [99] realizaram a redução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato com catalisador de Pd:Cu (wt% 3,9:0,98) e obtiveram uma redução de nitrato de 95%, utilizando  $\text{H}_2$  como agente redutor, sendo que a seletividade para

nitrogênio foi de 78,5%. Da mesma forma Maia et al. [100] realizaram a redução química de nitrato com Pd:Cu, também suportado em alumina, na proporção de 2,4:0,86 sendo a concentração inicial de nitrato  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , obtendo uma conversão de 100% do nitrato e atingindo uma seletividade de 87% a compostos gasosos.

Outro suporte que pode ser utilizado para a impregnação de paládio com a finalidade de emprego em sistemas catalíticos são as fibras de carbono [95, 101-103]. Essas fibras, também denominadas como *Activated Carbon Fibers* (ACF), possuem uma grande área superficial, além de possuírem flexibilidade mecânica [101] e, ainda, em questões operacionais, são mais facilmente manuseadas do que catalisadores estruturados em alumina na forma de pó, por exemplo.

Bosko e colaboradores [101] estudaram a redução do íon nitrito em água por meio da utilização de ACF. Os testes foram realizados mantendo-se o pH controlado. Fez-se uso de hidrogênio, através de um tubo na solução (120 mL), sendo utilizados 300 mg de catalisador e uma concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N-Nitrito. Pôde-se observar que, com o melhor catalisador sintetizado, os nitritos foram totalmente consumidos em apenas 40 min de reação. No entanto variando-se a carga metálica do metal nas fibras, diferentes tempos de reações foram necessários. Portanto, nota-se ser importante a identificação da carga metálica ideal que pode ser requerida quando busca-se reduzir quimicamente nitratos e nitritos.

Zoppas et al. [95] estudaram a influência de catalisadores Pd e In impregnados em fibras de carbono para a redução catalítica de nitrato em água. Os resultados obtidos demonstraram que para os catalisadores com 1,8%Pd e 0,18%In foi atingida uma conversão total de nitrato, sendo que quando utilizado 1,5 mM de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  obteve-se uma seletividade de 84% para nitrogênio. Nota-se que esse tipo de suporte pode ser uma alternativa para aumentar a seletividade a nitrogênio em reduções catalíticas de uma forma operacional mais simplificada do que com o suporte de alumina. A tabela 1 apresenta uma comparação da utilização de fibras de carbono e óxido de alumina como suportes na redução química de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato.

Tabela 1. Efeito de diferentes suportes na redução química de nitrato.

Pd 5,0% em peso, Cu 0,6% em peso, 200 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, 39 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, H<sub>2(g)</sub> (1 atm), 1 g de catalisador e 6 h de reação.

Catalisador	pH Inicial	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Conversão (%)	Seletividade (%)			
				N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
Pd-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	100	45,7	56,9	30,5	4,7	7,9
Pd-Cu/AC	5,4	1155	97,1	78,3	0,3	21,4	ND
Pd-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	100	56,9	45,4	ND	54,6	ND
Pd-Cu/AC	2,3	1155	99,9	86,8	0,1	13,1	ND

Fonte: Adaptado de Yoshinaga e colaboradores [12].

Pode-se perceber, por meio da Tabela 1, que o uso de fibras de carbono é uma alternativa para aumentar a seletividade para gás nitrogênio na redução química de nitrato, podendo o aumento na conversão de nitrato e seletividade a nitrogênio estar associado à área superficial da fibra, a qual é maior que a do óxido de alumínio, por exemplo.

Vorlop e Tacke [104] relataram que um catalisador bimetálico pode reduzir o nitrato a nitrito e que este, posteriormente, pode ser convertido em amônia, amônio ou gás nitrogênio. As Equações 19, 20 e 21 apresentam o esquema reacional das reações com paládio-cobre e somente com cobre [105]:

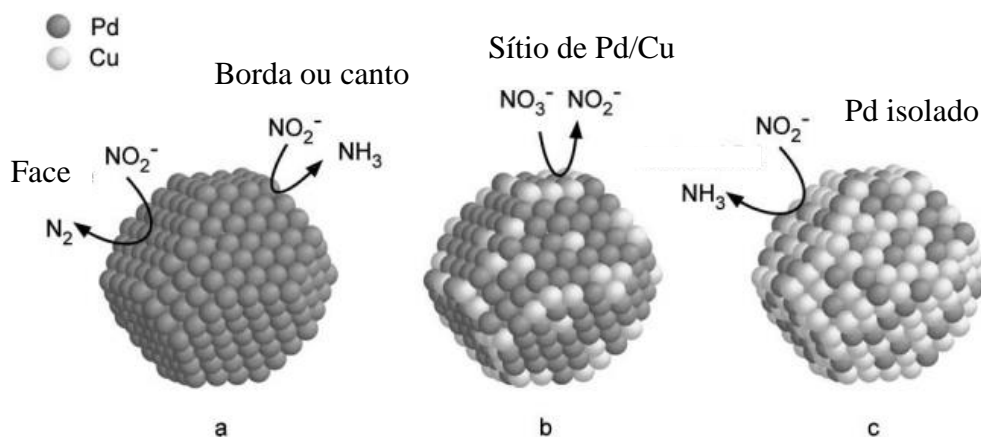


Devard, Ulla e Marchesini [106] obtiveram um catalisador estruturado com paládio e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monólito de cordialita, que é ativo à redução de nitritos e possui a vantagem de gerar pequenas quantidades de amônio, o que acarreta uma maior seletividade ao gás nitrogênio.

Yoshinaga e colaboradores [12] estudaram a hidrogenação de nitrato em água para nitrogênio por meio de paládio-cobre em suporte de carvão ativado. Os autores propuseram um modelo (Figura 5) de como as partículas dos metais podem influenciar na conversão para gás nitrogênio. A seletividade na hidrogenação de nitrato pode ser governada pela etapa de hidrogenação do nitrito. Se o paládio possui uma alta seletividade para a hidrogenação de nitrato, os efeitos do tamanho da partícula do catalisador devem ser considerados.



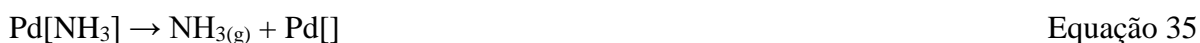
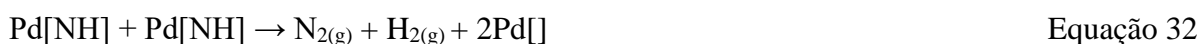
Figura 5. Modelo proposto de Pd e Pd/Cu partículas: (a) 5 wt % Pd, (b) 5 wt% Pd-0,6 wt% Cu, (c) 5 Wt% Pd-3 wt% Cu



Fonte: Yoshinaga e colaboradores [12].

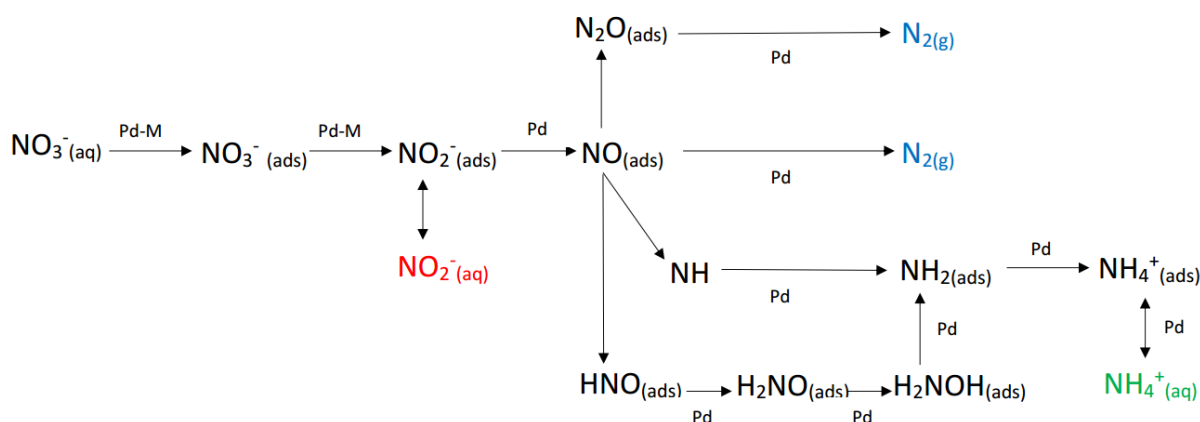
Ilinitch et al. [107], por sua vez, analisaram a redução catalítica de nitrato e nitrito por hidrogênio e investigaram o mecanismo de reação que ocorre quando utilizado Pd e Pd-Cu como catalisador. De acordo com o autor, dentre os itens importantes a serem destacados estão os centros ativos do cobre e a atividade catalítica do cobre para a redução de nitrito, que é baixa. Então, pode-se assumir que as reduções de nitrito ocorrem devido ao paládio, conforme evidencia as equações de 22 a 37. Os colchetes [ ] representam os centros de superfície ativa. De acordo com Fan et al. [108] o mecanismo, e a consequente eficiência da redução catalítica com suportes bimetálicos, estão relacionados aos sítios ativos na superfície do catalisador.





De acordo com as reações descritas, a redução ocorre quando o íon nitrato e o íon hidrogênio são adsorvidos na superfície do catalisador bimetálico. Em um primeiro momento são requeridos sítios ativos no catalisador bimetálico, com a finalidade de iniciar a redução do nitrato a nitrito. Essa redução ocorre devido a um processo redox em que o metal promotor é oxidado. O papel do metal nobre paládio, por exemplo, é proporcionar a ativação do hidrogênio, permitindo a redução do segundo metal [109, 110]. Em um segundo momento, o íon nitrito, o qual é identificado como um intermediário das reações, é reduzido na superfície do metal nobre a  $\text{NO}_{(ads)}$ . A geração de amônia, amônio e nitrogênio dependem do caminho que se dará a redução do nitrito. Wärna et al. [111] destacam que a geração de amônia ocorre devido à gradual adição de hidrogênio ao  $\text{NO}$  adsorvido, sendo formado os intermediários:  $\text{NH}_{(ads)}$ ,  $\text{NH}_{2(ads)}$  e  $\text{NH}_{3(ads)}$  (Figura 6).

Figura 6. Esquema da redução electrocatalítica de nitrato e formação dos produtos nitrogenados.



Fonte: Adaptado de Martínez e colaboradores [78].

De Vooy et al. [112] estudaram a redução electrocatalítica de nitrato em eletrodos de paládio e cobre. De acordo com os autores diferentes mecanismos podem ocorrer em soluções ácidas e básicas. Para o modelo proposto em eletrólitos ácidos, na primeira etapa o nitrato adsorve na superfície do eletrodo, podendo ser bloqueado na presença de sulfato. Então, o nitrato é reduzido a nitrito nos sítios ativos do cobre. Após o nitrito é removido dos sítios do cobre até a solução, então pode ser adsorvido nos sítios do cobre, paládio ou permanecer presente na solução. Por fim, nos sítios do paládio o nitrito é reduzido a amônio ou nitrogênio. Quando as reações ocorrem em meio alcalino o mecanismo de redução dos íons nitrogenados nos metais cobre e paládio deve ser similar ao ocorrido em meio ácido, porém os autores destacam que não é possível assegurar que os mecanismos são iguais em ambos os casos.

### 3.2.5 Método de redução electrocatalítica

A redução eletrolítica com a utilização de catalisadores [80, 81] é um meio de tratamento que pode ser empregado para a redução do  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  em água contaminada. O desempenho da redução electrocatalítica de nitratos é dependente dos materiais constituintes dos eletrodos, a presença ou não de um eletrólito de suporte, do potencial aplicado, da corrente utilizada e do pH do meio. O principal desafio na utilização deste processo de tratamento consiste em encontrar as condições de operação adequadas para que se obtenha a formação, principalmente,

de  $N_{2(g)}$  como produto final, em vez de nitrito e amônio. Na redução eletroquímica do nitrato, geralmente, a eletrocinética é lenta devido à alta energia do mais baixo orbital molecular  $\pi$  não ocupado do íon nitrato, o qual faz com que a injeção de carga para estes orbitais seja desfavorável. Porém, devido a similaridade em níveis de energia dos orbitais “d” de alguns metais, sendo o metal cobre um exemplo, e o orbital molecular  $\pi$  não ocupado do nitrato, esses metais adquirem a capacidade para promover a redução eletroquímica do  $NO_3^-(aq)$ . Logo, alguns metais transferem elétrons mais facilmente ao nitrato adsorvido, tornando-os aplicáveis para reações que envolvam redução deste íon [115-118].

A redução eletroquímica de  $NO_3^-(aq)$  requer uma adsorção inicial entre a superfície do cátodo e os íons em solução. Logo, a transferência de massa constitui um parâmetro importante na redução do íon em questão, pois pode vir a ser um limitante para que ocorra a reação. Nesse sentido, a concentração do íon nitrato em solução é um parâmetro relevante, pois define a difusão média da solução através da superfície [114, 117, 119-121].

Zhang e et al. [122] estudaram a redução eletrocatalítica de nitrato ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) com Pd-Cu/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  no compartimento catódico e foi obtida uma redução de nitrato de 100% aplicando-se uma densidade de corrente de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , tendo-se uma seletividade nula para o íon nitrito. Wang e et al. [7] realizaram testes eletrocatalíticos para a redução de nitrato usando pratos de carbono como ânodo e paládio/estanho modificado com carvão ativado, na proporção de 4:1 em peso. A célula utilizada foi dividida utilizando a membrana Nafion 117, e o modo de operação foi corrente constante com pH controlado. Em quatro horas de experimento, 96,6% ( $0,4 \text{ mM NO}_3^-$ ) de nitrato foi removido, e os maiores produtos obtidos foram amônio e nitrogênio, porém o nitrogênio não foi diretamente detectado. Cheng, Scott e Christensen [123] também estudaram a remoção de nitrato em uma célula dividida pela membrana Nafion 117 e com corrente constante usando PdRh<sub>1,5</sub> em titânio como cátodo. Os autores apontam que 100% de nitrato foi reduzido em 150 horas, sendo formado amônia e nitrogênio como produto final – neste caso, o nitrogênio também não foi diretamente detectado. Machida e colaboradores [124] usaram diferentes eletrodos no cátodo (Pt, Pd, Cu, Pd-Cu e Pd-Ni) para remover nitrato de uma solução com  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ). O pH da célula foi mantido constante por meio de bolhas de gás carbônico ( $CO_2$ ) e o modo de operação foi o galvanostático (100 mA). A célula foi dividida pela mesma membrana supracitada (modificada) e os autores concluíram que o gás nitrogênio foi o maior produto formado e que 100% do nitrato foi reduzido. Lan et al. [125] introduziram partículas de Pd-Sn/AC em uma célula de dois compartimentos com

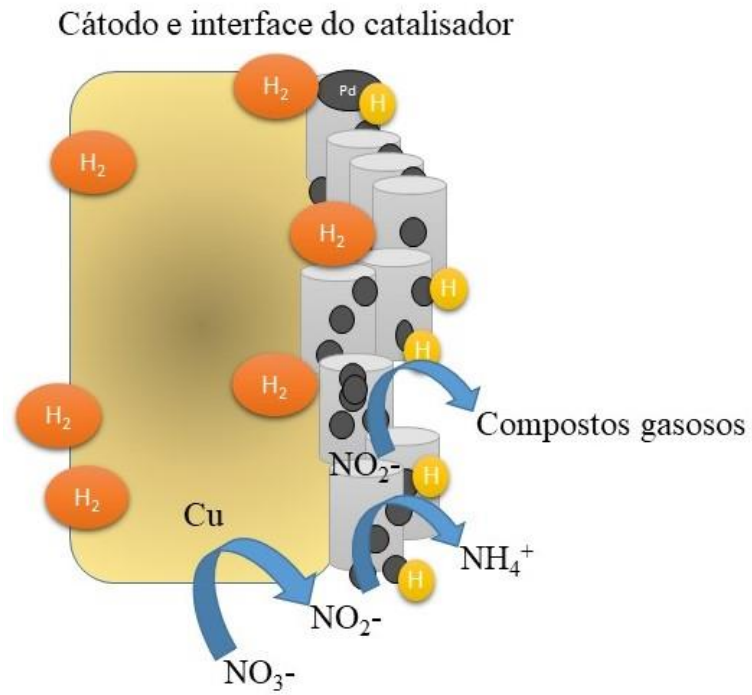
eletrodos DAS. E 90% dos nitratos foram convertidos em nitrogênio gasoso quando a concentração inicial de nitrato foi de 24,6 mg L<sup>-1</sup>.

A Figura 7 apresenta um esquema sobre a interação de Cu e Pd com o íon nitrato e os produtos formados. O eletrodo Cu atua para reduzir o nitrato ao íon nitrito e o catalisador Pd reduz o nitrito para amônio e compostos gasosos, principalmente gás nitrogênio. De acordo com Shin et al. [126] a seletividade para N<sub>2(g)</sub> depende da redução de nitrito na superfície do Pd. O H<sub>2(g)</sub> gerado na superfície do eletrodo de cobre difunde para a superfície do catalisador de Pd, onde o metal é capaz de dissociar o hidrogênio em dois átomos adsorvidos causando a redução do NO<sub>3<sup>-</sup>(aq)</sub> ao NO<sub>2<sup>-</sup>(aq)</sub> e do NO<sub>2<sup>-</sup>(aq)</sub> a NH<sub>4<sup>+</sup>(aq)</sub> ou N<sub>2(g)</sub>, dependendo das condições reacionais [127].

Portanto, nota-se que a utilização de processos eletrocatalíticos consiste em uma alternativa para a redução do íon nitrato de efluentes e águas contaminadas, visto que pode vir a aumentar a seletividade para amônio e compostos gasosos, diminuindo a seletividade para o íon nitrito. Importante destacar que em pesquisas com catalisadores objetivando a redução do íon nitrato, normalmente, é usado hidrogênio gasoso como agente redutor [95, 97, 127]. Neste trabalho, para evitar a injeção de gás hidrogênio no processo de redução, busca-se utilizar o H<sub>2(g)</sub> gerado no processo de hidrólise da água.

Quanto à utilização dos suportes para os catalisadores, além de usar a forma clássica (em pó), serão testados suportes na forma de *pellets* e fibras de carbono ativado, objetivando uma maior facilidade operacional se comparado com a utilização de catalisador na forma de pó. Os processos eletrocatalíticos são comumente conduzidos de duas maneiras, usando o catalisador suportado disperso na solução de nitrato [122], ou adicionando o catalisador ao eletrodo [129-131]. Se o catalisador é utilizado disperso em solução, principalmente na forma de pó, é necessário um passo de separação adicional. Então, neste trabalho será avaliado o emprego de eletrocatalise com catalisadores que sejam fáceis de manusear e apresentem eficiência nos processos de redução.

Figura 7. Esquema da reação ocorrida na superfície do eletrodo de cobre e do catalisador.  
Paládio.



Fonte: Adaptado de Zhao et al. [11] e Yoshinaga et al. [12]).

#### 4 PARTE EXPERIMENTAL

Na Figura 8 é apresentado um esquema da metodologia empregada para a realização deste trabalho.

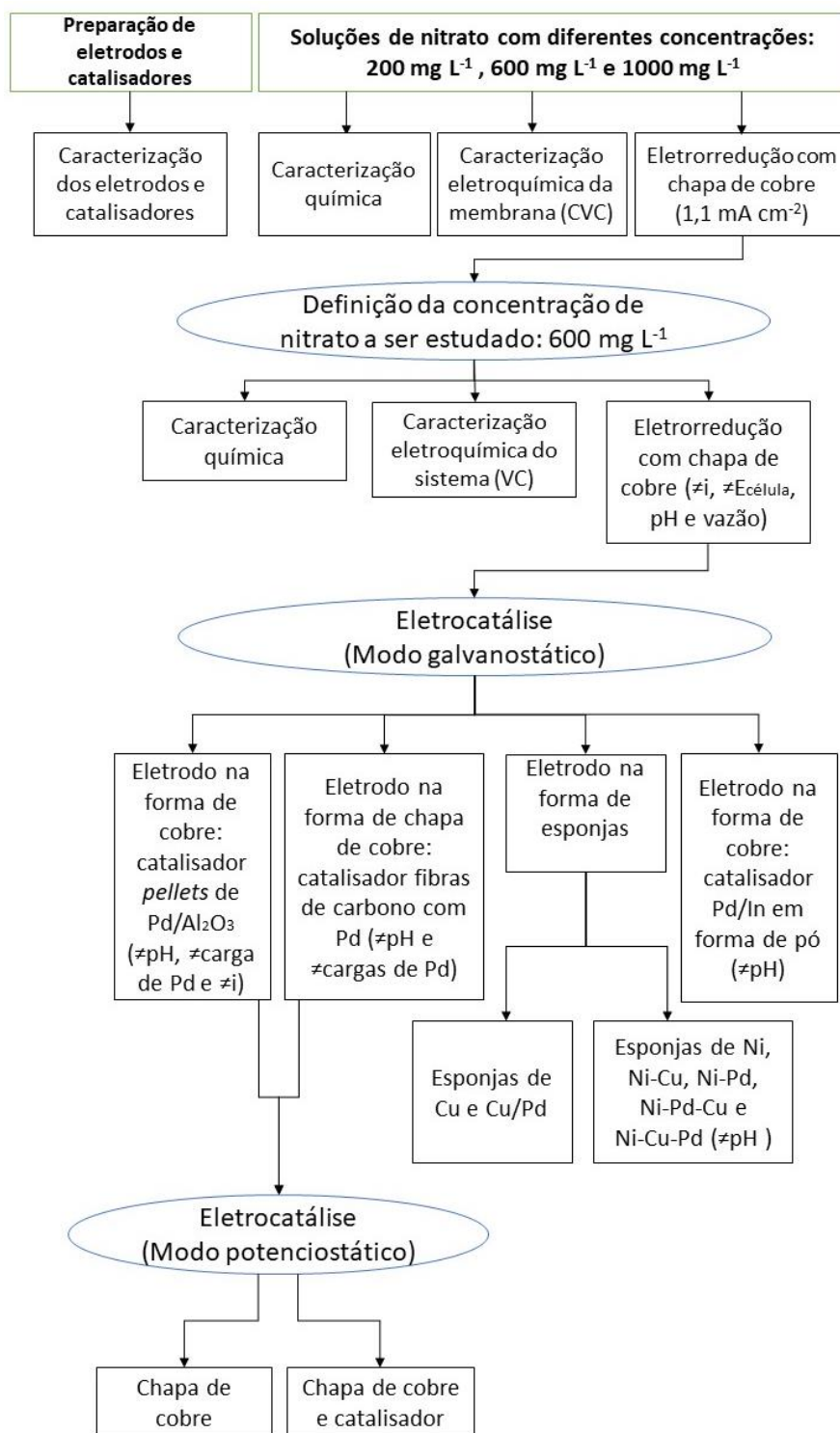


Figura 8. Esquema da metodologia seguida para a realização da parte experimental.

#### 4.1 SOLUÇÕES DE TRABALHOS NAS CÉLULAS ELETROLÍTICAS

Foram preparadas, com nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), soluções com diferentes concentrações de nitrato. As soluções foram baseadas nas concentrações de  $\text{NO}_3^-$ (aq) encontradas em concentrados provenientes do tratamento de eletrodialise [44, 132, 133]. As concentrações do íon nitrato utilizadas foram  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $600 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), em diferentes concentrações, também foi utilizado nos experimentos (Tabela 2). Fez-se o uso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para manter a condutividade do sistema e proporcionar as reações de redução eletrolíticas na célula.

Tabela 2. Concentrações das soluções de trabalho no cátodo e no ânodo.

<b>Compartimento catódico</b>	<b>Compartimento anódico</b>
Concentração de nitrato	Concentração de sulfato de sódio
$200 \text{ mg L}^{-1}$ (45 N-mg $\text{L}^{-1}$ de $\text{NO}_3^-$ (aq))	$700 \text{ mg L}^{-1}$
$600 \text{ mg L}^{-1}$ (135,5 N-mg $\text{L}^{-1}$ de $\text{NO}_3^-$ (aq))	$1400 \text{ mg L}^{-1}$
$1000 \text{ mg L}^{-1}$ (225,8 N-mg $\text{L}^{-1}$ de $\text{NO}_3^-$ (aq))	$2000 \text{ mg L}^{-1}$

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As concentrações de nitrato, nitrito e amônio/amônia foram obtidas por meio de cromatografia iônica (DIONEX ICS 3000 Cromatógrafo com IonPac CS12A e AS22, colunas para cátions e ânions, respectivamente). A reprodutibilidade do método de análise foi avaliada através de uma amostra padrão contendo  $589 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato, com um intervalo de confiança de 95% e um desvio padrão de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . A redução de nitrato total X(%) foi calculada através da quantidade de nitrato consumido dividido pela concentração inicial de nitrato. A seletividade para nitrito ( $S_{\text{NO}_2^-}$ ,%) e amônio ( $S_{\text{NH}_4^+}$ ,%) foi calculada por meio da divisão das respectivas quantidades produzidas pela concentração inicial de nitrato, subtraindo-se a quantidade inicial do íon em questão. A seletividade para compostos gasosos ( $S_{\text{CG}}$ ,%) foi obtida através da subtração da formação de nitritos e amônio, considerando que as outras espécies formadas são os compostos gasosos. Foram utilizadas as Equações 38, 39, 40 e 41:

$$X_{\text{NO}_3^-} (\%) = [1 - (C_t/C_o)] \times 100$$

Equação 38



$$S_{\text{NO}_2^-} (\%) = [C_{\text{NO}_2^-} / (C_0 - C_t)] \times 100 \quad \text{Equação 39}$$

$$S_{\text{NH}_4^+} (\%) = [C_{\text{NH}_4^+} / (C_0 - C_t)] \times 100 \quad \text{Equação 40}$$

$$S_{\text{CG}} = (100 - S_{\text{NO}_2^-} - S_{\text{NH}_4^+}) \quad \text{Equação 41}$$

onde  $C_0$  é N-mg L<sup>-1</sup> de nitratos no início da reação de redução e  $C_t$  é N-mg L<sup>-1</sup> de nitrato no tempo  $t$ .

O cálculo da concentração de compostos gasosos foi realizado por meio de um balanço de massa, sendo subtraído da concentração inicial de nitrato o que restou deste íon em solução mais a formação de nitrito e amônio, sendo considerado que os demais produtos formados são os compostos gasosos. Alguns resultados são apresentados em função da quantidade de nitrogênio presente em solução, ou seja, em N-mg L<sup>-1</sup>.

$$C_{\text{Compostos gasosos}} (\%) = [(C_{\text{Nitrato}}^0) - ((C_{\text{Nitrito}}) + (C_{\text{Amônio}}))] \times 100 \quad \text{Equação 42}$$

### 4.3 CÉLULAS ELETROLÍTICAS A E B

Duas células eletrolíticas de dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica (HDX 100) fornecida pela Hidrodex, foram usadas para efetuar os ensaios. A membrana catiônica foi usada, pois evita que o nitrato, o qual foi reduzido no cátodo, seja reoxidado no ânodo. A área da membrana catiônica foi de 16 cm<sup>2</sup>. Ambos os compartimentos são conectados a uma bomba centrífuga que proporciona uma vazão contínua das soluções no sistema.

No Quadro 2 é apresentado as características da membrana HDX 100 (Hidrodex) utilizadas em todos os experimentos realizados:

Quadro 2. Características da membrana catiônica HDX 100.

Parâmetro	Unidade	HDX 100
Resistência elétrica 0,1 N NaCl	$\Omega\text{cm}^2$	$\leq 20$
Contenção de água	%	35-50
Grau de expansão	%	$\leq 2$
Resistência à ruptura	MPa	$\geq 0,6$
Capacidade de troca iônica	Mol/kg (seca)	$\geq 2$

Fonte: Adaptado de Bittencourt e colaboradores [134].

A célula denominada A foi utilizada para avaliar, na redução de nitrato, os parâmetros concentração inicial de nitrato, pH, vazão, modo de operação com corrente e potencial da célula constante. Nesta configuração de célula o eletrodo utilizado foi somente o de cobre. A configuração de célula denominada B foi usada para testar a influência de diferentes densidades de correntes, pH, uso do catalisador Pd/In (na forma de pó), Pd (na forma de *pellets*) e fibras de carbono impregnadas com Pd. Ainda, foram realizados experimentos no modo potencioestático com eletrodo de cobre na forma de placa e, por fim, nesta configuração de célula foram utilizados eletrodos confeccionados por deposição química em esponjas de níquel ou cobre. Todos os ensaios realizados nessas configurações de célula foram em temperatura ambiente.

Como está se utilizando uma membrana catiônica, quando formado o íon amônio, o mesmo pode ser transportado por difusão através da membrana devido à diferença de concentração. Logo, nos ensaios realizados na célula A, foram feitas análises no ânodo para verificar a presença deste íon no compartimento e em nenhuma das amostras analisadas foi encontrado amônio.

#### 4.3.1 Configuração da célula eletrolítica A

Quando utilizada a célula eletrolítica denominada A (Figuras 9, 10 e 11), usou-se dois arranjos experimentais, um sem e outro com lavador de gases. O volume de solução em cada compartimento da célula foi de 500 mL.

Optou-se por realizar alguns testes com um lavador de gases, pois, de acordo com Reis e Mendonça [135], um aumento no pH desloca o equilíbrio químico do amônio/amônia para a

formação de amônia. Com a finalidade de verificar se há a formação de amônia, foi utilizado um lavador de gases que possui HCl 0,05M em seu interior. Logo, a possível amônia formada iria escapar para o lavador, formando amônio, conforme a reação (Equação 43). A análise da solução do lavador foi realizada por cromatografia iônica.



A vazão normal da célula era de  $1900 \text{ mL min}^{-1}$  no compartimento catódico e de  $2100 \text{ mL min}^{-1}$  no compartimento anódico. As diferenças nas vazões entre os compartimentos ocorrem devido às diferentes rotações das bombas centrífugas. O eletrodo de trabalho no ânodo foi  $\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ , enquanto que no cátodo usou-se a placa de cobre. Em cada compartimento foram colocados 500 mL de solução.

Durante os experimentos foram monitorados o pH e a condutividade das soluções no cátodo e no ânodo. As medidas foram realizadas com o medidor de pH PHTEK (modelo PH-3B) e condutivímetro RS232 (modelo 8306). O potencial redox das soluções foi mensurado no final do experimento com um medidor multifuncional, Lutron WA-2015.

Figura 9. Célula eletrolítica A sem lavador de gases.

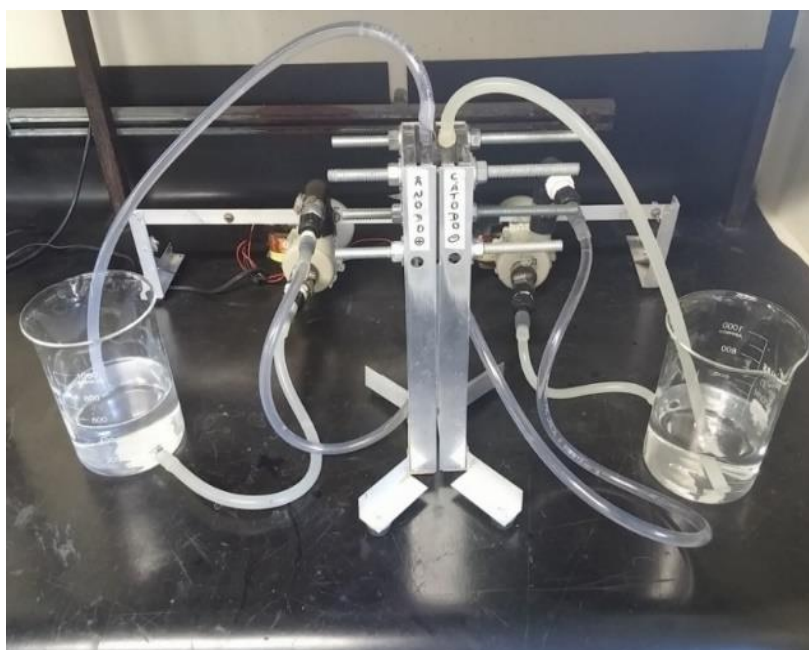
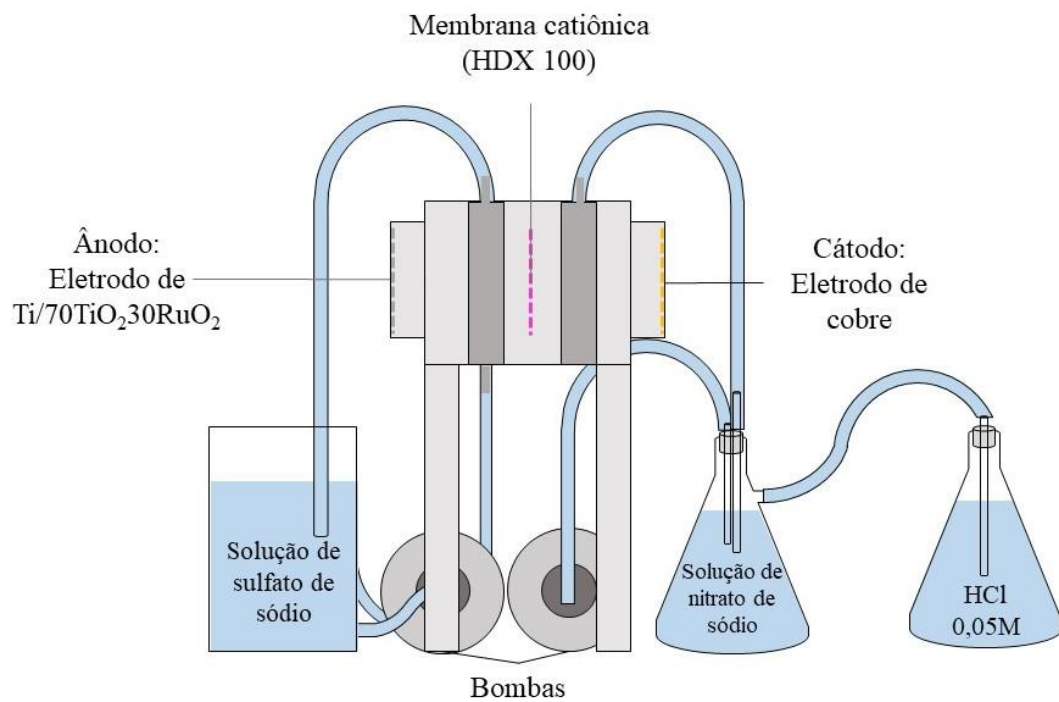


Figura 10. Célula eletrolítica A com lavador de gases.



Figura 11. Esquema da configuração da célula A com a presença de lavador de gases.



### 4.3.2 Configuração da célula eletrolítica B

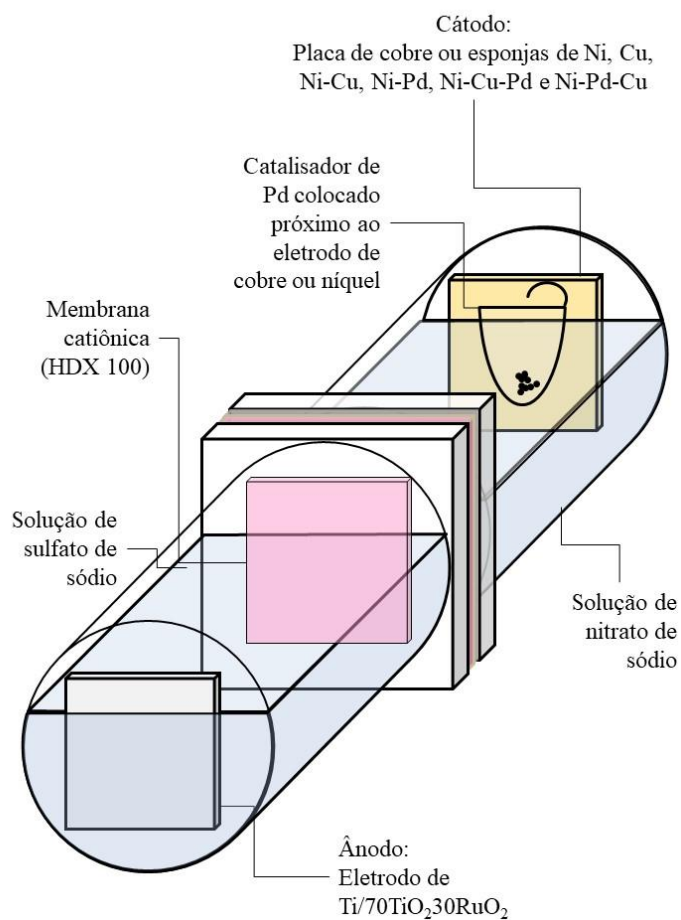
Um outro modelo de célula (Figura 12 e 13) foi utilizado para testar o efeito de operação em modo galvanostático e potenciostático, além de identificar a eficiência na redução de nitrato quando usados diferentes tipos de eletrodos confeccionados por deposição química em esponjas de níquel e cobre. Ainda, buscou-se identificar o efeito do catalisador paládio e do paládio-índio na redução do nitrato e na formação dos produtos (nitrito, amônio, amônia e compostos gasosos). Essa configuração de célula foi utilizada, pois os testes iniciais com catalisador na configuração da célula A mostraram que o Pd/In era triturado pela bomba utilizada na célula durante a operação de redução, sendo inativa sua atuação catalítica e posterior recuperação. Assim, o Pd/In e o Pd não atuavam de forma satisfatória no processo de redução de nitrato e formação de compostos gasosos, sendo os resultados similares aos obtidos sem o catalisador.

A célula possui dois compartimentos separados por uma membrana catiônica HDX 100. No compartimento catódico e anódico foram colocados 170 mL de nitrato de sódio e de sulfato de sódio, respectivamente. As soluções foram agitadas magneticamente, e, na maioria dos testes (com exceção de quando usados eletrodos na forma de esponjas de Ni ou Cu), o eletrodo utilizado foi o mesmo do que o da célula A, ou seja, a placa de cobre. A área utilizada de membrana foi de 16 cm<sup>2</sup> e a área de eletrodo de cobre foi 15 cm<sup>2</sup>. A área geométrica do eletrodo utilizado no ânodo foi de 16 cm<sup>2</sup>. Nos testes realizados com eletrodo na forma de esponjas a área geométrica dos mesmos foi de 15 cm<sup>2</sup>, sendo a densidade de corrente aplicada 1,1 mA cm<sup>-2</sup>.

Figura 12. Foto da célula eletrolítica B.

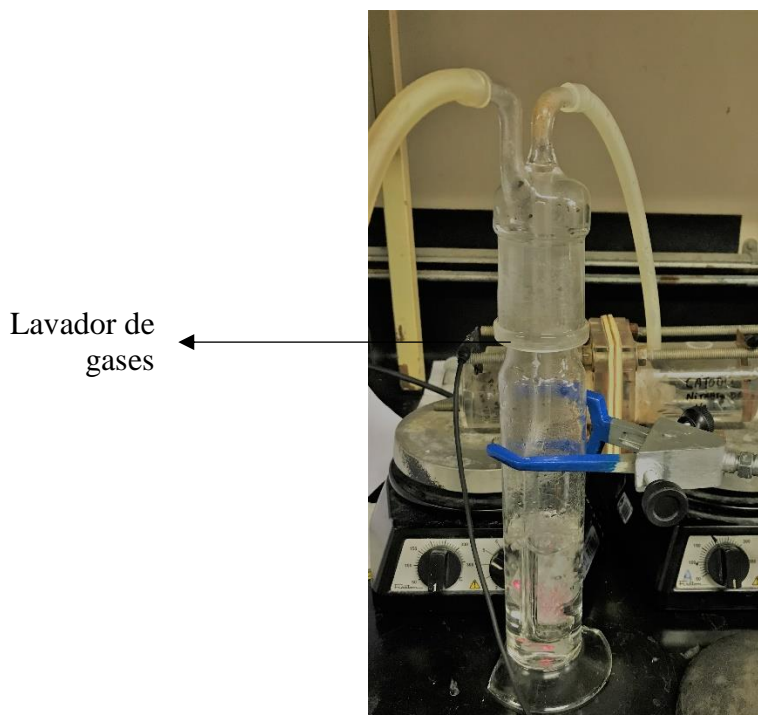


Figura 13. Esquema da configuração da célula eletrolítica B.



Assim como no arranjo de célula A, fizeram-se testes com lavador de gases quando (Figura 14) realizados os experimentos em pH básico. Vedou-se a célula e, por meio de uma bomba a vácuo, coletou-se o gás gerado no seu interior e o mesmo foi encaminhado ao lavador de gases que continha ácido clorídrico (0,05 M). Caso amônia seja gerada, a mesma será detectada conforme descrito na equação 43.

Figura 14. Célula denominada B com lavador de gases.



#### 4.4 SÍNTESE DOS ELETRODOS UTILIZANDO ESPONJAS DE NÍQUEL OU COBRE COMO SUPORTE

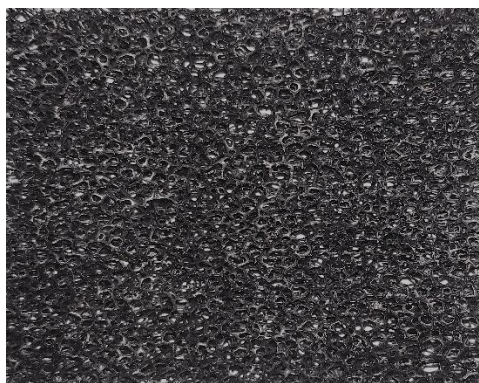
Foram confeccionados eletrodos com deposição química em esponjas de níquel (Ni) ou de cobre (Cu) com a finalidade de estudar como esses metais influenciam na redução de nitrato e possível formação do gás nitrogênio. Nas esponjas de níquel fez-se o depósito de paládio e cobre, enquanto que nas de Cu não foram realizadas deposições.

##### 4.4.1 Preparação dos eletrodos na esponja de níquel

Cloreto de paládio P.A. (0,22 M, Neon, Brasil) e cloreto de cobre P.A. (0,1 M, Sigma-Aldrich, Brasil) foram utilizados para preparar os eletrodos. Ácido clorídrico (Neon, Brasil) e hidróxido de sódio (Neon, Brasil) foram utilizados para fazer a limpeza das esponjas. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. As esponjas de níquel foram adquiridas pela RETEC (área geométrica de 6,5 cm<sup>2</sup>) [136].

Esponjas (Figura 15) de níquel (Ni) com deposição química de cobre (Ni-Cu), paládio (Ni-Pd), paládio e cobre (Ni-Pd-Cu) ou cobre e paládio (Ni-Cu-Pd) foram testadas como eletrodo no cátodo. A preparação das esponjas seguiu os seguintes passos: (a) primeiramente, as esponjas de níquel foram limpas. As mesmas foram imersas por 20 segundos em solução ácida (HCl 20% m/m) para remover traços de óxidos que poderiam estar presentes na superfície ou interstícios. Após tais esponjas foram lavadas com água em ultrassom por 10 minutos e, durante 5 minutos, em presença de agente desengraxante (Parco Cleaner 651, Klintex). Então, realizou-se novamente uma lavagem com água e secaram-se as mesmas com ar comprimido. Os experimentos com o eletrodo de esponja de níquel sem a deposição química de cobre e/ou paládio foram realizados com este eletrodo limpo. (b) A deposição química de Pd ou cobre na esponja de níquel foi feita após uma ativação ácida com HCl 20% m/m. As esponjas foram imersas por 20 segundos no ácido e então, após, na solução de cobre e/ou paládio. Na solução de cobre o eletrodo permanecia imerso por 4 minutos, enquanto que na solução de paládio fez-se a imersão por 2 minutos. No eletrodo Ni-Cu-Pd fez-se a deposição inicial do cobre e no eletrodo Ni-Pd-Cu o metal Pd foi depositado primeiro. Por fim, todos os eletrodos produzidos foram lavados com água e secos com ar comprimido.

Figura 15. Eletrodo de níquel na forma de esponja.



#### 4.4.2 Preparação dos eletrodos com esponja de cobre

Assim como nas esponjas de níquel, ácido clorídrico (Neon, Brasil) e hidróxido de sódio (Neon, Brasil) foram utilizados para limpeza. As esponjas de cobre foram adquiridas pela RETEC, com área geométrica de 6,5 cm<sup>2</sup> [136].



A esponja (Figura 16) foi imersa em HCl (20% m/m) por dois minutos e fez-se a limpeza do ácido em água, no ultrassom, por 10 minutos. Usou-se NaOH (1% m/m) por 5 minutos com a finalidade de remover resquícios de ácido que pudessem estar presentes no material. Então, a mesma foi lavada com água e seca com ar comprimido.

Figura 16. Eletrodo de cobre na forma de esponja.



## 4.5 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Nesta seção serão apresentados os métodos empregados para a síntese dos catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , impregnados com Pd/In na forma de pó, e os catalisadores impregnados somente com paládio na forma de *pellets*.

### 4.5.1 Síntese dos catalisadores de Pd/In em forma de pó

O catalisador de Pd/In na forma de pó (Figura 17) foi preparado através do depósito do metal precursor em alumina (Ketjen CK300, área superficial:  $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume do poro:  $0,5 \text{ mL g}^{-1}$ ) pelo método de co-impregnação a seco [137], usando-se soluções contendo  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{PdCl}_2$  dissolvidas em HCl 0,1 M. (a) Inicialmente, misturou-se, em um béquer, o ácido e os metais precursores, (b) então a solução foi aquecida e mantida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , até que toda água fosse evaporada. (c) O pó foi calcinado em mufla por 4 horas a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Antes da reação de avaliação catalítica, (d) os catalisadores foram reduzidos durante 1 h, a  $40^\circ\text{C}$ , em solução de hidrazina 1 M. Após a redução, (e) o catalisador foi enxaguado com água desionizada e seco a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 12 horas.

Figura 17. Catalisador de Pd/In e suporte utilizado nos experimentos.



#### 4.5.2 Síntese dos catalisadores de Pd em forma de *pellets*

Foram preparados catalisadores tendo como suportes *pellets* (Figura 18) de alumina ( $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com diferentes cargas metálicas de paládio (1%, 2,5% e 5%). O método usado para síntese foi de co-impregnação a seco [137]: (a) a solução contendo o metal precursor ( $\text{PdCl}_2$ , 0,056 M) foi misturado com HCl 0,1 M em um béquer, (b) *pellets* de alumina foram colocados no béquer, agitados magneticamente, aquecidos a 80°C e mantidos nessa temperatura até que toda a água tivesse sido evaporada. Então (c) os *pellets* foram calcinados em um forno de mufla a 500°C, durante 4 horas, sendo posteriormente (d) ativados por hidrazina (1M) a uma temperatura de 40 °C, no decurso de 1 hora. Por fim, (e) os catalisadores foram lavados três vezes com água deionizada e (f) secos durante 12 horas, a 80°, sendo armazenados em frascos incolores para os testes.

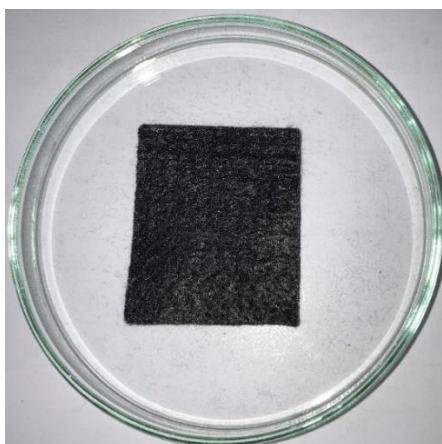
Figura 18. Catalisador 2,5% de paládio impregnado em alumina.



### 4.5.3 Síntese das Fibras de Carbono

As fibras (Figura 19) foram preparadas por meio de impregnação úmida dos suportes [138]: (a) o suporte foi colocado em um recipiente com 100 mL de água deionizada e a solução do sal precursor, ou seja, cloreto de paládio ( $\text{PdCl}_2$ , solução de  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) dissolvido em  $\text{HCl}$  0,1 M. (b) A suspensão foi aquecida a  $80^\circ\text{C}$  e agitada magneticamente, até a evaporação total do líquido. (c) As fibras foram calcinadas a  $350^\circ\text{C}$  na vazão de ar durante 4 horas. (d) A redução foi feita em meio aquoso com 2 M de hidrazina a  $40^\circ\text{C}$  durante por 1 h. (e) Dez enxáguas (lavagens) foram realizadas com água e, após (f) as fibras foram secas em um forno a  $80^\circ\text{C}$ .

Figura 19. Fibra de carbono ativado com 2,5% de Pd.



### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E ELETRODOS DE ESPONJAS SINTETIZADOS

Os *pellets* sintetizados foram caracterizados com microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raio X (DRX). Os espectros de DRX foram obtidos usando-se o equipamento XD-D1 Shimadzu, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 40 mA. A taxa de varredura foi de  $2^\circ/\text{min}$  na faixa de  $2\theta = 10^\circ-90^\circ$ . As imagens de MEV foram obtidas com o equipamento Phenom ProX.

Os eletrodos de esponja foram caracterizados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) com o uso do equipamentos portátil Niton (modelo XL3t).

As fibras de carbono sintetizadas foram caracterizadas através de DRX, por meio do equipamento XD-D1 Shimadzu, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 40 mA. A taxa de varredura foi de  $2^\circ/\text{min}$  na faixa de  $2\theta = 10^\circ\text{-}90^\circ$ .

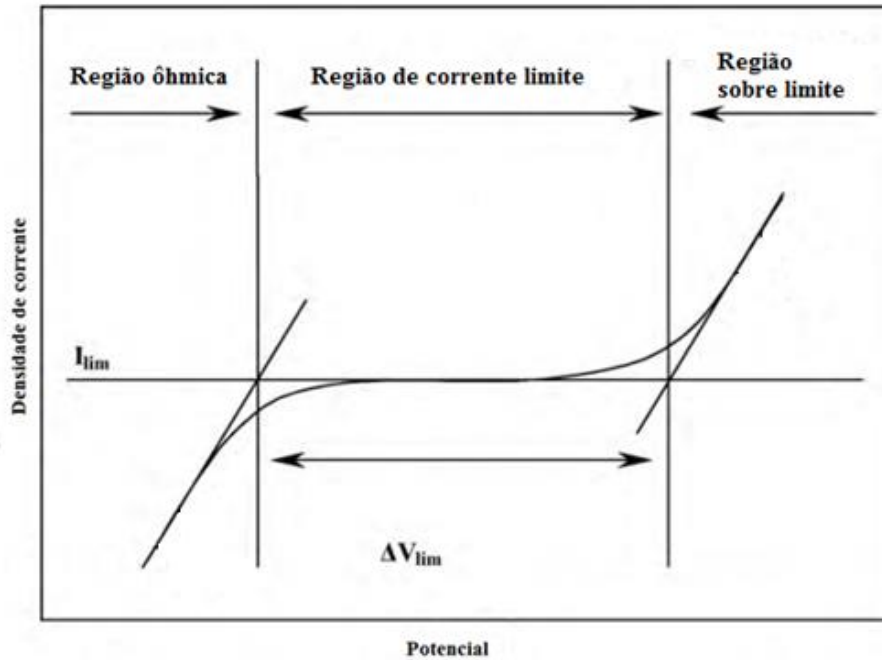
#### 4.7 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE, POTENCIAIS DA CÉLULA E POTENCIAL DO ELETRODO APLICADOS NOS EXPERIMENTOS

Diversos são os valores de densidades de corrente e potenciais que podem ser aplicados nos experimentos de eletrorredução. Tendo como objetivo a obtenção das densidades de corrente, do potencial da célula e do potencial do eletrodo (para o modo potenciostático) mais adequados para a redução do nitrato e formação dos compostos gasosos, foram realizadas curvas de polarização, monitoramento do potencial do eletrodo de cobre e voltametrias cíclicas.

##### 4.7.1 Curvas de polarização

O fenômeno de polarização na interface membrana íon-seletiva/solução pode vir a afetar o sistema, pois o mesmo ocorre quando a corrente aplicada excede um valor limite, ocasionando uma redução de íons a zero de um lado da membrana, enquanto que no lado oposto há um acúmulo de íons. Então, o fenômeno de polarização pode causar um aumento de resistência elétrica, além de ocasionar um aumento do consumo de energia [139]. A Figura 20 exemplifica uma curva de polarização com três regiões. Na região I tem-se uma relação linear entre a densidade de corrente e a tensão da membrana devido à região ôhmica. Na segunda região, a corrente varia ligeiramente com a tensão, correspondendo à chamada densidade de corrente limite. Na região III um novo incremento de corrente ocorre e acarreta o aumento da densidade de corrente com a tensão aplicada [140].

Figura 20. Exemplo de uma curva corrente potencial (CVC) padrão.



Fonte: Chang et al. [141].

As curvas de corrente potencial (CVC) foram obtidas na célula A com a finalidade de determinar a corrente limite, com o intuito de evitar o fenômeno de polarização na membrana. Foi aplicada uma corrente elétrica a cada 2 minutos, com intervalo de 3 minutos sem a passagem da corrente. Fios de platina (Figura 21) foram usados em cada lado da membrana para a medição da diferença de potencial [142].

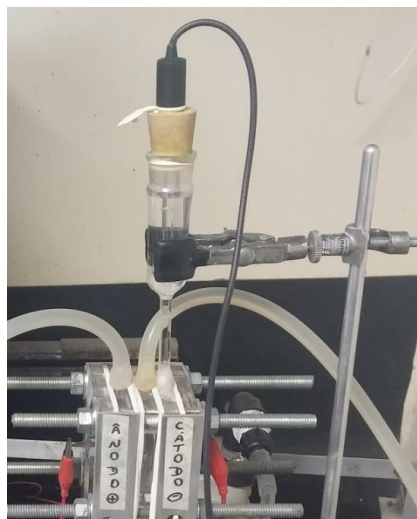
Figura 21. Célula eletrolítica com fios de platina para a realização da CVC na membrana catiônica.



#### 4.7.2 Curva corrente potencial (CVC)

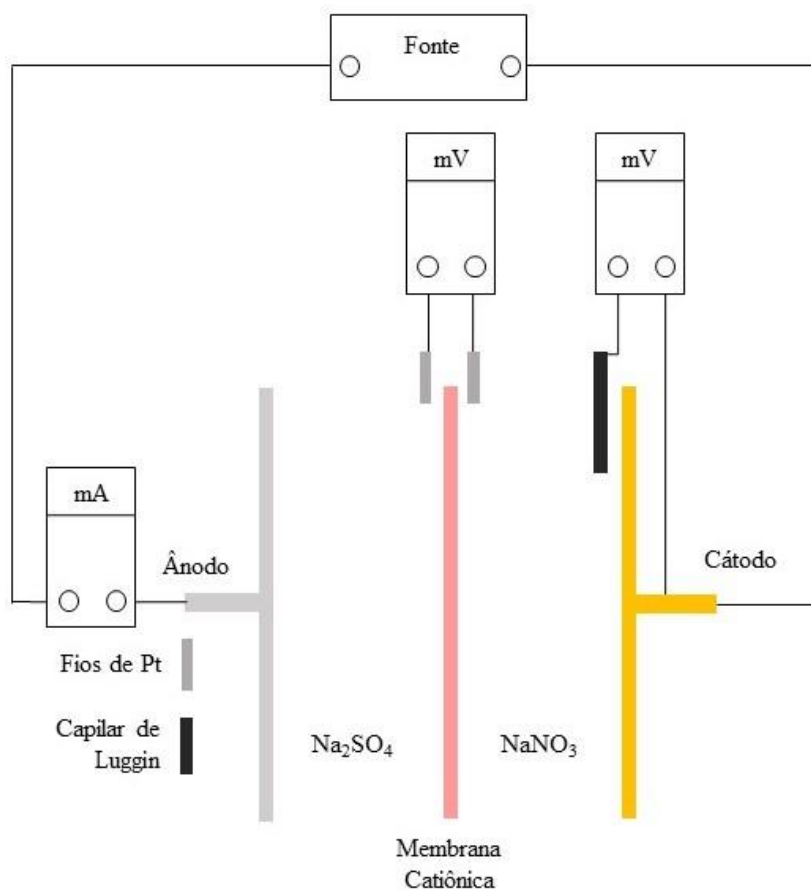
Foram traçadas curvas, na configuração de célula A, para medição do potencial do eletrodo de cobre. Para isso aplicou-se, a cada 2 minutos, incrementos de corrente elétrica no sistema e para cada corrente aplicada, obteve-se o valor do potencial da célula e do potencial no eletrodo de cobre, verificados por meio de um eletrodo de Ag/AgCl colocado em um capilar Luggin acoplado próximo ao eletrodo de cobre (Figuras 22 e 23).

Figura 22. Célula eletrolítica com capilar de Luggin e eletrodo de Ag/AgCl para medição da diferença do potencial de eletrodo no cátodo.



A Figura 23 apresenta um esquema de como foi realizado a medição do potencial da célula, da membrana e do eletrodo de cobre.

Figura 23. Esquema para medições do potencial da membrana, célula e eletrodo.



#### 4.7.3 Voltametria cíclica

Com a finalidade de analisar os fenômenos que ocorrem na superfície do eletrodo e de determinar picos que correspondam à redução do íon nitrato, foram realizadas voltametrias cíclicas. Por meio de uma célula de três eletrodos (Figura 24) em conjunto com um potenciostato/galvanostato controlado por computador (modelo Autolab PGCTAT 302N), foram obtidos os dados voltamétricos necessários. Prata/cloreto de prata - Ag/AgCl (saturado) - foi usado como eletrodo de referência, cobre como eletrodo de trabalho e platina como contra-eletrodo. Ademais, utilizaram-se 300 mL de solução de nitrato ( $600 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Figura 24. Célula utilizada para a realização da voltametria cíclica.



#### 4.8 ELETORREDUÇÃO

Os experimentos de eletrorredução foram conduzidos nas células A e B.

##### 4.8.1 Eletrorredução na configuração de célula A

Nessa etapa, os parâmetros operacionais de concentração inicial de nitrato, densidade de corrente, pH, vazão, modo de corrente e potencial da célula constante foram testados. Todos os experimentos foram realizados em um período de 12 horas.

Avaliaram-se a redução de nitrato e a formação de compostos gasosos para as concentrações de nitrato de 200 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>. Como a concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> apresentou o melhor resultado em relação à redução do íon, à formação de compostos gasosos e à reprodutibilidade, esta foi aplicada na análise dos demais parâmetros operacionais.

A influência do pH foi analisada através da variação ajustada do mesmo (4 - 4,5 e 7 - 7,5) e também de experimentação sem tal ajuste. Para a variação ajustada, adicionou-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) no compartimento catódico, pois é neste compartimento que ocorrem as reações



de interesse com o íon nitrato. O parâmetro de variação da vazão foi avaliado por meio da redução da mesma de  $1900 \text{ mL min}^{-1}$  para  $460 \text{ mL min}^{-1}$  no compartimento catódico e  $2100 \text{ mL min}^{-1}$  para  $990 \text{ mL min}^{-1}$  no anódico. O modo de corrente constante foi testado fixando-se a densidade de corrente em  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . O modo de potencial da célula constante foi testado fixando-se o potencial da célula em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V.

#### 4.8.2 Eletrorredução na configuração de célula B

Nessa configuração foram testadas a atuação do catalisador Pd/In na forma de pó, os *pellets* de alumina impregnados com diferentes cargas metálicas de paládio (1%, 2,5% e 5%), as fibras de carbono ativado impregnadas com paládio e as esponjas sintetizadas. Além disso foram realizados ensaios em modo galvanostático e potenciostático. Os catalisadores Pd/In, os *pellets* com paládio e as fibras de carbono impregnadas com paládio (Figuras 15, 16 e 17) foram suspensos no compartimento catódico por meio de um suporte inerte, o mais próximo possível do eletrodo de cobre, porém sem ter contato com o mesmo para evitar contato elétrico e formação de uma pilha. A massa de Pd/In usada foi de  $0,29 \pm 0,02 \text{ g}$ , ao passo que para os *pellets* e fibras de carbono, foi utilizada uma massa de  $0,5 \pm 0,03 \text{ g}$ . Os experimentos foram realizados durante 6 horas. Os procedimentos experimentais foram conduzidos com e sem catalisador e, em alguns experimentos, com ou sem ajuste de pH. Quando ajustado, o pH ficou na faixa de 6 - 6,5, e assim como na célula A, o ajuste do mesmo foi realizado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3M) somente no compartimento catódico, devido às reações de interesse ocorrerem nesse compartimento. Com exceção dos testes realizados em modo potenciostático, todos os demais foram feitos em modo galvanostático, ou seja, fixando a densidade de corrente.

Os ensaios no modo potenciostático foram realizados nesta configuração de célula, com a utilização de um capilar de Luggin com um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Para tais experimentos, fixou-se o potencial do eletrodo em  $-0,9 \text{ V}$  (conforme valor obtido por meio da voltametria cíclica realizada (Figuras 25 e 26).

Figura 25. Esquema da célula utilizada para realização dos experimentos em modo galvanostático e potenciostático.

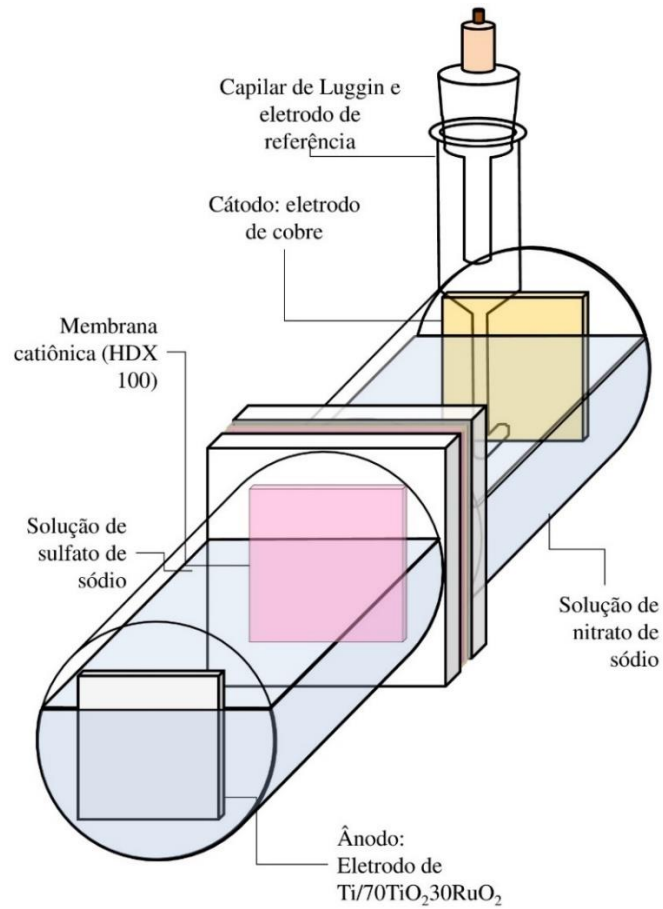


Figura 26. Célula utilizada no sistema experimental em modo potenciostático utilizando Gaiola de Faraday e o potenciostato Autolab.



No modo potenciostático, a Gaiola de Faraday foi utilizada com a finalidade de evitar possíveis interferências eletromagnéticas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTES E POTENCIAIS UTILIZADOS

Nesta seção serão apresentadas as curvas corrente potencial (CVC) da membrana catiônica, a curva realizada para medição do potencial do eletrodo de cobre e a voltametria cíclica com eletrodo de cobre. Esses experimentos foram realizados com a finalidade de determinar as densidades de corrente e potenciais adequados para a redução eletroquímica do íon nitrato. Destaca-se que na literatura diversas densidades de correntes foram aplicadas para a redução do íon em questão, a citar os trabalhos de Zang et al. [122], que utilizaram densidades de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $7 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Prasad et al. [68] realizaram seus testes de eletrorredução com eletrodo de cobre aplicando uma densidade de corrente de  $0,89 \text{ mA cm}^{-2}$ , ao passo que, Paidar et al. [69] obtiveram a máxima eficiência de corrente aplicando uma densidade de  $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ainda, altos valores de densidades de corrente já foram aplicados, como no estudo realizado por Li et al. [143], o qual utilizou  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  com a finalidade de proporcionar a redução de nitrato.

Com relação à aplicação do potencial do cátodo nos testes em modo potenciostático, tem-se o estudo realizado por Ding et al. [72] em que diferentes potenciais catódicos foram aplicados:  $-1,2 \text{ V}$ ;  $-1,4 \text{ V}$ ;  $-1,6 \text{ V}$ ;  $-1,8 \text{ V}$  e  $-2,0 \text{ V}$  (SCE). Reyter et al. [55] citam que a ótima conversão de nitrato à amônia ocorre no potencial catódico de  $-1,4 \text{ V Vs Hg/HgO}$ .

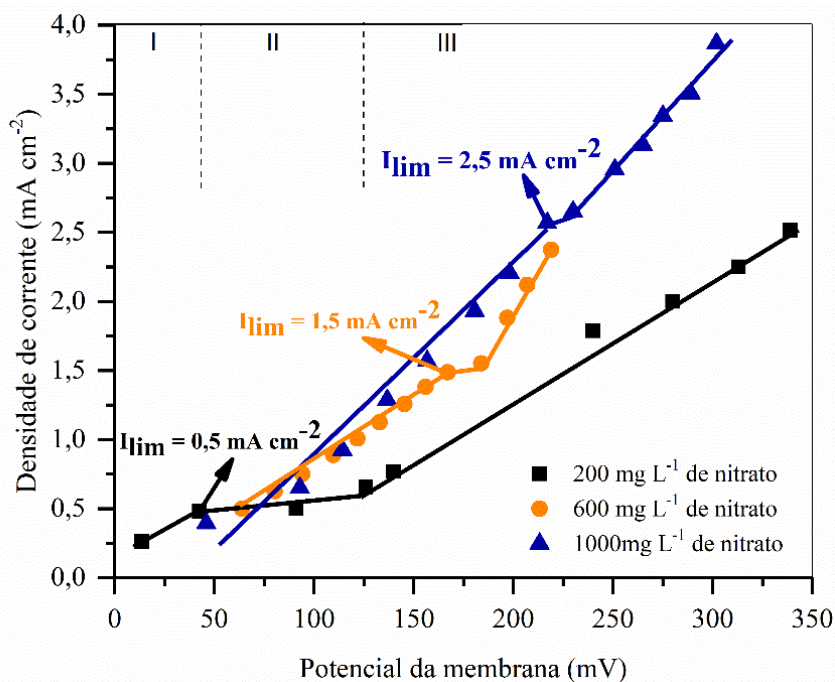
Sobre a aplicação do potencial de célula constante, pode-se citar o estudo realizado por Bosko et al. [73] em que se aplicaram potenciais de  $5 \text{ V}$ ,  $7 \text{ V}$ ,  $9 \text{ V}$ ,  $11 \text{ V}$  e  $13 \text{ V}$ . Sinha [66] realizou seus testes aplicando  $10 \text{ V}$  no potencial da célula.

Portanto, nota-se ser importante a realização de testes preliminares a fim de se identificarem os melhores parâmetros de corrente e potenciais a serem aplicados com a finalidade de reduzir o íon nitrato e obter, principalmente, compostos gasosos.

### 5.1.1 Curva corrente potencial (CVC) da membrana catiônica na célula A

Na Figura 27 são apresentadas as curvas corrente-potencial obtidas na membrana catiônica para as soluções de 200 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> de nitrato. As três regiões clássicas foram obtidas. Em experimentos de eletrodialise, a faixa da corrente aplicada no sistema fica entre 70% a 80% da corrente limite obtida na CVC [144], minimizando o fenômeno de polarização. Neste trabalho, em determinados experimentos de eletrorredução realizados no modo galvanostático, foi utilizado 75% do valor de corrente limite obtido na concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> (1,5 mA cm<sup>-2</sup>), logo a corrente aplicada foi de 1,1 mA cm<sup>-2</sup>. Para a solução de 200 mg L<sup>-1</sup> obteve-se uma densidade de corrente limite de 0,5 mA cm<sup>-2</sup>, então, os experimentos foram conduzidos com esta densidade (sem aplicar a faixa de 70% a 80%, devido ao baixo valor) e, para fins de comparação, testes com 1,1 mA cm<sup>-2</sup> também foram realizados. Para a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> a CVC apresentou uma densidade de corrente limite de 2,5 mA cm<sup>-2</sup>, assim utilizou-se uma densidade de 1,9 mA cm<sup>-2</sup> e, também, com caráter comparativo, foram realizados testes com 1,1 mA cm<sup>-2</sup>. As curvas corrente-potencial foram realizadas em duplicata, obtendo-se uma reprodutibilidade de 93% para as diferentes concentrações estudadas.

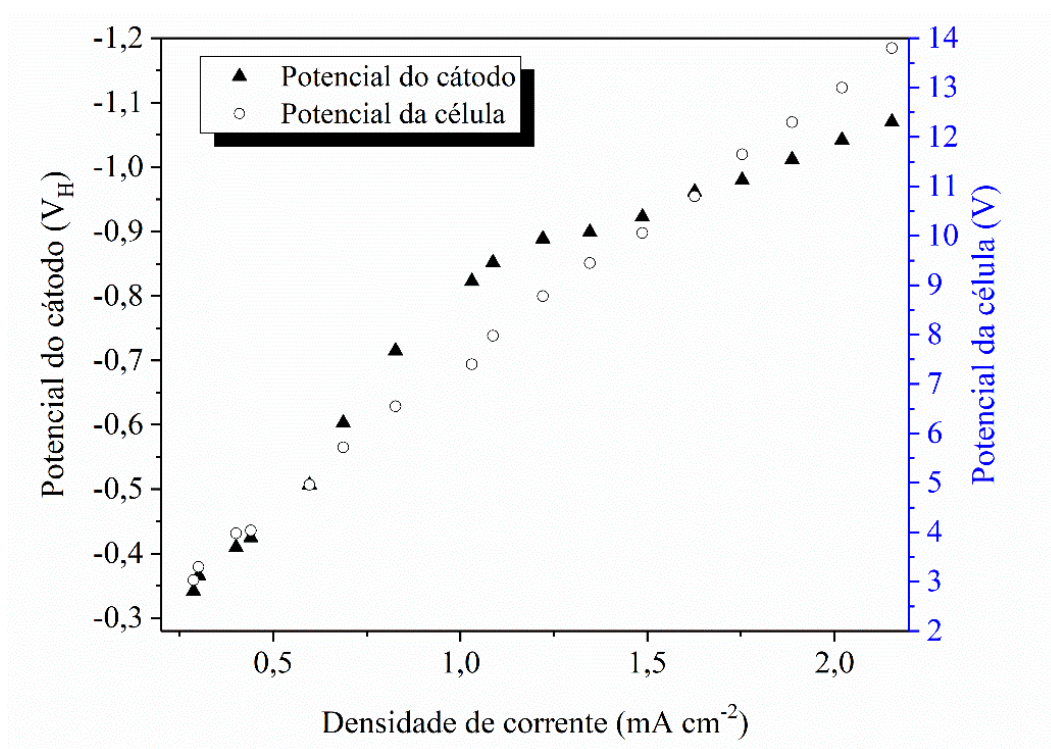
Figura 27. Curva corrente potencial (CVC) na membrana catiônica em contato com a solução de nitrato de 200 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> (célula A).



### 5.1.2 Curva corrente potencial (CVC) no eletrodo de cobre (célula A)

Os valores do potencial do eletrodo de cobre (Figura 28) foram obtidos por meio da utilização do eletrodo de referência (Ag/AgCl), em solução contendo  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato e utilizando capilar de Luggin. O valor em que se obteve uma inicial inflexão no potencial do eletrodo foi em  $-0,5 \text{ V}_H$ , que no potencial da célula (modo potencial da célula constante) corresponde a  $5 \text{ V}$  (Figura 28). Logo, foram procedidos experimentos a partir desse potencial de célula testando-se, ainda, os potenciais de  $6 \text{ V}$ ,  $7 \text{ V}$ ,  $9 \text{ V}$  e  $11 \text{ V}$ .

Figura 28. Variação do potencial da célula e do potencial do eletrodo de cobre medido por meio de um eletrodo de referência Ag/AgCl com a solução de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato.

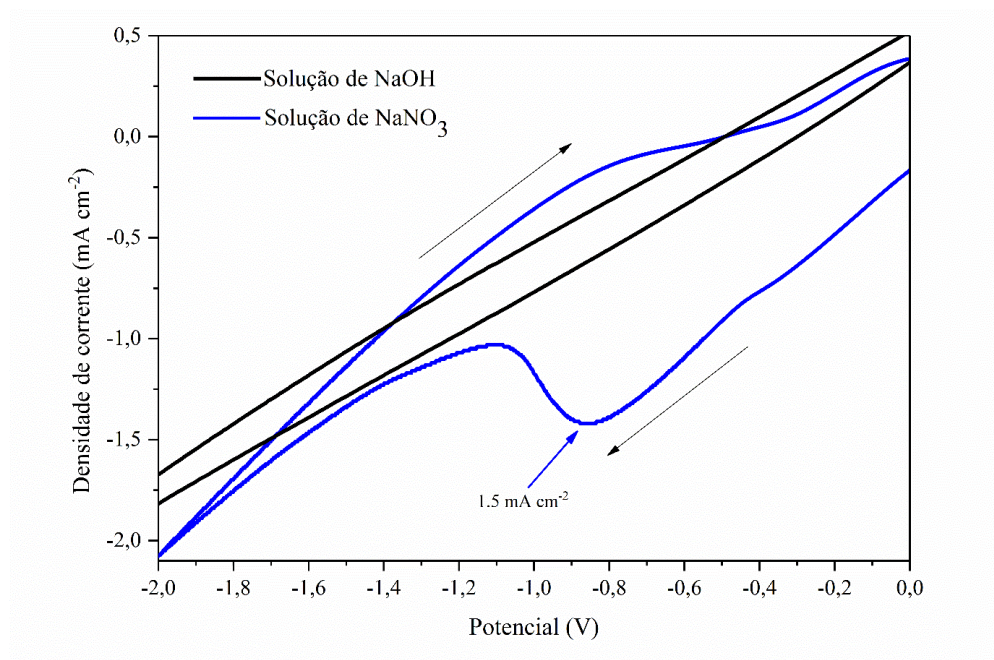


### 5.1.3 Voltametria cíclica

A Figura 29 mostra a curva de voltametria cíclica obtida para a solução de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$ . É possível notar um pico no ponto  $-0,9 \text{ V}$  e  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , indicando que nestas coordenadas pode ocorrer a redução do nitrato. Assim, foram realizados ensaios galvanostáticos usando este valor de densidade de corrente ( $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e, em modo potencioestático, na configuração de célula B, ensaios aplicando-se um potencial no eletrodo de cobre de  $-0,9 \text{ V}$ .

Com a finalidade de assegurar que o pico formado pertence a redução de nitrato, foram realizadas voltametrias em solução de hidróxido de sódio (NaOH) com o mesmo pH da solução de nitrato verificada durante a voltametria ( $\sim 9,0$ ). Pode-se perceber que na solução de NaOH não houve a formação de picos, indicando que as coordenadas encontradas quando utilizado a solução de nitrato corresponde à redução do íon em questão.

Figura 29. Voltametrias cíclicas realizadas no eletrodo de cobre com a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato e hidróxido de sódio (pH  $\sim 9,0$ ).



## 5.2 EXPERIMENTOS REALIZADOS NA CÉLULA A

### 5.2.1 Comportamento do pH, condutividade e potencial da célula

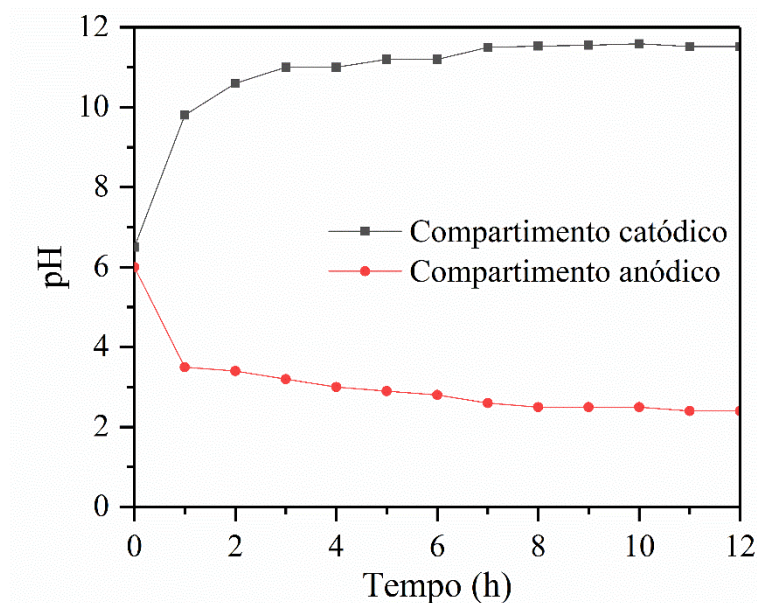
A seguir serão realizadas as discussões referentes aos parâmetros relacionados aos valores de pH, condutividade e potencial da célula eletrocatalítica (célula A), os quais foram monitorados durante a realização dos ensaios.

#### 5.2.1.1 Comportamento do pH

O comportamento do pH, quando não controlado, é praticamente o mesmo para todas as concentrações de trabalho e nas diferentes condições operacionais. Por meio da Figura 30 é mostrada a variação de pH para a solução contendo  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato. No compartimento

catódico, o valor do pH cresce e no final das 12 horas foi de 11,5. No estudo realizado por Li et al. [70] o valor do pH do efluente tratado aumenta de 7,0 para 11,2 - 11,3 durante 3 horas de experimento em uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de N-Nitrato usando eletrodo de ferro. No compartimento aniônico o pH diminui, chegando próximo a 2,5.

Figura 30. Variação do pH para a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato (célula A).



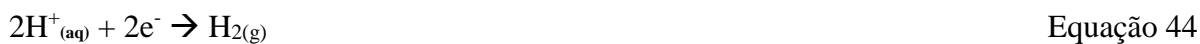
Os valores de pH da célula eletrolítica A são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de pH obtidos na célula eletrolítica A.

Modo de operação	Vazão no compartimento catódico	Características do sistema	Concentração	Compartimento catódico		Compartimento anódico	
				pH Inicial	pH Final	pH Inicial	pH Final
Modo corrente constante	1900 mL min <sup>-1</sup>	i = 1,1 mA cm <sup>-2</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	6,0	11,6	6,0	2,5
			600 mg L <sup>-1</sup>	6,5	11,4	5,8	2,5
			1000 mg L <sup>-1</sup>	6,5	11,9	5,8	2,4
	460 mL min <sup>-1</sup>	i = 1,1 mA cm <sup>-2</sup>	600 mg L <sup>-1</sup>	6,8	11,7	5,7	2,0
			600 mg L <sup>-1</sup>	6,8	11,9	5,7	2,0
Modo potencial da célula constante	1900 mL min <sup>-1</sup>	5 V ± 0,1	600 mg L <sup>-1</sup>	6,5	11,7	6,1	2,0
		6 V ± 0,1	600 mg L <sup>-1</sup>	6,4	11,7	6,0	2,0
		7 V ± 0,1	600 mg L <sup>-1</sup>	6,5	11,8	6,0	2,0
		9 V ± 0,1	600 mg L <sup>-1</sup>	6,5	12,3	5,7	2,0
		11 V ± 0,2	600 mg L <sup>-1</sup>	6,4	12,5	5,9	1,9

Esses valores de pH justificam-se devido às reações que ocorrem nos eletrodos. No cátodo, há reações com formação de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  e  $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ , enquanto que no ânodo tem-se as formações de  $\text{O}_{2(\text{g})}$  e  $\text{H}^{+}(\text{aq})$ , conforme Equações 44, 45, 46 e 47 [65].

Cátodo:



Ânodo:



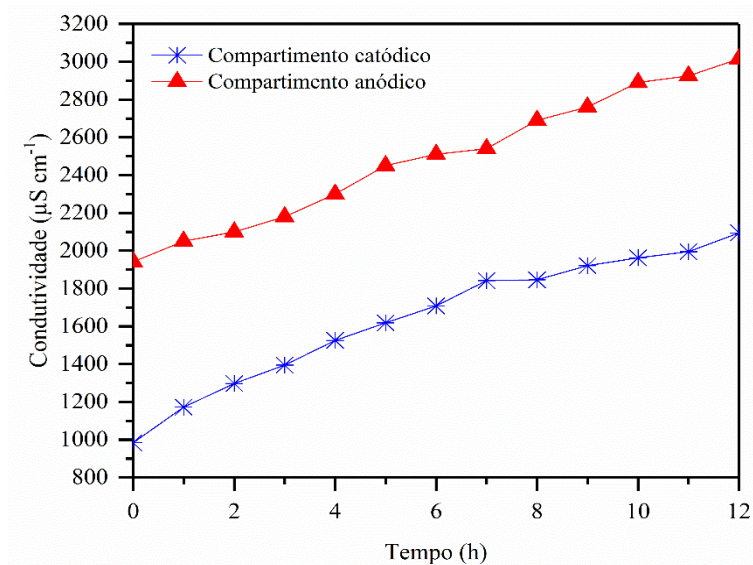
Ainda, tem-se a formação de hidroxila, que também é produzida através da redução de nitrato e nitrito (equações 9-12), favorecendo o aumento de pH e a condutividade enquanto as reações eletroquímicas ocorrem [60, 145].

### ***5.2.1.2 Comportamento da condutividade***

A condutividade, conforme apresentado na Figura 31 para a solução contendo  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato, aumenta em ambos os compartimentos no decorrer do tempo. Este comportamento é observado nas três concentrações de trabalho e nas diferentes condições operacionais.



Figura 31. Variação da condutividade para a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  (aq)) (célula A).



Os valores de condutividade obtidos durante os experimentos, para a célula eletrolítica A, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Condutividade das soluções de trabalho nos diferentes parâmetros operacionais, na célula eletrolítica A.

Características do sistema	Vazão no compartimento catódico	Concentração de nitrato	Compartimento	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	
				Inicial	Final
$i = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$	$1900 \text{ mL min}^{-1}$	$200 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	416	1160
			Anódico	1080	2039
		$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	984	2094
			Anódico	1941	3015
		$1000 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1563	3140
			Anódico	3140	4140
$i = 2,1 \text{ mA cm}^{-2}$	$1900 \text{ mL min}^{-1}$	$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1263	3070
			Anódico	1970	3495
$i = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$	$460 \text{ mL min}^{-1}$	$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1089	1990
			Anódico	2015	3095
Potencial fixo: $5 \text{ V} \pm 0,1$	$1900 \text{ mL min}^{-1}$	$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1135	2475
Anódico			2135	4010	
Potencial fixo: $6 \text{ V} \pm 0,1$		$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1128	2578
			Anódico	2174	4298
Potencial fixo: $7 \text{ V} \pm 0,1$		$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1133	2785
			Anódico	1954	4460
Potencial fixo: $9 \text{ V} \pm 0,1$		$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1174	4270
			Anódico	2170	5150
Potencial fixo: $11 \text{ V} \pm 0,2$		$600 \text{ mg L}^{-1}$	Catódico	1210	5248
			Anódico	2241	5984

Assim como os valores de pH, os valores de condutividade obtidos são justificáveis devido às reações que ocorrem nos eletrodos (Equações 44 a 47).

### 5.2.1.3 Comportamento do potencial da célula

O aumento da condutividade ocasiona uma redução da resistência e isso acarreta a redução do potencial da célula. O potencial da célula decresce ao longo do tempo para as três concentrações de trabalho e em todas as condições operacionais. Os valores iniciais e finais da célula eletrolítica A são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Potencial da célula eletrolítica A.

		Concentração de nitrato	Potencial da célula eletrolítica	
			Inicial	Final
Modo densidade corrente da célula constante	i= 1,1 mA cm <sup>-2</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	13,0 ± 0,4	6,7 ± 0,6
		600 mg L <sup>-1</sup>	7,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1
		1000 mg L <sup>-1</sup>	5,5 ± 0,3	4,7 ± 0,4
	i= 2,1 mA cm <sup>-2</sup>	600 mg L <sup>-1</sup>	12,3 ± 2,0	6,9 ± 0,5
	Vazão reduzida	600 mg L <sup>-1</sup>	14,5 ± 1,8	5,6 ± 1,1

## 5.2.2 Efeito de diferentes parâmetros na redução de nitrato e formação dos produtos nitrogenados na célula A

### 5.2.2.1 Efeito da concentração

Diferentes concentrações de nitrato podem ser obtidas pelo processo ED. Hell et al. [44] estudaram a remoção de nitrato por eletrodialise e o concentrado final foi de 670 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em solução. Bi et al. [146] avaliaram a remoção de nitrato das águas subterrâneas e a salmoura final continha 720 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, enquanto no trabalho apresentado por Wisniewski et al. [132] o concentrado final apresentou concentração de nitrato de 1312 mg L<sup>-1</sup>. A redução de nitrato usando o processo eletroquímico pode ser limitada pela difusão do íon em solução para a superfície do cátodo, então a concentração inicial de nitrato é um parâmetro importante que pode ser estudado.

Para a concentração inicial de 600 mg L<sup>-1</sup> de nitrato e densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup> observa-se que a formação de nitrito e compostos gasosos foram muito próximas

(Figura 32), sendo a concentração nitrato reduzida em  $35\% \pm 2\%$ . No geral, amônia/amônio não foram detectados nos experimentos realizados na célula A, logo quando os mesmos não estão presentes, suas linhas de formação (nulas) não serão mostradas nas figuras.

Para a concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 33) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , o comportamento da formação dos produtos foi similar ao encontrado em  $600 \text{ mg L}^{-1}$ . A redução na concentração de nitrato foi de  $24\% \pm 2\%$ .

Figura 32. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).

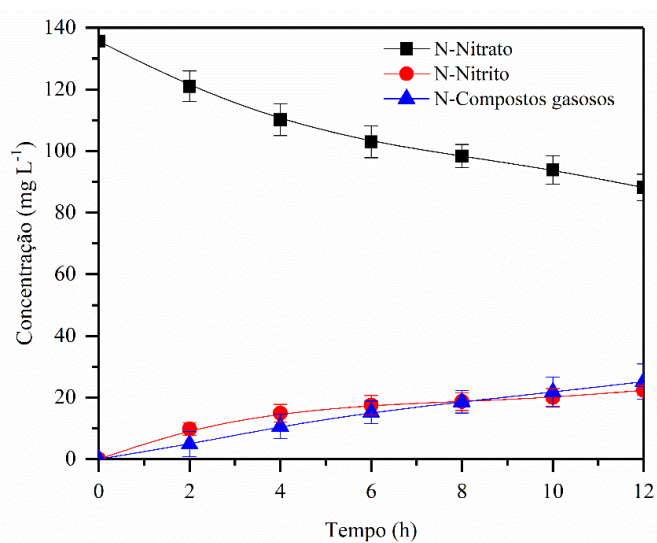
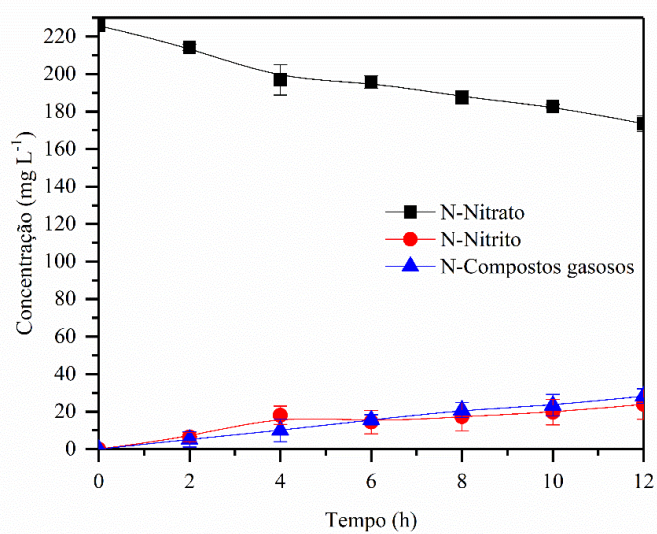
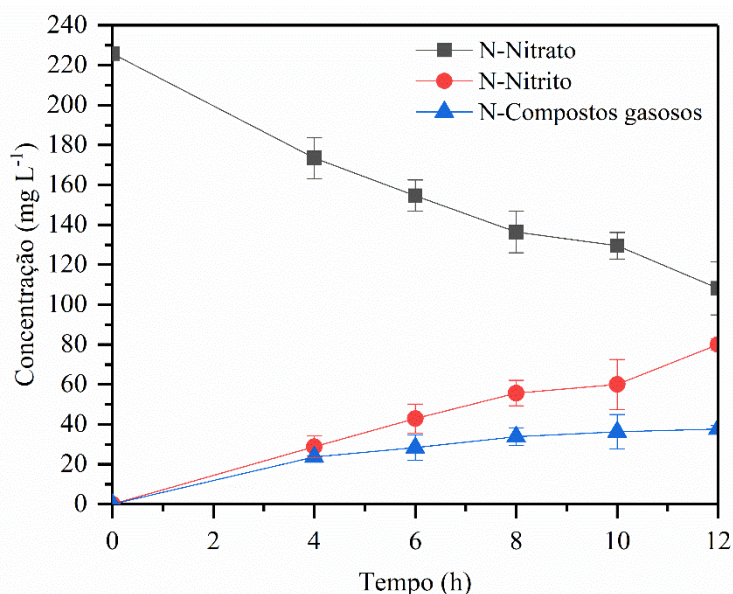


Figura 33. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $225,8 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).



Na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , também foram realizados testes com densidade de corrente de  $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 34), conforme valores obtidos na CVC (Figura 27). Verifica-se que há uma maior redução de nitrato ( $52\% \pm 5\%$ ) se comparado com a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 33), porém é formado mais nitrito do que compostos gasosos. Amônia e amônia não foram detectados nestes testes.

Figura 34. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $225,8 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).

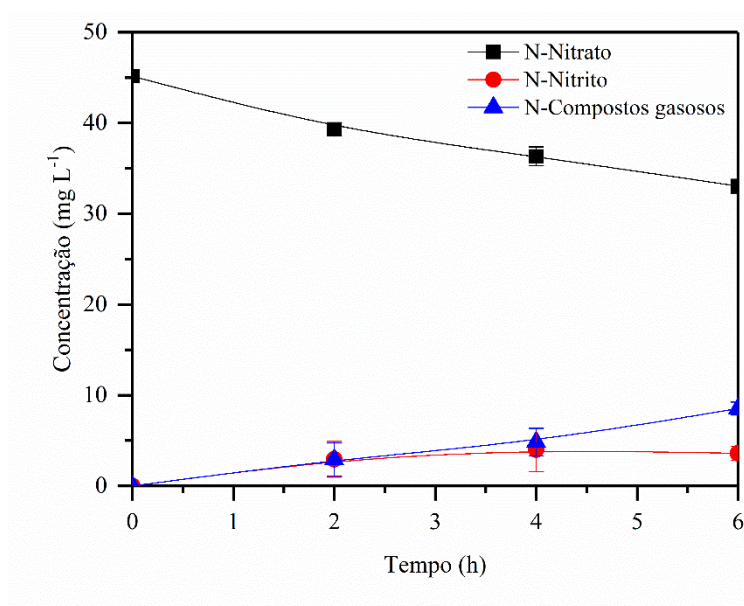


Comparando as Figuras 33 e 34, nota-se que com a densidade de corrente de  $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ , em 4 h de ensaio, a formação de nitrito já atingiu aquela obtida quando utilizada a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (no final as 12 horas). O mesmo comportamento pôde ser notado em relação à redução do íon nitrato, que na hora 4 ( $1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ ) apresentou praticamente a mesma redução obtida após 12 horas de ensaio, quando aplicado a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Isso indica que, aplicando-se uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  é provável que, com mais tempo de ensaio teríamos maior redução de nitratos. Este comportamento foi verificado quando realizados ensaios de 24 h para a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato, em que houve uma redução média de nitrato de  $84\% \pm 4\%$ , sendo 50% convertido a compostos gasosos e o restante a nitrito, no final das 24 horas.

Na concentração inicial de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 35), foi observado que é formado mais compostos gasosos do que nitrito,

após 4 horas de experimento, porém, verificou-se um alto desvio padrão depois de seis horas de teste. Após as 6 horas (não mostrado devido a não reprodutibilidade), as reações ficaram caóticas e não reprodutíveis, provavelmente devido à densidade de corrente aplicada ( $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), a qual está acima daquela requerida para esta concentração. Então, foram realizados testes com a densidade de corrente obtida na CVC ( $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e verificou-se que a redução de nitrato foi baixa ( $14\% \pm 4\%$ ) e todo  $\text{NO}_3^-$  reduzido foi convertido a nitrito.

Figura 35. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $45 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).

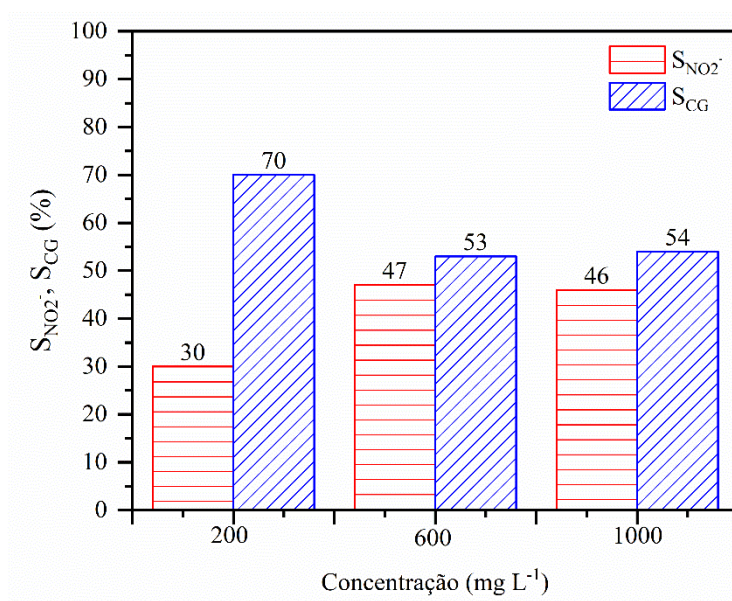


É possível identificar que o intermediário nitrito é formado nas três concentrações de trabalho. A corrente aplicada possivelmente não é a ideal para reduzir o íon nitrato a compostos gasosos, mas sim para reduzir o nitrato a nitrito. Ainda, a quebra da molécula de água pode vir a competir com a redução de nitrato [66] e isso pode ser um obstáculo à redução do íon.

A figura 36 apresenta as seletividades (S%) encontradas para as diferentes concentrações iniciais de nitrato, quando aplicada a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . A maior seletividade para compostos gasosos na concentração inicial de nitrato de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  pode estar atrelada ao fato desta solução possuir uma menor quantidade de íons em solução, se comparado com as demais. Quando utilizado  $600 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração inicial, as seletividades foram praticamente as mesmas, podendo-se inferir que, nestas condições operacionais, quando o íon nitrato está presente em altas concentrações, a seletividade pouco se altera, sendo mais que 50% para compostos gasosos. A seletividade para amônio, não

mostrada graficamente, foi nula. De acordo com a Lei de Fick, a transferência de massa da solução a ser tratada até a superfície do eletrodo constitui em uma variável importante no processo de eletrorredução do íon nitrato [56, 116, 120, 146]. Logo, quando se tem altas concentrações de nitrato, a quantidade de sítios catalíticos na superfície do eletrodo determina se as reações ocorreram ou não [113]. Em altas concentrações, a quantidade de sítios catalíticos deverá ser maior do que quando realizado a redução em baixas concentrações de nitrato. Comparando os resultados de seletividade obtidos para as diferentes concentrações, provavelmente os sítios ativos presentes no eletrodo utilizado era suficiente para proporcionar a redução do nitrato para compostos gasosos, quando na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , ao passo que para concentrações mais altas ( $600 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) os sítios ativos disponíveis não eram suficientes para levar a redução de nitrato até compostos gasosos, acarretando em praticamente a mesma seletividade para nitrito.

Figura 36. Seletividade para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e compostos gasosos (CG) em diferentes concentrações iniciais de nitrato e corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).

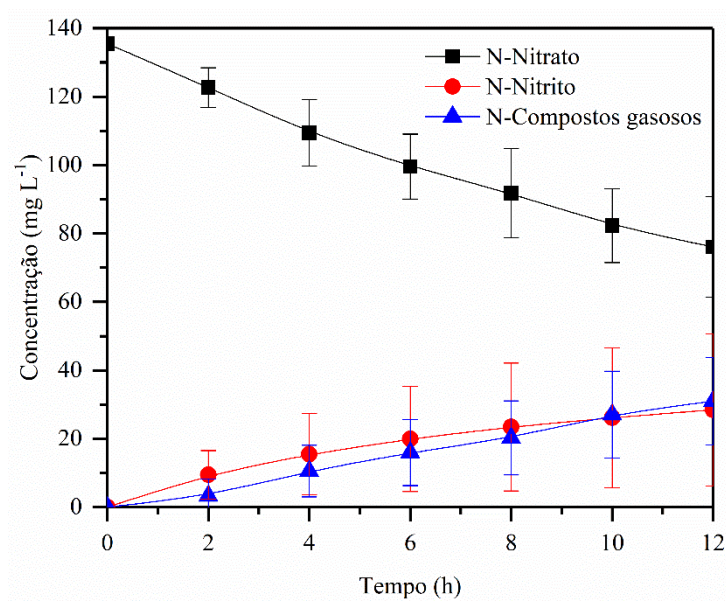


### 5.2.2.2 Efeito da densidade de corrente

Com o intuito de verificar a influência da densidade de corrente no processo de redução de nitrato, foram realizados testes aplicando-se  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 38 A) e  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figuras 37 e 38 A) para a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato. No que diz respeito à redução de nitrato houve um aumento em relação a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , porém a

formação de nitrito e compostos gasosos foram iguais, não havendo um aumento na formação de compostos gasosos. Como anteriormente observado, na solução de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , foi obtido um elevado desvio padrão quando aplicada a densidade de corrente de  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esse desvio pode, também, estar associado com o fato da densidade de corrente aplicada ter sido superior à requerida para esta concentração nesta configuração de célula.

Figura 37. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).

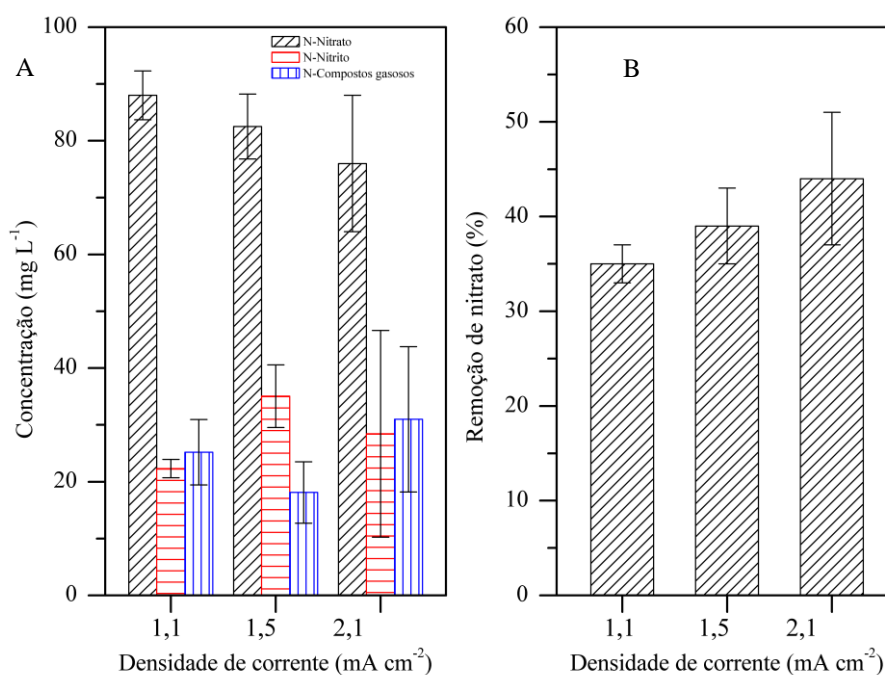


A redução de nitrato foi de  $39\% \pm 4\%$  para  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $44\% \pm 7\%$  para  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 38 B). Li et al. [70] e Kim et al. [60] obtiveram o mesmo comportamento, aumento na redução do íon nitrato com o aumento da densidade de corrente, em célula não dividida e dividida, respectivamente. Pode-se perceber que mesmo com um aumento de densidade de corrente, a redução de nitrato não é aumentada significativamente (Figura 38 B). Esse comportamento pode ser atribuído a hidrólise da água que, provavelmente, ocorre nas maiores densidades de corrente. Ainda, as reações de hidrólise da água podem vir a competir com a redução de nitrato e conseqüentemente influenciar na formação dos produtos de redução.

Por meio da Figura (38 A) nota-se que a maior formação de nitrito ocorreu para a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto que o menor valor foi obtido quando utilizado  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Em relação aos compostos gasosos, foi verificado que na maior densidade de

corrente (Figura 38 A) ocorreu a maior formação dos compostos gasosos, porém, quando aplicado  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a formação de CG foi menor do que em  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figura 38. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  (aq)) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).



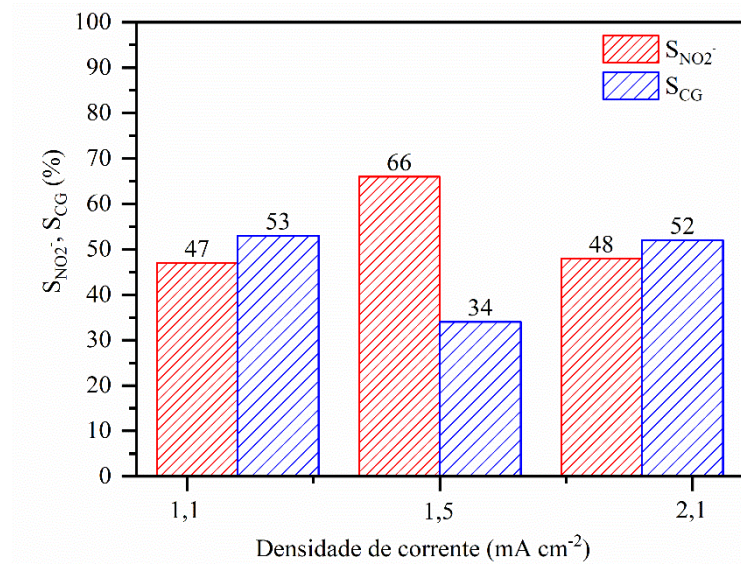
A seletividade (Figura 39) foi 66% para nitrito quando utilizada a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , ao passo que foi 47% para  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e 48% para  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Portanto, é possível perceber que a seletividade não apresentou um perfil de comportamento linear quando testadas as diferentes densidades de corrente. Levando-se em consideração os desvios padrão obtidos nestes testes (Figura 38), nota-se que não há significativa diferença entre os resultados obtidos com as densidades de corrente utilizadas, sendo a redução de nitrato pouco aumentada. Conforme já citado anteriormente, esse comportamento pode ser atribuído a uma desestabilização da célula quando utilizado altas densidades de corrente, além do fenômeno de hidrólise da água.

Em determinados casos, pode ser que a formação de hidrogênio venha a competir com a redução de nitrato [57, 147], logo, com a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  pode ser que a quantidade de  $\text{H}_{2(g)}$  gerado, e consumido, não seja demasiado para que ocorra uma alta



competição com as reações de redução de nitrato, ao passo que para  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  a competição possa ocorrer, não favorecendo a redução de nitrito a compostos gasosos.

Figura 39. Seletividade para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e compostos gasosos (CG) em diferentes densidades de corrente (célula A).



A equação de Butler-Volmer (equação 48) descreve como a corrente elétrica em um eletrodo depende do potencial do mesmo, considerando que tanto uma reação catódica quanto uma anódica podem vir a ocorrer. Para a utilização desta equação deve-se levar em conta a transferência de elétrons e o sobre potencial da eletrorredução,

$$i = i_o \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_a\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_c\right) \right], \text{ onde} \quad \text{Equação 48}$$

$i$  = corrente (mA)

$i_o$  = corrente de troca (mA)

$\alpha_a = \alpha_c$  = coeficientes de troca anódico e catódico (0,5) respectivamente

$\eta_a$  = sobrepotencial anódico (mV)

$\eta_c$  = sobrepotencial catódico (mV)

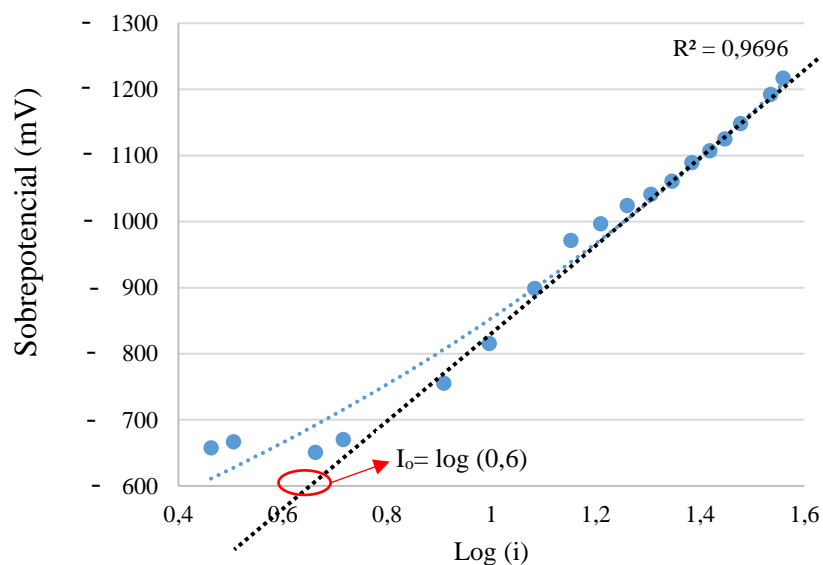
$F$  = Constante de Faraday (96485,33 C/mol)

$R$  = Constante Universal dos gases perfeitos (8,31 J/mol K)

$T$  = Temperatura (K).

Portanto, por meio da equação de Butler-Volmer e utilizando a curva de Tafel, foi calculada a corrente de troca ( $i_0$ ) para a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  como sendo  $4,0 \text{ mA}$  ( $i_0 = \log(i)$ ). Logo, por meio da curva sobrepotencial x  $\log(i)$  (Figura 40), a corrente necessária para que ocorresse uma redução eletroquímica do íon nitrato seria baixa, porém, esta equação não leva em conta a questão do vazão e mudanças de pH, os quais ocorrem durante a realização dos testes.

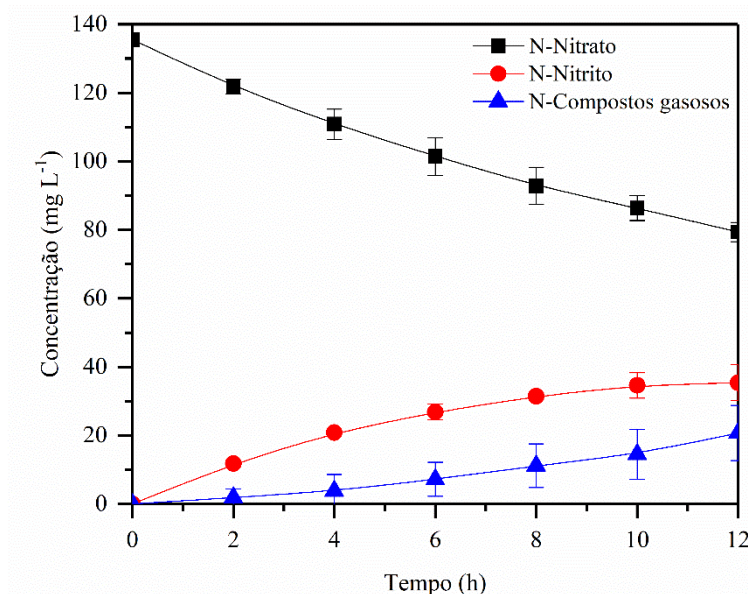
Figura 40. Curva sobrepotencial x  $\log(i)$  para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato obtida na célula A



### 5.2.2.3 Efeito da vazão

Com a redução da vazão de  $1900 \text{ mL min}^{-1}$  para  $460 \text{ mL min}^{-1}$  no compartimento catódico e  $2100 \text{ mL min}^{-1}$  para  $990 \text{ mL min}^{-1}$  no anódico, no final das 12 horas de experimentos, há uma maior redução de nitrato ( $41\% \pm 2\%$ ) (Figura 41) em comparação a vazão normal ( $35\% \pm 3\%$ ) (Figura 32), porém a formação de nitrito é sempre maior do que a de compostos gasosos.

Figura 41. Redução de nitrato e formação de nitrito e compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  (aq)), vazão reduzida e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula A).



Szpyrkowicz e colaboradores [9] estudaram a remoção de nitrato em água por redução eletroquímica em diferentes configurações de reator, variando a vazão durante os experimentos e observaram que a agitação da solução no cátodo possui um efeito negativo na redução de nitrato, possivelmente devido à transferência de oxigênio da fase gasosa, que pode resultar em uma reação que venha a competir com as reações de nitrato.

Considerando a seletividade para os compostos formados, nota-se que a maior seletividade foi para o íon nitrito (64%), sendo 36% seletivo a compostos gasosos. Em comparação com a vazão normal, a seletividade para nitrito aumentou com a diminuição da vazão, visto que com a vazão normal (regime mais turbulento) a seletividade foi maior para compostos gasosos (53%).

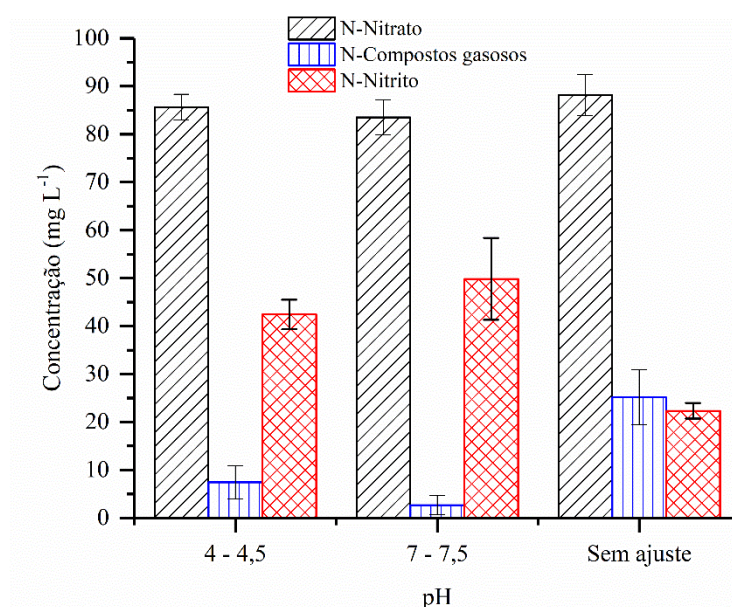
#### 5.2.2.4 Efeito do pH

Buscou-se analisar a influência do pH na redução de nitrato e na formação dos compostos gasosos, na concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato. Para tal, realizaram-se ensaios mantendo-se constante o pH entre 4,0 - 4,5 e 7,0 - 7,5, com solução de ácido sulfúrico (0,5M).

Os resultados obtidos com o ajuste de pH (4,0 - 4,5 e 7,0 - 7,5) indicaram uma pequena formação de compostos gasosos e a redução de nitrato foi praticamente a mesma obtida nos

ensaios com densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  com aumento espontâneo e gradativo de pH (Figura 42). A formação de nitrito foi maior quando o pH foi ajustado com ácido sulfúrico no compartimento catódico, não favorecendo a formação de compostos gasosos. Amônio e amônia não foram formados nessas condições.

Figura 42. Efeito do pH na redução de nitrato usando solução inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  (aq)), após 12 horas de experimento (célula A).



Prasad, Priya e Palanivelu [68] mostraram que a remoção de nitrato é similar em pH 7,0 e 8,0. O autor testou a influência do pH em valores de 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10,0, sendo a redução máxima de nitrato obtida em pH 6,0. Dortsiou e colaboradores [148] observaram que variando o pH entre 0 - 4,0, a redução de nitrato é proporcional à concentração de íons  $\text{H}^+$  na solução inicial, o que pode ser explicado pela teoria geral da redução eletroquímica de ânions do segundo grupo  $\text{XO}_3^-$ , por exemplo, o nitrato. Nessa região de pH, o doador de prótons é o cátion  $\text{H}^+$ , como consequência, há a expectativa que a redução de nitrato seja proporcional à concentração do  $\text{H}^+$ , enquanto que em  $\text{pH} > 4,0$  a redução não depende de pH, uma vez que o doador é a molécula de água.

Referente à seletividade dos compostos formados, tem-se, para o pH de 4 - 4,5 (85% para nitrito e 15% para compostos gasosos) e 7 - 7,5 (96% para nitrito e 4% para compostos gasosos), evidenciando que quando o pH foi mantido constante praticamente todo nitrato reduzido foi seletivo a nitrito. Esperava-se que com o ajuste de pH a formação de nitrito fosse

menor do que sem o ajuste, porém como visto na Figura 42, a formação do íon em questão chegou a ser maior do que em pH alcalino. Um parâmetro importante em processos de eletrorredução é a distância entre os dois eletrodos de trabalho [149]. Dependendo da distância dos mesmos, diferentes energias podem ser requeridas para a transferência de elétrons. No caso, nesta configuração de célula sem o ajuste de pH, a energia requerida para transferir os elétrons até gás nitrogênio, por exemplo, pode ter sido menor do que aquela necessária para a formação do produto quando adicionado ácido sulfúrico em solução. A energia atingida pode ter sido suficiente somente para o fornecimento de elétrons até a redução de nitrito, sendo necessário uma maior aproximação dos eletrodos. Importante citar que a presença do íon sulfato na solução, presente devido ao ajuste de pH, pode vir a obstruir os sítios ativos do cobre e impedir uma eficiente adsorção dos íons no mesmo [119], ou seja, desfavorecendo a redução do íon nitrito a amônio ou compostos gasosos.

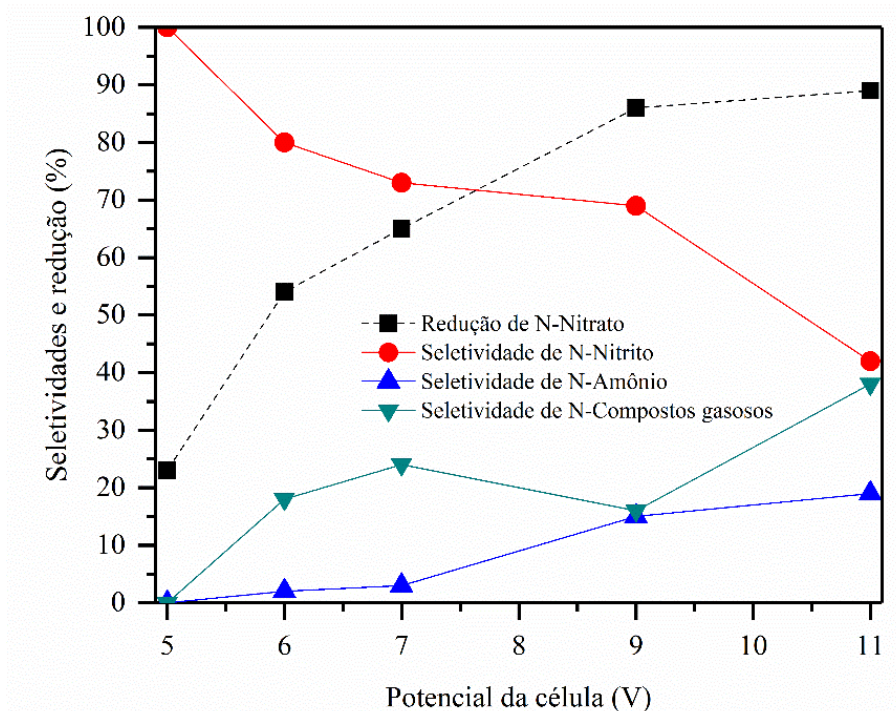
Por fim, nesta configuração de célula, o método utilizado para regular o pH não se mostrou o ideal, pois pode ser que o íon sulfato presente venha a bloquear os sítios ativos do cobre e ainda, a presença de outros íons na solução podem vir a competir com a redução de nitrato. Logo, uma forma de aprimorar a questão do ajuste de pH seria a injeção de hidrogênio gasoso no compartimento catódico, ou ainda, borbulhar gás carbônico no sistema.

#### ***5.2.2.5 Efeito do potencial da célula***

Realizou-se testes fixando o potencial da célula em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V, para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato. O valor de 7 V corresponde ao valor inicial do potencial da célula quando a densidade de corrente aplicada foi de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ainda, o potencial de 5 V corresponde ao valor de potencial final na aplicação de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabela 5). Referente à redução do íon nitrato, nota-se que a mesma aumenta com o aumento do potencial, sendo o máximo de redução (89%) atingido quando aplicado o potencial de 11 V. Pode-se notar que até o potencial de 9 V há um aumento gradativo na redução do íon nitrato, porém a partir deste potencial, a redução do  $\text{NO}_3^-$  permanece praticamente constante, indicando que por mais que se aumente o potencial da célula, a redução do íon não apresentou um aumento significativo. A Figura 43 apresenta a redução de nitrato e seletividade nos potenciais aplicados ao final das 12 horas de experimentos. Sobre a seletividade, há a predominância da formação do íon nitrito em todos os potenciais da célula fixados, sendo a redução de nitrato 100% seletiva a nitrito quando aplicado o potencial de 5 V. Quando aplicado 7 V e 9 V, a seletividade para o

íon nitrito permaneceu praticamente o mesmo, sendo menor no potencial de 11 V. Logo, referente a este íon, a seletividade tende a decrescer em um potencial alto (11 V) e aumentar em baixos valores de potencial (5 V e 6 V).

Figura 43. Redução de nitrato e seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos no modo potencial da célula constante para a concentração inicial de 600 mg L<sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) (célula A).



Referente aos compostos gasosos, a maior seletividade foi alcançada utilizando-se o potencial de 11 V (36%), sendo que o de 7 V apresentou uma seletividade de 25% para este produto. Bosko e colaboradores [73] obtiveram um comportamento semelhante com potencial fixo em 7 V e concentração inicial de nitrato de 549,6 mg L<sup>-1</sup>. Os autores reduziram 40,4% de nitrato, sendo que desses, 35,7% foi convertido a nitrito e somente 4,7% a compostos gasosos, durante 24 horas de experimento e utilizando eletrodo de cobre.

Na tabela 6 são apresentados os valores finais das concentrações obtidas nos testes realizados com o potencial da célula constante e concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup>. Por meio da tabela, fica evidente que com o aumento do potencial da célula, passa-se a possuir um maior desvio padrão nos experimentos (destacado na Tabela 6, em negrito, para os potenciais da célula de 7 V e 11 V). Logo, ao passo que o aumento dos potenciais propicia um

aumento na redução de nitrato, em comparação com o modo corrente da célula constante, a reprodutibilidade dos experimentos é dificultada.

Tabela 6. Concentração de nitrato, nitrito, amônio e compostos gasosos para potencial da célula fixado em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V (concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup> (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq))).

Tempo (h)	Potencial da célula	Concentração de nitrato (N-mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de nitrito (N-mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de amônio (N-mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de compostos gasosos (N-mg L <sup>-1</sup> )
6	5 V	120,0 ± 8,0	15,5 ± 8,0	ND	ND
12		104,5 ± 3,0	31,2 ± 2,0	ND	ND
6	6 V	97,9 ± 1,0	29,0 ± 0,0	ND	8,5 ± 1,2
12		62,1 ± 0,7	58,2 ± 0,7	1,8 ± 1,0	13,4 ± 1,1
6	7 V	<b>80 ± 17,2</b>	<b>40 ± 10,8</b>	<b>0,5 ± 0,4</b>	<b>15,5 ± 11,5</b>
12		<b>47 ± 11,0</b>	<b>65 ± 11,4</b>	<b>2,9 ± 2,0</b>	<b>21 ± 7,4</b>
6	9 V	57,4 ± 7,5	74,8 ± 7,0	3,3 ± 3,0	ND
12		18,5 ± 7,5	80,4 ± 3,5	17,6 ± 6,3	19,0 ± 4,6
6	11 V	<b>62,2 ± 18,6</b>	<b>40,9 ± 11,0</b>	<b>9,4 ± 8,0</b>	<b>22,9 ± 3,5</b>
12		<b>15,1 ± 5,0</b>	<b>50,6 ± 5,3</b>	<b>22,8 ± 10,9</b>	<b>45,9 ± 10,6</b>

Conforme discutido anteriormente, para a concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> (utilizando a densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup>) e concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> (utilizando a densidade de corrente de 2,1 mA cm<sup>-2</sup>), a diminuição na reprodutibilidade dos experimentos pode estar relacionada ao fenômeno de polarização na membrana catiônica. Como o valor de corrente aumenta ao longo do tempo (Figura 44), a célula de eletrorredução pode sofrer uma desestabilização.

De acordo com a Figura 43, pode-se inferir que altos potenciais de célula proporcionam uma formação de amônio e/ou amônia, mesmo que em pequenas concentrações, à medida que em baixos potenciais de célula (5 V), esses íons não são formados. O mesmo comportamento foi obtido por Sinha [66], que demonstrou em seu trabalho que ao aplicar um potencial constante de 10 V, obteve-se uma total redução de nitrato nas concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> e 500 mg L<sup>-1</sup>, sendo o pH inicial das soluções 7 e 9. O principal produto formado foi amônia, provavelmente, devido ao alto potencial aplicado durante os experimentos [66].

Através da tabela 6 nota-se que a maior formação de compostos gasosos (45,9 ± 10,6 N-mg L<sup>-1</sup>) foi obtida quando aplicado o potencial de 11 V, ao passo que nos mais baixos potenciais aplicados (5 V e 6 V) os valores de compostos gasosos foram baixos (ND e

13,4 ± 1,1 N-mg L<sup>-1</sup>, respectivamente), sendo a formação de nitrito a predominante (30,2 ± 2,0 N-mg L<sup>-1</sup> e 58,2 ± 0,7 N-mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). É importante destacar que dos 45,9 mg L<sup>-1</sup> de compostos gasosos formados quando aplicado o potencial da célula constante em 11 V, 7 mg L<sup>-1</sup> estão na forma de amônia.

A densidade de corrente aumentou ao longo do tempo para todas as variações estudadas (Figura 44). Para o potencial da célula fixo em 7 V, por exemplo, a densidade de corrente aplicada foi aumentando ao longo das 12 horas, variando de 1,5 ± 0 a 3,9 ± 0,1 mA cm<sup>-2</sup>. No potencial de 5 V, o valor final da densidade de corrente variou de 0,8 ± 0,1 a 1,6 ± 0,4 mA cm<sup>-2</sup> (Figura 44).

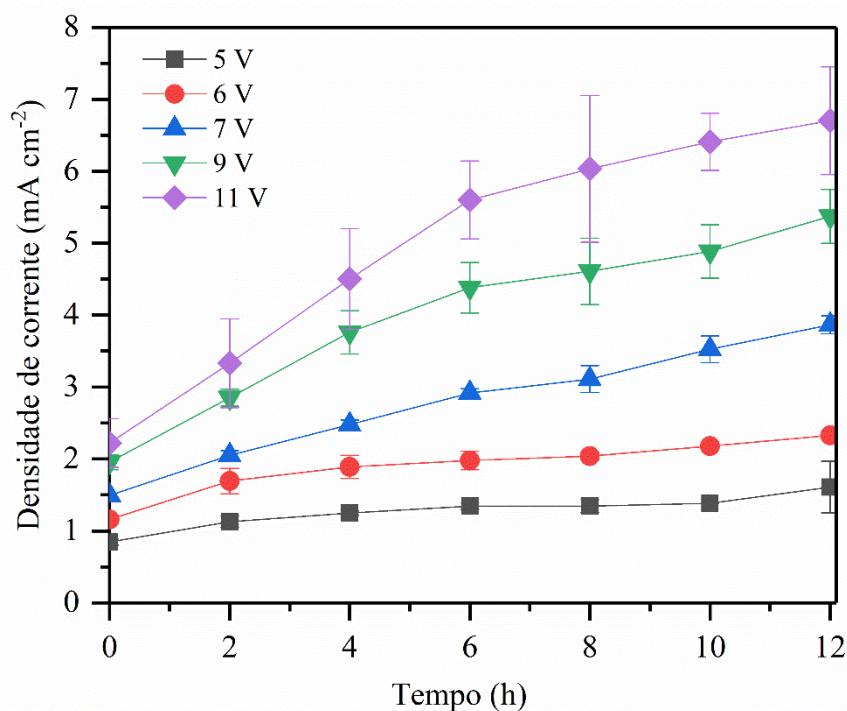
Por meio da equação 49 pode-se calcular a corrente limite ( $I_L$ ), a qual representa a corrente a qual a taxa de reação eletroquímica não é mais dependente da taxa de corrente, mas sim da difusão do volume para a superfície do eletrodo. Essencialmente, a concentração na superfície do eletrodo é zero e a taxa eletroquímica é limitada à transferência de massa e difusão à superfície do eletrodo [150]. Logo, a corrente limite teórica foi calculada considerando que a redução de nitrato a nitrito requer 2 elétrons ( $n$ ), assumindo um coeficiente de difusão do nitrato em água ( $D$ ) como 1,027 x 10<sup>-9</sup> (calculado pelo método Wilke-Chang [151]), sendo  $F$  a constante de Faraday e adotando que a camada de difusão entre o eletrodo e solução ( $\delta$ ) é de 0,01 mm.

$$I_L = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_b}{\delta} \quad \text{Equação 49}$$

Por meio do cálculo da  $I_L$ , foi possível perceber que a densidade de corrente a qual seria requerida para a redução de nitrato a nitrito seria 8 mA cm<sup>-2</sup>, algo próximo a atingida quando utilizada o potencial de 11 V, logo a densidade de corrente obtida nesta variante, por mais que proporcione uma alta redução de nitrato, teoricamente favorece a redução a nitrito.



Figura 44. Variação da densidade de corrente com o tempo da célula eletrolítica com o potencial da célula fixada em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V, com concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  (aq)) (célula A).

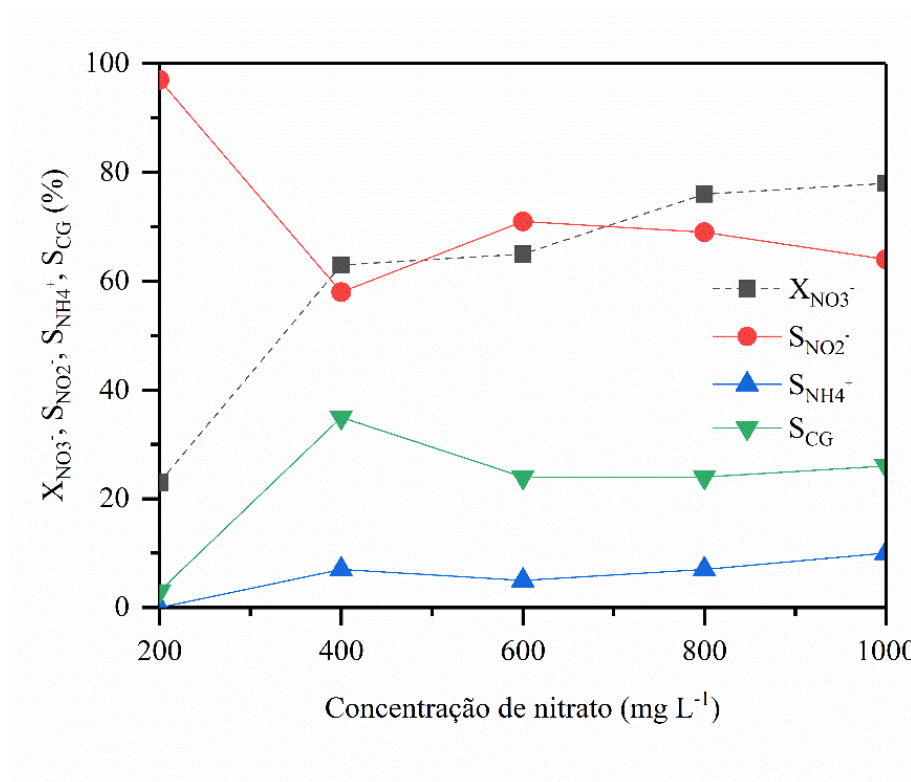


Após a realização dos ensaios em modo corrente e potencial da célula constante, foi possível comparar os dois métodos. Sobre a redução de nitrato, ficou evidente que no modo potencial de célula constante obteve-se uma maior redução de nitrato e isso deve-se, provavelmente, às altas densidades de correntes atingidas. Um fato importante a ser destacado é a formação do íon amônio, o qual não se faz presente no modo corrente da célula constante, mas passa a ser formado no modo potencial de célula constante. A formação de amônio foi a níveis de traços no potencial fixo em 6 V, mas passou a apresentar valores significativos quando aplicado 9 V na célula. A formação do  $\text{NH}_4^+$  (aq) passou a ocorrer quando a densidade de corrente ultrapassou o valor de  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  no potencial de 6 V, ao passo que em 11 V o mesmo foi detectável quando atingida a densidade de corrente de  $3,41 \text{ mA cm}^{-2}$ . Logo, pode-se inferir que por meio da aplicação de altas densidades de corrente a formação de amônio pode ser favorecida.

Visando identificar a influência da concentração inicial de nitrato no modo potencial de célula constante, foram realizados testes em diferentes concentrações iniciais de nitrato com o potencial fixo em 7 V, devido ao fato deste valor apresentar uma formação de compostos

gasosos semelhante a 11 V, porém com um possível menor gasto energético. Foram realizados testes com concentrações de 200 mg L<sup>-1</sup>, 400 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup>, 800 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 45 apresenta a redução de nitrato e seletividade para os compostos nitrogenados nas diferentes concentrações.

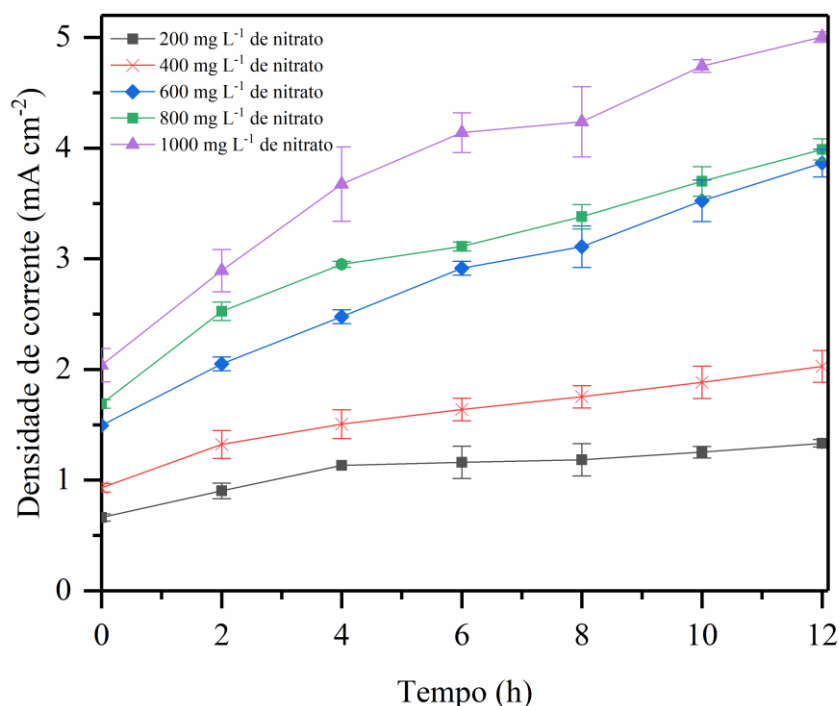
Figura 45. Redução de nitrato e seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos em diferentes concentrações de nitrato no potencial da célula constante em 7 V (célula A).



Pode ser observado, por meio da Figura 45, que ao aumentar a concentração de nitrato, houve um aumento da redução do íon. Em 200 mg L<sup>-1</sup>, apenas 24% foi reduzido, enquanto que em 400 mg L<sup>-1</sup> e 600 mg L<sup>-1</sup> a redução foi de cerca de 65%. Quando testada uma concentração inicial de nitrato de 800 mg L<sup>-1</sup>, 75% de nitrato foi consumido e em 1000 mg L<sup>-1</sup> houve uma redução de 78%. Esse comportamento pode ser atribuído as densidades de corrente obtidas durante os testes. Nota-se que quanto maior é a concentração de nitrato, mais alta é a densidade de corrente atingida na célula (Figura 46). Com 1000 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, o máximo valor obtido foi de  $7,0 \pm 0,7$  mA cm<sup>-2</sup>, enquanto que em 200 mg L<sup>-1</sup> o valor máximo foi de  $1,6 \pm 0,3$  mA cm<sup>-2</sup>. Este incremento de corrente pode ser associado à formação de nitrito e amônio, sendo que uma maior densidade de corrente proporciona uma maior formação do íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq). Ainda, a redução do nitrato é maior em soluções mais concentradas, provavelmente

devido à baixa transferência de massa que ocorre quando já se possui baixas concentrações do íon nitrato em solução. Além disso, a redução pode ser maior em soluções mais concentradas devido à maior condutividade do sistema obtida com mais íons  $\text{NO}_3^-$  em solução.

Figura 46. Densidades de corrente obtidas para diferentes concentrações de nitrato no potencial de célula constante em 7 V (célula A).



O  $\text{NO}_3^-$ (aq) foi, principalmente, reduzido a íon nitrito. Os valores de  $\text{NO}_2^-$ (aq) obtidos para 200 mg L<sup>-1</sup>, 400 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup>, 800 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> foram: 10 mg L<sup>-1</sup>, 33 mg L<sup>-1</sup>, 65 mg L<sup>-1</sup>, 95 mg L<sup>-1</sup> e 112 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, evidenciando que o potencial de célula constante fornece uma maior formação de nitrito nas diferentes concentrações estudadas. As seletividades mais altas e mais baixas para compostos gasosos foram obtidas em 400 mg L<sup>-1</sup> (35%) e 200 mg L<sup>-1</sup> (3%), respectivamente. Quando a concentração inicial de nitrato foi de 600 mg L<sup>-1</sup> e 800 mg L<sup>-1</sup>, a formação de compostos gasosos foi a mesma (24%) e em 1000 mg L<sup>-1</sup> obteve-se 26% de compostos gasosos.

Por fim, após realizados os testes nas condições operacionais supracitadas, nota-se que a configuração de célula A consiste em uma alternativa para a redução do íon nitrato e consequente formação dos mais diversos compostos nitrogenados, a preferir o gás nitrogênio. Por meio do teste em diferentes concentrações, foi possível averiguar que a redução do nitrato

é possível tanto em baixas quanto em altas concentrações. O modo de operação possui alta influência na redução do íon em questão. No modo corrente da célula constante, com o aumento da corrente obteve-se uma maior redução de nitrato, sendo nitrito e compostos gasosos os produtos formados. No modo potencial de célula constante, há um aumento considerável na redução de nitrato, se comparado com o modo corrente de célula constante, porém, o principal produto formado é o íon nitrito ao invés dos compostos gasosos. O grau de agitação da solução na célula apresentou-se como uma variável importante, ao passo que se percebeu que com uma menor agitação há um aumento na redução do íon nitrato. Ainda, por mais que o pH seja uma variável crítica no processo de eletrorredução, nesta configuração de célula, quando o mesmo foi controlado com a adição de ácido sulfúrico, não houve benefícios para a formação de compostos gasosos, ao contrário, ficou evidente a maior formação de nitrito.

### 5.3 EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS REALIZADOS NA CÉLULA B

Nesta seção serão apresentados os testes realizados na configuração de célula B.

#### 5.3.1 Comportamento do pH, condutividade e potencial da célula

A seguir serão realizadas as discussões referentes aos parâmetros relacionados aos valores de pH, condutividade e potencial da célula B, os quais foram monitorados durante a realização dos ensaios de 6 horas.

### 5.3.1.1 Comportamento do pH

Na Tabela 7 são apresentados os valores de pH inicial e final para algumas condições operacionais.

Tabela 7. Valores de pH obtidos na célula eletrolítica B com a concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)).

Densidade de corrente	Tipo de eletrodo	Compartmento anódico		Compartmento catódico		
		pH Inicial	pH Final	pH Inicial	pH Final	
Modo galvanostático	1,1 mA cm <sup>-2</sup>	Placa de cobre (1,1 mA cm <sup>-2</sup> )	4,6	2,2	6,5	11,5
		Placa de cobre com Pd/In	5,0	2,2	6,5	11,2
		Placa de cobre com <i>pellets</i> 1%Pd	5,5	2,1	6,4	11,3
		Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5%Pd	4,9	2,1	6,8	11,3
		Placa de cobre com <i>pellets</i> 5%Pd	5,0	2,1	6,2	11,5
	1,1 mA cm <sup>-2</sup>	Esponja de Ni	5,6	2,2	6,2	11,6
		Esponja de Ni-Cu	5,7	2,3	6,5	11,4
		Esponja de Ni-Pd	4,5	2,0	6,4	11,9
		Esponja de Ni-Pd-Cu	5,6	2,2	6,3	11,7
		Esponja de Ni-Cu-Pd	5,4	2,5	6,4	11,6
	1,5 mA cm <sup>-2</sup>	Esponja de Cu	5,3	2,2	6,1	11,8
		Placa de cobre com fibra 1%Pd	5,2	2,3	6,5	11,6
		Placa cobre com fibra 3%Pd	5,0	2,2	6,1	11,7
	Modo potencioestático	Potencial do eletrodo				
-0,9 V <sub>Ag/AgCl</sub>		Placa de cobre	5,2	2,2	6,5	11,2
-0,9 V <sub>Ag/AgCl</sub>		Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5%Pd	5,3	2,3	6,4	11,3
-0,9 V <sub>Ag/AgCl</sub>		Placa de cobre com fibra 2,5%Pd	5,0	2,2	6,3	11,3

Assim como na célula A, em todos os experimentos sem ajuste de pH, como relatado no item 5.2.1.1, o valor do pH na solução catódica aumentou de 6,5 para 12,0 na primeira hora de experimento, e este valor é mantido até o final das 6 horas. No compartimento anódico, o pH da solução diminuiu de 6,0 para a média de 2,2.

### 5.3.1.2 Comportamento da condutividade

Assim como na célula A, a condutividade dos compartimentos aumentou em todas as condições estudadas, sendo justificável devido às reações ocorridas no eletrodo (conforme

discutido no item 5.2.1.2). Na Tabela 8 são apresentados os valores de condutividade de algumas condições operacionais utilizadas na célula B.

Tabela 8. Condutividade das soluções de trabalho nos diferentes parâmetros operacionais, na célula eletrolítica B com a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ).

Eletrodo	Densidade de corrente	Compartimento	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	
			Inicial	Final
Placa de cobre	1,1 $\text{mA cm}^{-2}$	Catódico	1195	2630
		Anódico	2630	3420
Placa de cobre com Pd/In		Catódico	1174	2165
		Anódico	1980	3212
Placa de cobre com <i>pellets</i> 1%Pd		Catódico	1140	2460
		Anódico	1980	3390
Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5%Pd		Catódico	1035	2510
		Anódico	1976	3152
Placa de cobre com <i>pellets</i> 5%Pd		Catódico	1175	2750
		Anódico	2110	3360
Esponja de Ni		Catódico	1085	2670
		Anódico	1920	3350
Esponja de Ni-Cu		Catódico	1190	2130
		Anódico	2200	3270
Esponja de Ni-Pd		Catódico	1019	2190
		Anódico	1909	3140
Esponja de Ni-Pd-Cu		Catódico	1038	1980
		Anódico	1909	3140
Esponja de Ni-Cu-Pd		Catódico	1038	1980
		Anódico	1800	3000
Esponja de Cu	Catódico	1125	2210	
	Anódico	1927	3300	
Placa de cobre com fibra 3%Pd	1,5 $\text{mA cm}^{-2}$	Catódico	1026	1820
	Anódico	1936	3100	

### 5.3.1.3 Comportamento do potencial da célula

O potencial da célula, nos diferentes parâmetros operacionais, apresentou o mesmo comportamento do que na célula A. Os mesmos diminuem ao longo dos experimentos, sendo a média final  $9,4 \pm 0,2 \text{ V}$  quando utilizado o eletrodo plano de cobre e suas variantes com  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . A média do potencial final, quando foram utilizados eletrodos na forma de esponjas, foi de  $7,6 \pm 0,2 \text{ V}$  ( $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), enquanto que com o eletrodo plano de cobre e densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  foi  $10,8 \pm 0,5 \text{ V}$ . Por meio da Tabela 9 são apresentados alguns valores inicial e final de potencial da célula obtidos durante os testes realizados.

Tabela 9. Valores de potencial da célula para alguns parâmetros operacionais da célula B com a concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)).

	Características do sistema	Potencial (V)	
		Inicial	Final
1,1 mA cm <sup>-2</sup>	Placa de cobre	16,6	9,4
	Placa de cobre com pellets 1%Pd	15,7	9,5
	Placa de cobre com pellets 2,5%Pd	15,7	9,2
	Placa de cobre com pellets 5%Pd	11,8	7,5
	Esponja de Ni	11,0	7,6
	Esponja de Ni-Cu	12,2	7,6
	Esponja de Ni-Pd	12,3	7,9
	Esponja de Ni-Pd-Cu	11,3	7,6
1,5 mA cm <sup>-2</sup>	Placa de cobre	16,3	10,9
	Placa de cobre com fibra 2,8%Pd	17,7	11,0
	Placa de cobre com fibra 2,8%Pd e ajuste de pH	15,5	11,1
	Placa de cobre com pellets 2,5%Pd e ajuste de pH	15,0	10,0

### 5.3.2 Efeito de diferentes parâmetros na redução de nitrato e formação dos produtos nitrogenados na Célula B

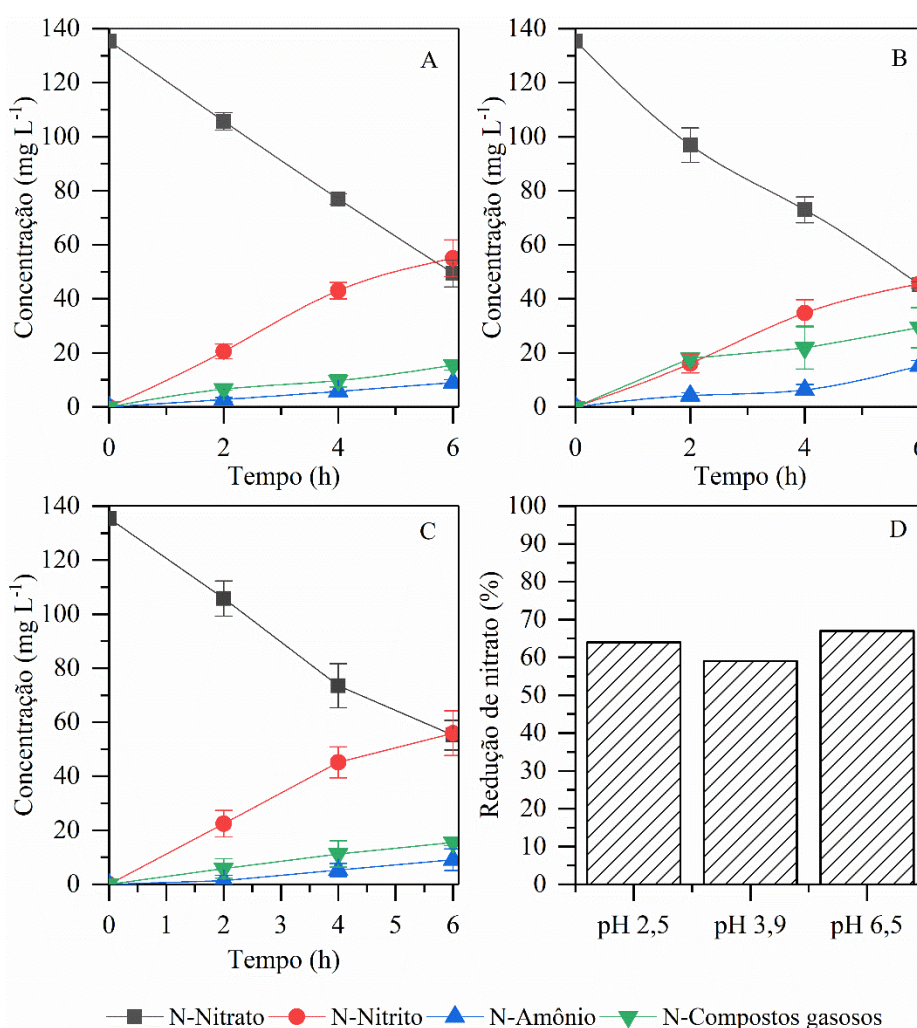
#### 5.3.2.1 Efeito do pH inicial nos experimentos realizados na célula B

Foram realizados testes objetivando o estudo da influência do pH inicial da solução na redução do íon nitrato e formação dos compostos gasosos, utilizando uma densidade de corrente de 1,5 mA cm<sup>-2</sup>. Através da Figura 48 pode-se perceber que o pH inicial, nesta configuração de célula, não representa uma variável que possa alterar a redução do íon nitrato. Com o pH inicial em 2,5, 3,90 e 6,5 a redução de nitrato foi praticamente a mesma (Figura 47, D). Os produtos formados quando o pH inicial foi 2,5 e 3,9 foram similares, indicando que a alteração do pH inicial não ocasiona grandes mudanças na redução do nitrato e formação dos compostos gasosos.

Referente a redução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o comportamento foi semelhante ao encontrado por Huang et. al [152], o qual evidenciou que o pH inicial não foi um fator chave para a redução do íon. Li et. al [70] estudaram o efeito do pH inicial na eletrorredução de nitrato utilizando eletrodo de ferro. Os autores concluíram, assim como neste estudo, que utilizando o pH inicial de 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0 a redução eletroquímica do nitrato foi semelhante para todas as variações apresentadas.

Os valores similares de redução final podem ser justificados devido a rápida formação de hidroxilas durante as reações que estão ocorrendo. Essa formação de  $\text{OH}^-$  favorece o aumento de pH em todas as variações estudadas, sendo o valor final médio, no compartimento catódico, igual a 12. Nota-se, por meio da Figura 47 B, que a maior formação de compostos gasosos ( $30 \text{ N-mg L}^{-1}$ ) ocorreu quando o pH inicial dos experimentos foi 3,9 e isso pode ter ocorrido, pois, com este valor inicial de pH, há uma maior presença de  $\text{H}^+$  na solução e a quantidade de sulfato presente na mesma pode não obstruir os sítios ativos do cobre tanto quanto em uma solução com pH inicial de 2,5 (valor inicial de sulfato de sódio de  $148 \text{ mg L}^{-1}$  para pH inicial de 2,5 e  $8 \text{ mg L}^{-1}$  para pH inicial de 3,9).

Figura 47. Redução de nitrato e formação dos produtos em diferentes pH iniciais na célula B com a concentração de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . (A) pH inicial de 2,5; (B) pH inicial de 3,9; (C) pH inicial de 6,5 e (D) redução de nitrato nos diferentes pH iniciais (célula B).



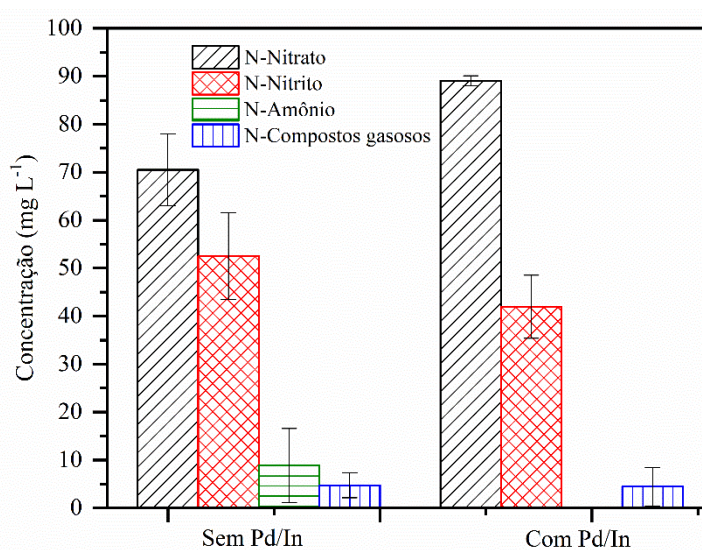


Para as três condições iniciais de pH, não foi detectado a presença de amônio no lavador de gases, indicando que amônia não foi formada durante a realização dos testes.

### 5.3.2.2 Uso do catalisador Pd/In

Primeiramente, tentou-se replicar os experimentos já realizados na célula A utilizando o catalisador Pd/In na forma de pó, porém isto não foi possível, pois o catalisador era destruído na célula, devido à vazão da mesma. Então, na célula B, realizaram-se os ensaios com Pd/In no compartimento catódico com e sem o ajuste de pH e aplicando uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . O pH dos experimentos, nos testes com catalisador, foi 11,5 no compartimento catódico, enquanto que no anódico foi de 2,2, no final das seis horas, sendo o resultado praticamente o mesmo sem o catalisador. Em relação à remoção de nitrato, sem catalisador, o mesmo reduziu  $49\% \pm 6\%$ , sendo a proporção de nitrito e formação de compostos gasosos em relação à redução de nitrato, praticamente a mesma com o catalisador Pd/In (Figura 48). Observa-se que, diferentemente do que ocorrido na célula A, amônio foi detectado no final dos experimentos realizados na célula B, sem o catalisador. Esse resultado demonstra que a configuração da célula e as condições hidrodinâmicas influenciam a redução de nitrato e formação dos produtos.

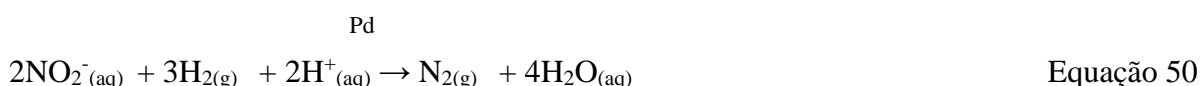
Figura 48. Redução de nitrato e formação de nitrito, amônio e compostos gasosos para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula B).



Yang e colaboradores [153] mostraram que na hidrogenação catalítica com Pd–Cu/TiO<sub>2</sub>, em pH 12,0, há alta seletividade para nitrito, mas, em pH ácido há a hidrogenação de nitrito para gás nitrogênio. Essa hidrogenação ocorre porque o nitrito é ativo em sítios no paládio e é reduzido nesses sítios. Em ambos os casos não foi detectado amônio no lavador de gases.

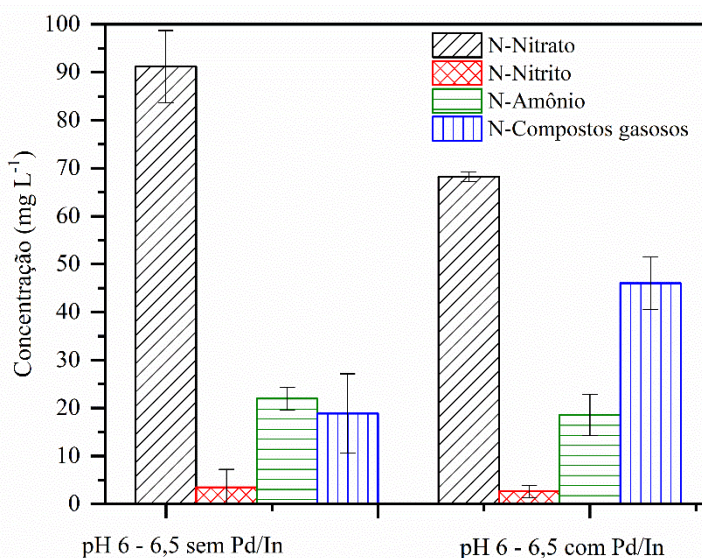
Berndt e colaboradores [154] ajustaram o pH dos seus experimentos com paládio em 6,0 com ácido sulfúrico ou clorídrico. Então, com a finalidade de controlar o pH na célula B, o mesmo foi fixado em 6,0 - 6,5 (usando ácido sulfúrico). A Figura 49 mostra os resultados com pH 6,0 - 6,5 com e sem utilização de Pd/In. O resultado, sem catalisador, indica uma redução média de 33% ± 6%, sendo que 14% ± 6% dessa redução é convertida a compostos gasosos. Com o catalisador houve uma redução de 50 ± 1% de nitrato e desses 34 ± 3% foi convertido a compostos gasosos. O metal índio atua como um precursor da redução de nitrato, incrementando a redução do íon em questão, juntamente com o eletrodo de cobre.

Logo, o uso do catalisador e ajuste de pH forneceu uma baixa formação de nitrito, sugerindo a ocorrência da hidrogenação do NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(aq), de acordo com a Equação 50 [155]:



Zhao et al. [156] mostraram em seus estudos com que 0,4%Pd-4%Cu/Al em pH 4,0 resultou em uma alta seletividade para gás nitrogênio (34%).

Figura 49. Redução de nitrato e formação de nitrito, amônio e compostos gasosos para a concentração inicial de 600 mg L<sup>-1</sup> de nitrato (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) e densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup> (célula B).

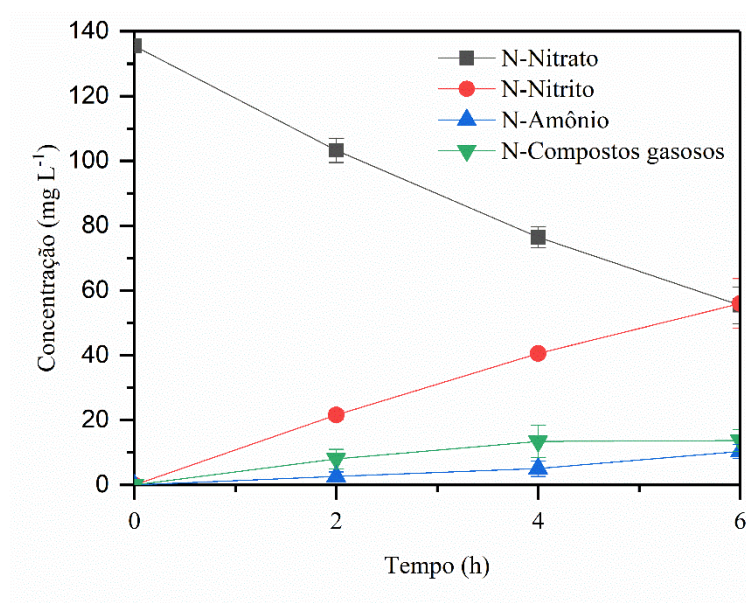


### 5.3.2.3 Estudo da influência do uso de catalisador Pd suportado em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma de pellets

Como os testes com o catalisador Pd/In mostraram-se eficientes na redução de nitrato e formação de compostos gasosos, foram sintetizados catalisadores de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , na forma de *pellets*, impregnados com paládio, com o intuito de testar como o mesmo poderia vir a diminuir a seletividade para o íon  $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ . Foi escolhido trabalhar com o catalisador em *pellets* devido à facilidade de manuseio e menor perda de catalisador, se comparado com a forma em pó utilizada anteriormente.

Para a realização destes experimentos, fez-se a utilização da configuração de célula B, sendo os catalisadores com paládio, no formato de *pellets*, colocados no compartimento catódico, próximo ao eletrodo de cobre. A Figura 50 apresenta a redução de nitrato e os produtos formados para uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  sem ajuste de pH da solução catódica e sem o uso de catalisador. É possível identificar que o N-Nitrato foi reduzido em  $59\% \pm 2\%$  e o principal produto formado foi o íon nitrito ( $60 \text{ N-mg L}^{-1}$ ).

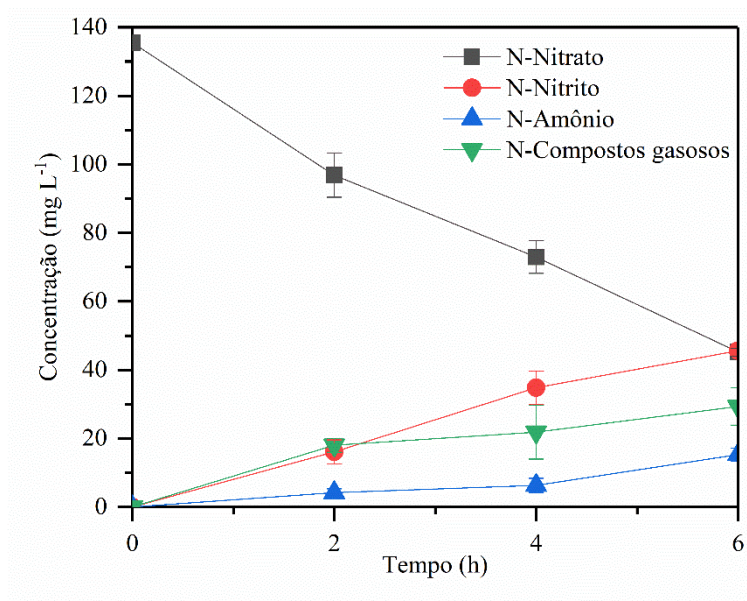
Figura 50. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ), densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , sem catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B).



O mesmo comportamento foi obtido usando a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 51), no entanto, houve uma maior redução de nitrato ( $67\% \pm 1\%$ ) do que com

1,1 mA cm<sup>-2</sup>. A formação de N-Compostos gasosos (29 N-mg L<sup>-1</sup>) quando se aplicou 1,5 mA cm<sup>-2</sup> também foi maior em comparação a 1,1 mA cm<sup>-2</sup> (4 N-mg L<sup>-1</sup>).

Figura 51. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup> (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)), densidade de corrente de 1,5 mA cm<sup>-2</sup>, sem catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B).



Ainda, para ambos os valores de densidade de corrente, houve a formação de nitrito em grande quantidade, e esse fato pode ser associado ao uso de eletrodo de cobre [65, 157]. Objetivando aumentar a formação de compostos gasosos, foi utilizado o catalisador [12, 110, 126] sintetizado na forma de *pellets*.

Em ambas as densidades de corrente não foi detectado a presença de amônio no lavador de gases, indicando que, possivelmente, essas densidades de corrente são baixas para que o íon nitrato seja reduzido a amônia.

Por meio da Tabela são mostrados os resultados obtidos para remoção de nitratos e seletividade para compostos de nitrogênio nos experimentos realizados com a densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup>, sem ajuste de pH da solução catódica e diferentes cargas de paládio suportado em γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 10. Remoção de nitrato e seletividade de compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , eletrodo de cobre, com e sem uso do catalisador e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B).

Características do sistema	X (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	$S_{\text{GC}}$ (%)
Placa de cobre sem Pd <i>pellets</i>	59	70	13	17
Placa de cobre com 1% Pd <i>pellets</i>	59	72	9	19
Placa de cobre com 2,5% Pd <i>pellets</i>	56	51	8	41
Placa de cobre com 5% Pd <i>pellets</i>	50	56	9	35

Como pode ser visto na Tabela 10, a mesma redução de nitrato (59%) foi obtida usando o eletrodo de cobre sem *pellets* e com *pellets* contendo 1% de Pd. Ainda, os valores de nitrito e amônio formados não apresentaram diferenças significantes. Por meio destes resultados, pode-se inferir que 1% de Pd foi um baixo valor para que ocorra a redução do íon nitrito a compostos gasosos ou o sistema apresenta uma limitação de hidrogênio disponível. A seletividade para compostos gasosos aumentou quando utilizado 2,5% e 5% de Pd nos *pellets*, apresentando valores próximos. Logo, a utilização dos *pellets* que contenham 2,5% de paládio pode ser uma alternativa para se obter uma maior seletividade para compostos gasosos, com um menor custo de síntese do catalisador. Ainda, percebe-se que neste valor (2,5% de Pd) existe uma relação ótima entre conversão e seletividade. Alguns aspectos deste catalisador sintetizado são discutidos com base nos resultados de DRX e imagem proveniente do MEV. Por meio da Figura 52 é apresentado o espectro de DRX obtido e pode-se observar que os picos correspondentes à fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  são vistos em valores de  $36,7^\circ$ ,  $40,0^\circ$ ,  $45,7^\circ$  e  $66,7^\circ$  [158-161] na Fig. 52). O sinal é atribuído à presença das espécies de Pd metálico que aparecem no padrão B em torno de  $39,7^\circ$  [158] (5-0681 cartão JCPDS, ■). Não foi observada degradação de fase na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e, após a síntese, nenhum pico de óxido de paládio foi detectado na amostra, sugerindo que o Pd estava presente na forma reduzida no catalisador. Isto é coerente com um sistema redutor em que continuamente a espécie redutora está se regenerando. O mesmo comportamento foi obtido nos catalisadores usados, ou seja, não houve pico de óxidos. Através da imagem MEV (Figura 53), pode-se observar várias partículas brilhantes e estas são associadas ao Pd presente no suporte de alumina. As mesmas estão bem distribuídas na superfície do catalisador, o que favorece a eficiência para redução dos nitratos e nitritos.

Figura 52. Padrões de DRX dos *pellets* de alumina revestidos com Pd: A. 2,5% de Pd (catalisador usado), B. 2,5% de Pd (catalisador não usado), C. 5% de Pd (usado), D. 5% de Pd (não usado), E. Alumina.

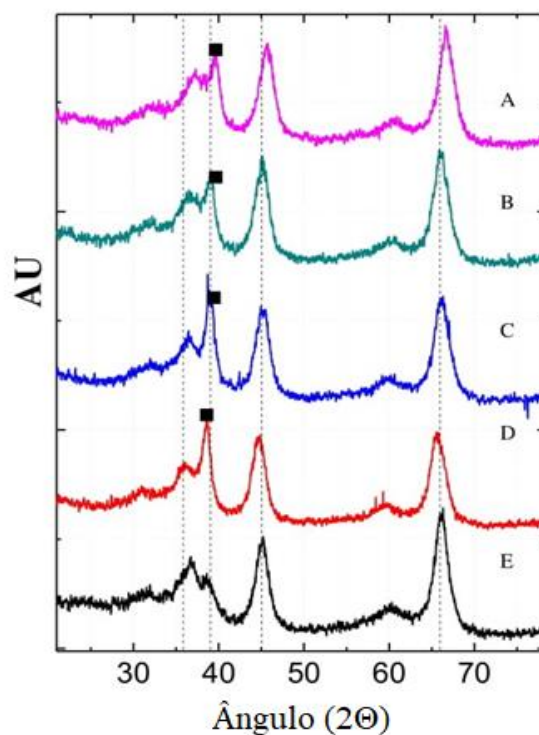
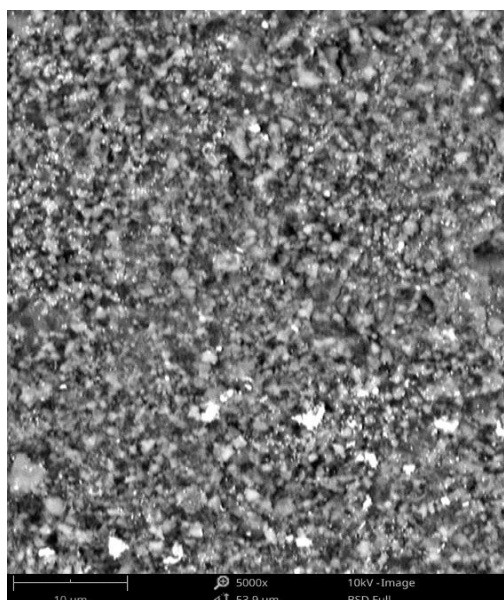


Figura 53. Imagem de MEV para os pellets de alumina impregnados com 2.5% de Pd.



Por meio da Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos na remoção de nitrato e seletividade para os compostos de nitrogênio nos experimentos realizados com a densidade

de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sem ajuste de pH da solução catódica e 2,5% de carga de paládio em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 11. Remoção de nitrato e seletividade de compostos nitrogenados no tratamento de solução de nitrato com concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , eletrodo de cobre, com e sem uso de 2,5%Pd/  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  e sem ajuste de pH da solução catódica (célula B).

Características do sistema	X (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	$S_{\text{GC}}$ (%)
Placa de cobre sem <i>pellets</i> de Pd	67	50	17	33
Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5% Pd	60	31	34	35

Como pode ser observado na Tabela 11, quando usado o eletrodo de cobre com os *pellets* 2,5% Pd e  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a seletividade para compostos gasosos foi de 35% enquanto que nitrito e amônio foi de 34%. Comparando com os dados obtidos para  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e relatados na Tabela 10 (seletividade de 41% para compostos gasosos, 51% para nitrito e 8% para amônio), observa-se que a seletividade para compostos gasosos e para nitrito foi menor, enquanto que para amônio aumentou em  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Isto é esperado porque, quando há uma maior disponibilidade de corrente, haverá mais hidrogênio obtido pela hidrólise da água, na superfície do eletrodo, sendo que este  $\text{H}_{2(\text{g})}$  contribui na redução do nitrito obtendo-se, assim, uma maior proporção de amônio.

Embora o uso do catalisador tenha melhorado a seletividade para amônio e compostos gasosos, pode-se observar que, nas duas densidades de corrente, a formação de nitrito ainda foi alta. Wang et al. [7] realizaram testes eletrocatalíticos para redução de nitrato com eletrodo de Pd/Sn ativado com carbono na proporção de 4:1. A célula foi dividida usando uma membrana Nafion 117, e a operação deu-se em corrente constante e pH 7,6. Em 4 horas de experimento, conduzido com  $24,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq) e densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , 96% de nitrato foi removido e convertido principalmente em amônia e gás nitrogênio.

Yang et al. [162] realizaram a redução catalítica de nitrato utilizando Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> e mostraram que em pH alcalino a atividade de redução de nitrato é alta, enquanto a atividade de redução de nitrito ocorre em pH ácido. Para identificar a influência do pH na redução catalítica de nitrato, Pintar e Batista [163] estudaram a redução química de  $\text{NO}_3^-$ (aq) em duas etapas. Em um primeiro reator, com pH acima de 11, os autores usaram Pd-Cu/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  para reduzir o íon

nitrito a nitrito. No segundo reator, a redução foi feita com Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em pH 4,5 e a seletividade foi para gás nitrogênio. Mikami [164] estudou a cinética e a adsorção na hidrogenação do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) e observou que, em valores de pH superiores a 7, o mesmo é menos adsorvido na superfície do catalisador, uma vez que o OH<sup>-</sup> poderia inibir a adsorção de nitrito no catalisador.

Levando-se em consideração os trabalhos supracitados, e os já relatados neste estudo, foram realizados testes com o pH da solução catódica ajustado (6,0 - 6,5), com *pellets* 2,5% de Pd e densidade de corrente de 1,1 e 1,5 mA cm<sup>-2</sup>.

Na Figura 54 são apresentados os dados de redução de nitratos obtidos usando a densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup>, sem catalisador e com ajuste de pH. É evidente, comparando a Figura 50 e a Figura 54, que com o ajuste do pH a redução do nitrato diminui. Em condições alcalinas (sem ajuste de pH, Figura 50), a redução de nitrato foi de 59% em 6 horas de experimentos e em condições ácidas (com ajuste de pH, Figura 54), apenas 33% do nitrato foi reduzido. Isso já era esperado e está de acordo com o trabalho de Yang et al. [162] e Prasad et al. [68].

A diminuição na redução de nitrato, em condições ácidas, pode estar associada ao ânion sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq)) adicionado na solução. Huang et al. [152] estudaram a influência de ânions (Cl<sup>-</sup>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq)) na redução eletroquímica de nitrato e mostraram que ânions podem diminuir a redução deste íon devido ao bloqueio do sítio ativo do metal. Ainda, de acordo com de Vooy et al. [112], a redução do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) pode ser menor na presença de sulfato, pois o mesmo pode bloquear a adsorção de nitrato nos sítios ativos do cobre e paládio.

Por meio da Figura 55 são apresentados os resultados da redução de nitrato obtidos usando a densidade de corrente de 1,5 mA cm<sup>-2</sup>, sem catalisador e com ajuste de pH. Comparando os dados da Figura 55 com os da Figura 51, pode-se observar que a redução de nitrato com ajuste de pH foi de 46% ± 3%, com a densidade de corrente de 1,5 mA cm<sup>-2</sup>, enquanto que com solução alcalina a redução foi de 67% ± 1%.



Figura 54. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , sem catalisador e com ajuste de pH da solução catódica (célula B).

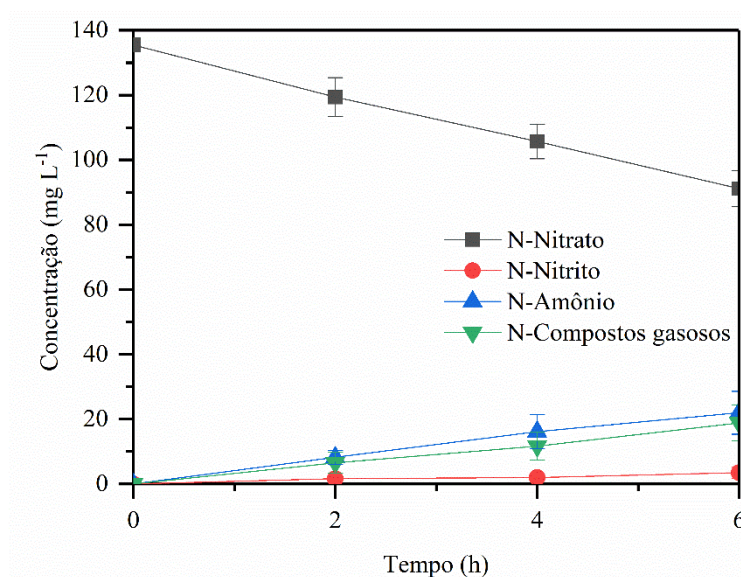
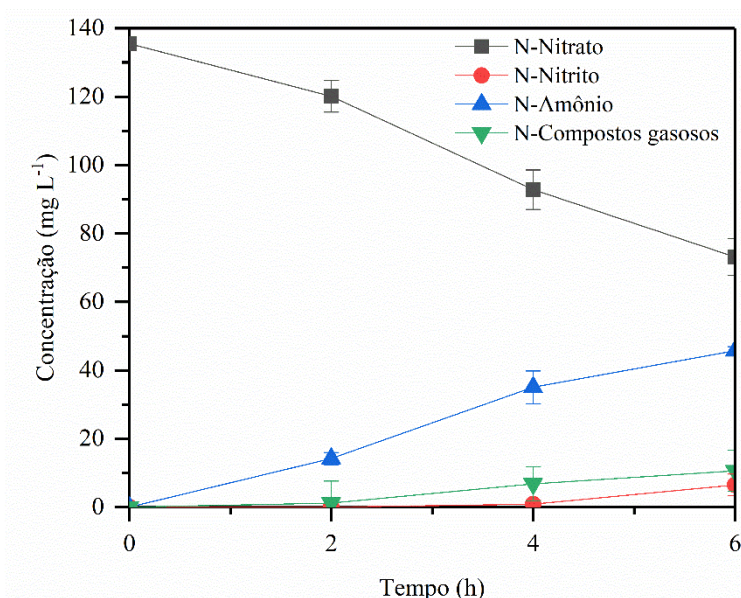


Figura 55. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-Amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sem catalisador e com ajuste de pH da solução catódica (célula B).



A formação de amônio foi maior do que a de compostos gasosos em ambas as densidades de corrente usadas. Para reduzir a formação de  $\text{NH}_4^+$ (aq), utilizou-se o catalisador com 2,5% de Pd para  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para remoção de nitratos e seletividade para compostos de nitrogênio para os experimentos realizados com a densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , com ajuste de pH de solução catódica e 2,5% de carga de paládio em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 12. Redução de nitrato e seletividade para compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ , eletrodo de cobre com e sem catalisador e com ajuste de pH (célula B).

<b>Características do sistema</b>	<b>X (%)</b>	<b>S<sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> (%)</b>	<b>S<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> (%)</b>	<b>S<sub>GC</sub> (%)</b>
Placa de cobre sem <i>pellets</i> de Pd	33	8	49	43
Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5% Pd	28	2	40	58

Com o ajuste de pH da solução (Tabela 10), usando uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  e com catalisador 2,5% de Pd, observa-se uma maior formação de compostos gasosos do que quando os resultados são comparados aos obtidos com solução alcalina (Tabela 7). A principal diferença nos produtos formados foi para os íons nitrito e amônio. Em pH alcalino, a formação de nitrito foi favorecida, enquanto na solução ácida houve uma maior produção de amônio.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos para remoção de nitratos e seletividade para compostos de nitrogênio para os experimentos realizados com a densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , com ajuste de pH de solução catódica e 2,5% de carga de paládio em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 13. Redução de nitratos e seletividade para compostos nitrogenados no tratamento da solução de nitrato com concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , eletrodo de cobre com e sem catalisador e com ajuste de pH na solução catódica.

<b>Características do sistema</b>	<b>X (%)</b>	<b>S<sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> (%)</b>	<b>S<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> (%)</b>	<b>S<sub>GC</sub> (%)</b>
Placa de cobre sem <i>pellets</i> de Pd	46	10	73	17
Placa de cobre com <i>pellets</i> 2,5%Pd	49	1	35	64

Aplicando  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , com catalisador e ajustando o pH, a formação de nitrito foi praticamente nula e a seletividade para compostos gasosos foi de 64%. A melhor seletividade

para compostos gasosos, aplicando  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , pode ser atribuída à superior geração de hidrogênio gasoso no cátodo do que com  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Comparando os produtos formados com  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  em condições ácidas (Tabela 13) com o formado em meio alcalino (Tabela 11), é possível dizer que o uso de catalisador em condições ácidas favoreceu a formação de compostos gasosos. Zhang et al. [122] aplicaram a densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$  e comparando os resultados com o obtido na Tabela 10, a seletividade para compostos gasosos foi próxima (69,9% para os autores) ao obtido neste estudo, corroborando que além de poder ser aplicada em menores concentrações de nitratos, é possível usar a redução eletrocatalítica em altas concentrações do íon ( $135,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ).

#### ***5.3.2.4 Uso das esponjas de níquel ou cobre***

Objetivando um processo sinérgico de redução eletrocatalítica de nitrato com baixa seletividade ao íon nitrito, nesta etapa do estudo foram testados diferentes eletrodos, na forma de esponjas, como cátodo (Cu, Ni, Ni-Cu, Ni-Pd, Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu). Os testes com eletrodos na forma de esponjas foram realizados, pois as mesmas possivelmente apresentam uma maior área superficial se comparado com o eletrodo plano de cobre. Em um primeiro momento serão apresentados os resultados obtidos quando utilizado como eletrodo no compartimento catódico a esponja de níquel e suas variações. Após será apresentado o resultado obtido quando utilizado a esponja de cobre como eletrodo catódico.

##### ***5.3.3.4.1 Uso das esponjas de níquel***

Por meio da tabela 14 são apresentadas as conversões de nitrato (X%) e as seletividades (S%) para a solução de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) e para os eletrodos testados.

Tabela 14. Seletividade (S%) e conversão de nitrato (X%) usando diferentes eletrodos na forma de esponja, concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup> (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) e aplicando uma densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup> (célula B).

Eletrodos	Concentração residual (N-mg L <sup>-1</sup> )			X (%)	S <sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> (%)	S <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> (%)	S <sub>GC</sub> (%)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
Ni	114±13	5±2	9±6	17	23	42	35
Ni-Pd	102±3	5±2	21±2	24	15	63	22
Ni-Cu	79±9	35±13	15±9	42	62	27	11
Ni-Cu-Pd	85±6	31±8	14±5	38	61	28	11
Ni-Pd-Cu	82±10	23±2	25±10	40	43	47	10

Observou-se que, quando usado o eletrodo de Ni na forma de esponja, a taxa de conversão de nitrato foi de apenas 17%, uma maior taxa de conversão (42%) foi obtida quando o cobre estava presente no eletrodo. Os mesmos resultados foram obtidos por Reyter et al. [6], os quais estudaram a redução de nitrato e formação de nitrito e amônia durante 24 horas de eletrólise usando 140 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq). Os autores também obtiveram, com um eletrodo de níquel puro, 18% de conversão de nitrato, enquanto que quando utilizado um eletrodo Cu<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>, conseguiu-se reduzir 70% do íon (o nitrato residual foi cerca de 40 N-mg L<sup>-1</sup>). O cobre é designado como um material efetivo para reduzir o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) nos processos de eletrorredução [5, 165].

Por outro lado, a Tabela 14 mostra que a seletividade para compostos gasosos foi maior utilizando eletrodo de esponja de níquel do que quando utilizado os outros eletrodos. Os resultados com eletrodo de esponja de Ni-Cu, de fato, mostraram uma maior redução de nitrato (42%) do que com o eletrodo de Ni, no entanto, o principal produto formado foi o íon nitrito (62%).

De acordo com estudos anteriores [122, 166], uma maneira de melhorar a redução de nitrito e a seletividade para outros compostos de nitrogênio (amônio e compostos gasosos) é agregar o catalisador paládio no processo de eletrorredução. Então, foram testadas esponjas de níquel revestidas com paládio (Ni-Pd). Como efeito, com o eletrodo de esponja de Ni-Pd, a seletividade para o nitrito foi reduzida, se comparado ao eletrodo de Ni-Cu, e a seletividade

para amônio e compostos gasosos foram aumentadas. No entanto, este resultado foi obtido com uma menor redução de nitrato. Esse comportamento pode ser associado devido ao baixo efeito catalítico do paládio na redução do nitrato, sendo necessário um metal promotor para reduzir esse íon [167].

Com o objetivo de manter a maior conversão de nitrato, mas com pouca seletividade para nitrito, fez-se testes com eletrodos de Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu. Usando o eletrodo de Ni-Cu-Pd, obtiveram-se resultados semelhantes aos obtidos com o eletrodo Ni-Cu. Quando usado Ni-Pd-Cu como eletrodo, a seletividade para amônio foi melhorada e a seletividade de nitrito reduzida. Ghodbane et al. [131] relataram que a concentração de nitrito em solução diminui aumentando os valores de Pd na superfície do eletrodo. Segundo os autores, o Pd apresenta alta reatividade à redução de  $\text{NO}_2^-$ . Segundo de Vooy et al. [112] o íon nitrato é reduzido a nitrito nos sítios do cobre, de modo que o íon pode ser adsorvido nos sítios do Pd, ou pode permanecer em solução.

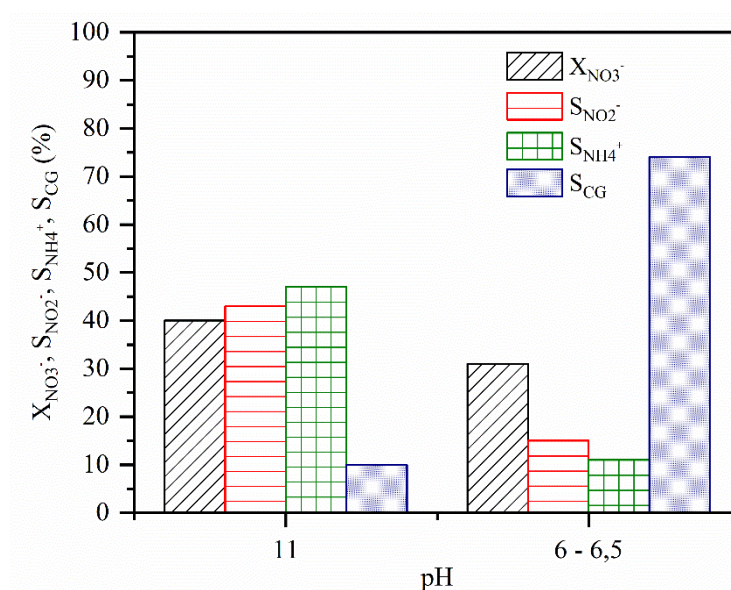
A diferença de seletividade observada entre os eletrodos Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu deve-se ao Pd contido na superfície do eletrodo. Por FRX, foi possível identificar que, no eletrodo Ni-Cu, havia 6% de cobre na superfície da esponja, enquanto que no Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu havia 5% e 6% de cobre na superfície, respectivamente. A porcentagem de paládio foi de 0,5% e 1% nos eletrodos de Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu, respectivamente, enquanto o valor médio de Pd na esponja do eletrodo Ni-Pd foi de 1,5%, sendo Ni os outros 98,5% .

Foi possível notar que a seletividade para compostos gasosos foi baixa quando os eletrodos de esponja Ni-Cu, Ni-Cu-Pd e Ni-Pd-Cu foram utilizados. De acordo com Shin et al. [126] a seletividade para  $\text{N}_{2(g)}$  depende da redução de nitrito na superfície do Pd. Os autores relataram neste estudo que a redução de nitrito para  $\text{NO}^*$  ou  $\text{N}_2\text{O}^*$  por hidrogenação ( $\text{H}^+$ ) pode produzir amônio/amônia ou pode ocorrer uma decomposição para  $\text{N}^*$  e  $\text{O}^*$  (a pesquisa utiliza o asterisco para designar um adsorvente em Pd) aumentando a seletividade para  $\text{N}_{2(g)}$ . Assim, provavelmente, uma das causas da alta formação de nitrito observada no presente trabalho é que nos eletrodos de esponja utilizados a superfície de Pd não foi suficiente para reduzir o íon de nitrito a compostos gasosos, como nitrogênio, por exemplo. Não foi detectado amônio no lavador de gases com estas variações de eletrodos na forma de esponjas.

Uma forma de aumentar a seletividade para nitrogênio poderia ser a condução dos experimentos a pH menores. Assim, realizou-se testes ajustando-se o pH da solução catódica (entre 6 - 6,5) com o eletrodo Ni-Pd-Cu (que proporcionaram os resultados mais interessantes

em meio alcalino). A Figura 56 mostra a taxa de conversão de nitrato (X%) e a seletividade (S%) para a solução de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ ) sem (pH 11) e com ajuste de pH (pH 6 - 6,5).

Figura 56. Conversão de nitrato (X%) e seletividade (S%) para  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ ), solução sem (pH 11) e com ajuste de pH (pH 6 - 6,5) com eletrodo de Ni-Pd-Cu na forma de esponja, aplicando uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula B).



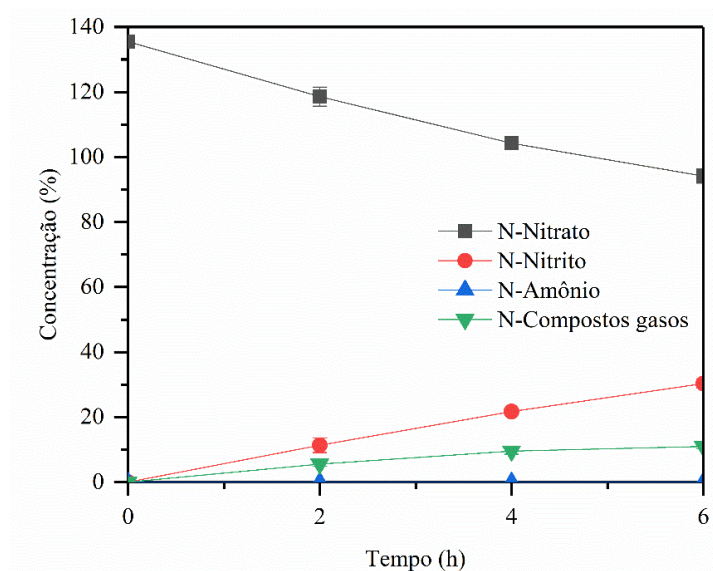
Como pode ser observado na Figura 56, mantendo-se o valor de pH da solução catódica entre 6,0 - 6,5, a taxa de conversão de nitrato foi menor do que a obtida em meio alcalino. Isto pode ser devido ao ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) presente na solução quando o pH foi controlado com ácido sulfúrico [152]. Por outro lado, a seletividade para compostos gasosos (74%) foi consideravelmente melhorada.

#### 5.3.3.4.2 *Uso das esponjas de cobre*

Por meio da Figura 57 são apresentados os valores de redução de nitrato e formação dos demais compostos nitrogenados oriundos dos experimentos provenientes da utilização do eletrodo na forma de esponja de cobre. Por apresentar uma área superficial maior do que a obtida utilizando-se um eletrodo plano de cobre, esperava-se que a redução de nitrato fosse maior do que a obtida com o eletrodo plano. Porém, para o íon em questão, a redução foi de 31% (Figura 57), sendo que a seletividade foi de 73% para nitrito e 27% para composto gasosos,

corroborando os resultados já apresentados em que o eletrodo de cobre apresenta uma alta seletividade para reduzir o íon nitrato a nitrito.

Figura 57. Redução de nitrato em solução sem ajuste de pH e com eletrodo de Cu na forma de esponja, concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ) e aplicando uma densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula B).



A falta de aumento na redução do nitrato, em comparação ao eletrodo na forma de placa, pode estar atrelada ao fato do eletrodo de cobre na forma de esponja ser facilmente oxidado. A oxidação do eletrodo também foi obtida nos experimentos realizados por Hasnat et al. [168], sendo relatado que quando cobre foi usado sozinho como eletrodo, a estabilidade e atividade foi baixa para uso no reator. A baixa estabilidade estava associada à fácil oxidação do metal cobre.

Ainda, é importante relatar que utilizando este tipo de esponja como eletrodo, a solução de nitrato apresentou coloração (Figura 58), indicando que houve a dissolução de compostos na solução. Além disso, por meio de análises em espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP), foi detectada uma concentração de  $0,76 \text{ mg L}^{-1} \pm 3\%$  de cobre na solução.

Figura 58. Aspecto da solução de nitrato de sódio de concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  após a utilização de eletrodos na forma de esponja de cobre.

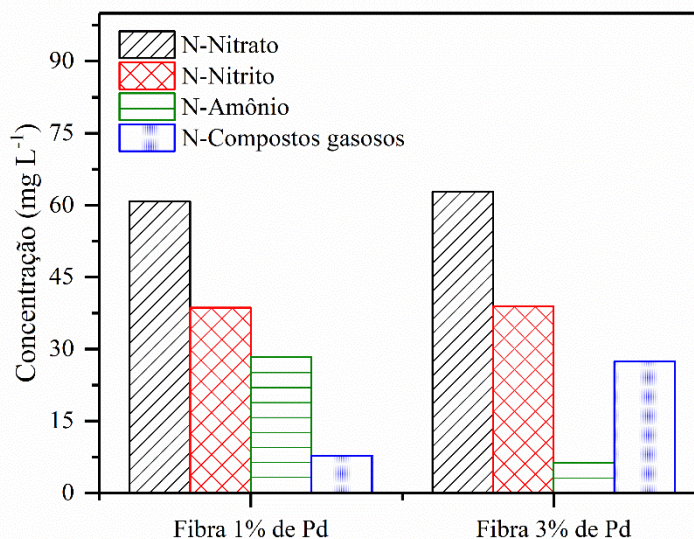


#### 5.3.3.5 *Uso de Fibras Ativadas de Carbono (ACF)*

Foram utilizadas fibras ativadas de carbono impregnadas com paládio objetivando um decréscimo na formação de nitrito e consequente aumento na formação de compostos gasosos. Durante esses testes foi utilizado o eletrodo na forma de placa de cobre, sendo a fibra com catalisador colocada próxima ao eletrodo, assim como quando utilizado o catalisador na forma de pó e *pellets*. O uso das fibras é operacionalmente mais vantajoso do que os catalisadores na forma de pó e até mesmo de *pellets*, visto que seu manuseio e lavagem são facilitados. Inicialmente, foram utilizadas ACF impregnadas com 1% e 3% de paládio em sua composição. Os resultados provenientes da utilização das mesmas são apresentados na Figura 59.



Figura 59. Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), impregnação com 1% e 3% de paládio, sem o ajuste de pH e densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .



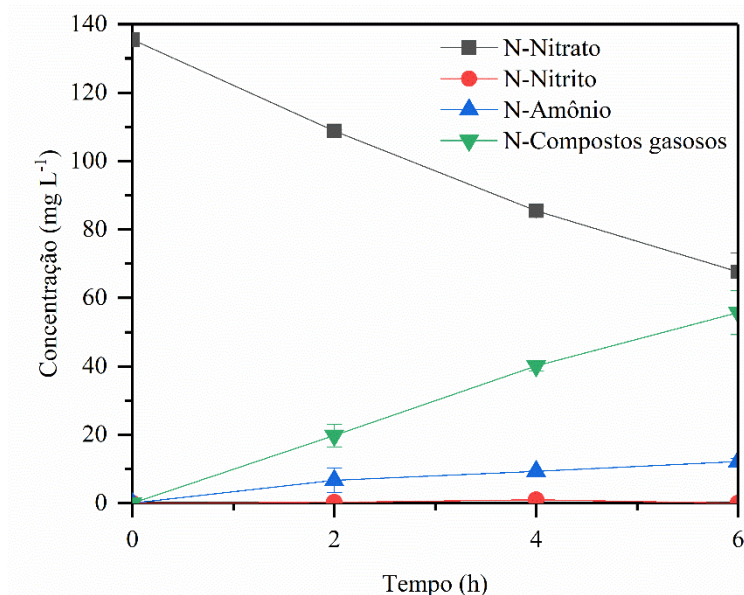
Notou-se que referente à redução de nitrato, a redução foi praticamente a mesma, sendo  $55\% \pm 6\%$  quando utilizado a fibra de 1% de Pd e  $54\% \pm 4\%$  quando utilizado 3% de Pd. Logo, como já citado anteriormente, a presença do metal paládio não proporciona um aumento na redução do nitrato, mas sim, proporciona um aumento na conversão do íon a amônio ou compostos gasosos.

Referente à formação dos produtos, é perceptível que com 1% de Pd há uma produção de  $28 \text{ mg L}^{-1}$  de amônio, ao passo que quando utilizado 3% de Pd a concentração de amônio diminui para  $6 \text{ mg L}^{-1}$ , evidenciando que a maior concentração do metal na fibra proporcionou uma diminuição da formação de  $\text{NH}_4^+$ (aq). A formação de compostos gasosos aumentou de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  para  $27 \text{ mg L}^{-1}$  quando utilizada a fibra de 1% e 3%, respectivamente. A utilização da fibra não diminuiu a formação de nitrito, sendo a sua concentração final a mesma nas duas diferentes cargas metálicas de Pd utilizadas.

Não foi detectado amônio no lavador de gases, logo amônia não foi formada durante essas variações experimentais.

Objetivando aumentar a formação dos compostos gasosos, fez-se testes com a fibra de 3% Pd, assim como quando utilizados *pellets* 2,5% Pd, mantendo-se o pH da solução catódica constante em 6 - 6,5. Os resultados são apresentados na Figura 60.

Figura 60 Concentração de N-Nitrato, N-Nitrito, N-amônio e N-Compostos gasosos para a concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)), uso da fibra ativada de carbono impregnada com 3% de Pd, com o ajuste de pH (6 – 6,5) e densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula B).



Os resultados apresentados na Figura 60 evidenciam que a formação de nitrito foi nula, sendo predominante a formação de compostos gasosos ( $56 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim como já apresentado anteriormente, como o ajuste de pH foi realizado com ácido sulfúrico, a presença do íon sulfato diminuiu a redução do íon nitrato de  $54\% \pm 4\%$  para  $50\% \pm 2\%$ , porém a diferença de extração foi baixa, sendo somente 4%. A formação de amônio ( $12 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi praticamente constante a partir da segunda hora de experimento até o final do mesmo, indicando que, após um período, a produção de amônio na superfície do catalisador modificou-se de algum modo, evitando a posterior formação de mais amônio, mesmo estando ocorrendo a redução de nitratos.

A diferença na seletividade entre os diferentes catalisadores suportados provavelmente ocorre devido à maior área superficial das fibras de carbono ( $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em comparação aos *pellets* de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). As partículas de Pd podem estar mais dispersas na fibra de carbono e os sulfatos não necessariamente bloqueiam os sítios ativos, caso não possam adsorver-se na superfície da fibra em forma dispersa, para o caso de pH ajustado.

Por meio da Tabela 15 são apresentados os valores de redução de nitrato e seletividades para os diferentes compostos nitrogenados quando realizados os testes com as fibras e aplicando-se uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

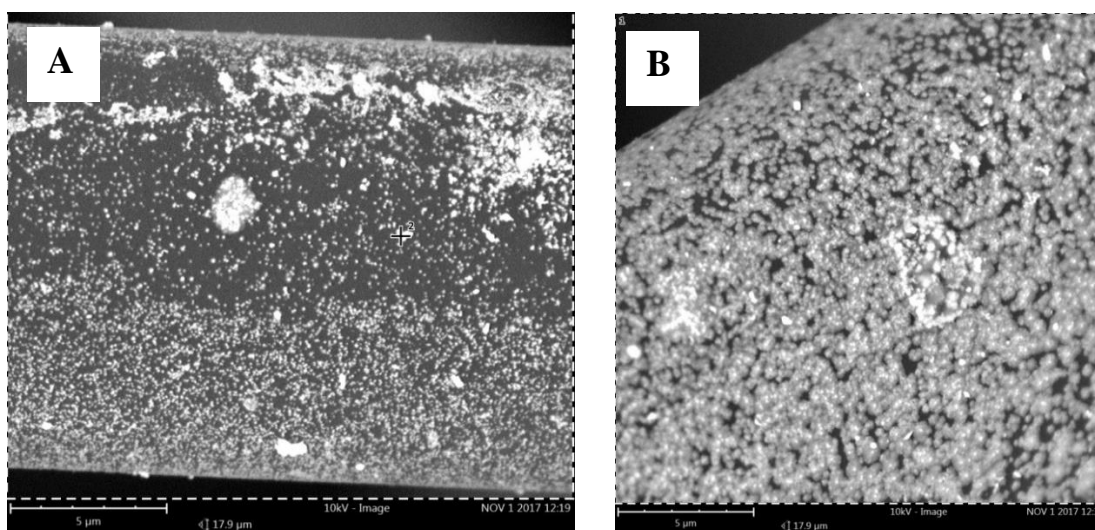
Tabela 15. Redução de nitrato utilizando fibras de carbono ativo impregnadas com diferentes cargas metálicas de paládio, densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) (célula B).

Características do sistema	X (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	SGC (%)
Eletrodo de cobre sem fibra	67	50	17	33
Eletrodo de cobre com fibra com 1% de Pd	55	52	38	10
Eletrodo de cobre com fibra com 3% de Pd	54	53	9	38
Eletrodo de cobre com fibra com 3% de Pd e ajuste de pH	50	0	18	82

A presença do metal paládio diminui a redução do nitrato em 12%, sendo o mesmo comportamento obtido quando foram utilizados *pellets* como catalisadores. A seletividade para nitrito manteve-se praticamente inalterada quando utilizado somente o eletrodo de cobre e o mesmo com a fibra de 1% e 3% de Pd. A formação do  $\text{NO}_2^-$ (aq) foi nula quando controlado o pH da solução. A utilização de 1% de Pd aumentou a seletividade para amônio, enquanto que com 3% de Pd, com e sem ajuste, a seletividade para compostos gasosos foi aumentada, provavelmente porque ao haver uma maior concentração de paládio, a estrutura do sítio metálico é tal que não favorece a redução a amônio.

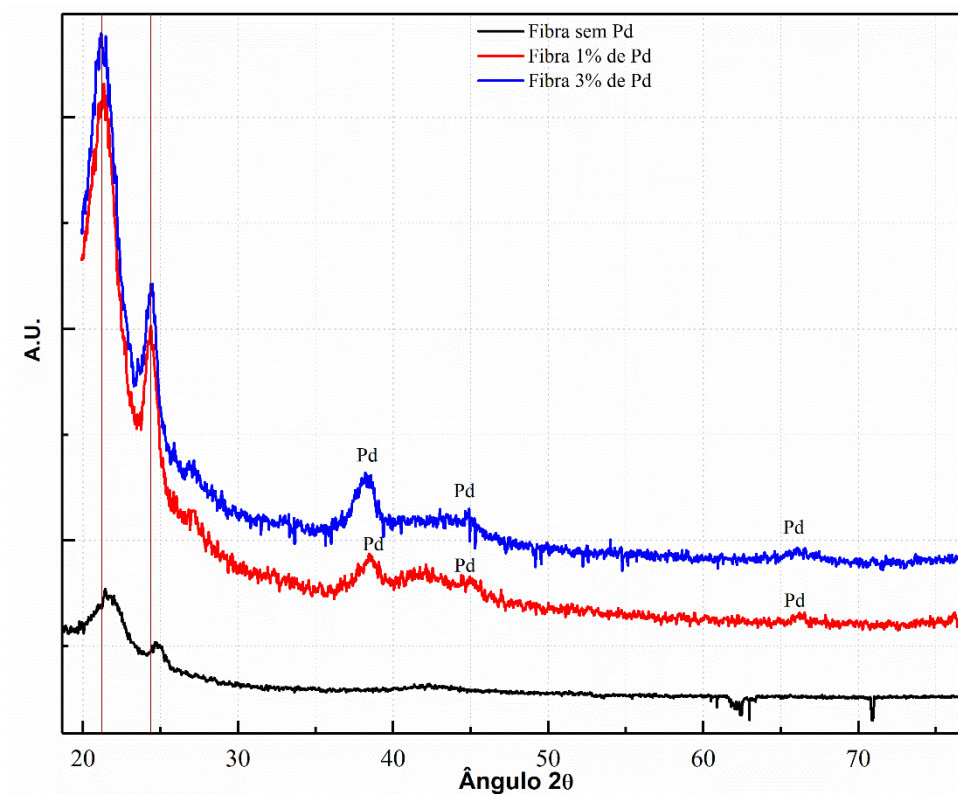
A Figura 61 apresenta o MEV da fibra de 3% de Pd, sem uso e usada. Pode-se perceber que os pontos brilhantes (Pd) estão bem distribuído na superfície da fibra de carbono e que esta apresenta aglomerações após seu uso (Figura 61, B).

Figura 61. MEV da fibra ativada de carbono. (A) Sem uso e (B) Usada.



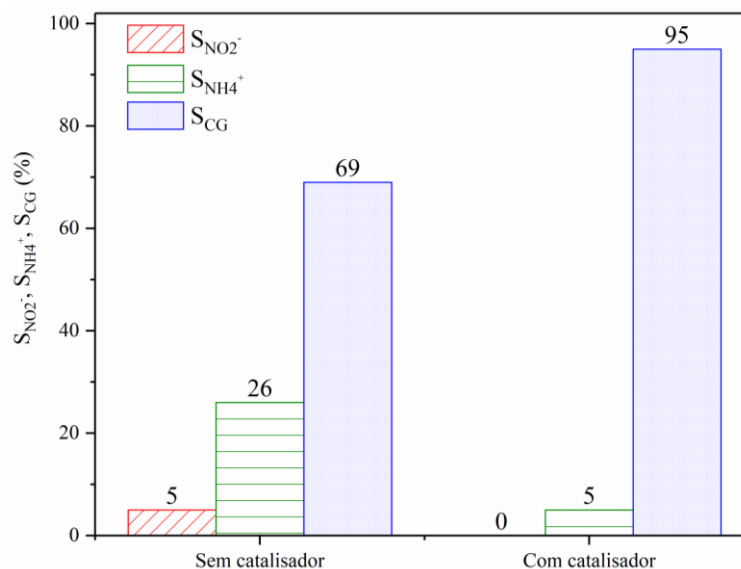
Os DRX (Figura 62) realizado para as fibras sintetizadas identificam que, assim como na síntese dos *pellets*, não há a formação de óxidos de paládio no catalisador, evidenciando que o método de síntese foi eficiente, pois, somente o metal está presente na superfície da fibra de carbono.

Figura 62. Padrões de DRX nas fibras de carbono ativado.



Por fim, objetivando identificar como uma maior densidade de corrente pode influenciar na redução do nitrato e formação dos compostos quando aplicado uma densidade de corrente maior do que a obtida na voltametria cíclica, foram realizados testes aplicando  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , com e sem fibra contendo 3% de Pd e com ajuste de pH. Em relação à redução de nitrato, sem o uso do catalisador, a mesma foi de  $48\% \pm 6\%$ , enquanto que com o uso da fibra houve uma redução de  $58\% \pm 7\%$ . Por meio da Figura 63 são apresentados os valores de seletividade para estes testes.

Figura 63. Seletividade para nitrito, amônio e compostos gasosos com uso da fibra ativada de carbono com 3% de Pd, pH ajustado (6 – 6,5), concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ (aq)) e densidade de corrente de  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  (célula B).



Notou-se que sem o uso do catalisador há uma maior seletividade para o íon amônio do que com o uso do mesmo. Logo, este resultado corrobora que o uso do catalisador favorece uma menor formação do íon em questão. A seletividade para compostos gasosos foi de 95% quando utilizado a fibra de carbono ativado com 3% de paládio e a densidade de corrente de  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , logo uma maior densidade de corrente favoreceu uma maior formação de compostos gasosos. A formação do nitrito foi baixa em ambas as variações, com e sem o uso de catalisador, sendo não detectada a sua formação quando usado o paládio.

### 5.3.3.6 Ensaios no modo potencioestático

Foram realizados experimentos no modo potencioestático, aplicando-se  $0,9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  no potencial do eletrodo (baseado na voltametria cíclica anteriormente discutida). No final das 6 horas de experimentos 21% do nitrato foi reduzido, sendo obtido uma seletividade de 43% para compostos gasosos, 32% para nitrito e 23% para amônio (Tabela 16).

Foram, ainda, realizados testes no modo potencioestático utilizando-se os *pellets* e as fibras de carbono impregnadas com 2,5% de paládio, com o intuito de minimizar a formação de nitrito, porém a seletividade do mesmo aumentou com o uso da fibra e dos *pellets*. Isso pode ter ocorrido, pois a presença de um outro metal na célula pode vir a alterar o potencial no

eletrodo e, conseqüentemente, as densidades de corrente alcançadas podem não ter sido suficientemente altas para gerar o hidrogênio necessário para que ocorresse a redução do nitrato a amônio ou compostos nitrogenados.

Por meio da Tabela 16 é apresentado a redução de nitrato e seletividade para os compostos nitrogenados no modo potenciostático.

Tabela 16. Redução de nitrato e seletividade para os compostos nitrogenados em modo potenciostático, potencial do eletrodo fixo em -0,9 V e concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup> (135,5 N-mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)) (célula B).

	<b>Redução de nitrato</b>	<b>Seletividade para nitrito</b>	<b>Seletividade para amônio</b>	<b>Seletividade para compostos gasosos</b>
Sem uso de catalisador	21%	32%	23%	45%
Uso de fibra com 2,5% de Pd	17%	71%	7%	22%
Uso de <i>pellets</i> com 2,5% de Pd	15%	80%	0%	20%

Dentre os subprodutos que poderiam ainda ser formados, destaca-se a amônia, a qual é comum em experimentos realizados de modo potenciostático. No caso, a mesma provavelmente não foi formada, pois conforme demonstram estudos [130], nesse potencial de eletrodo, usando eletrodo de cobre, o principal produto proveniente da redução do nitrato é o íon nitrito. Sendo assim, para que a amônia fosse formada, seria necessário um maior potencial aplicado no eletrodo de cobre. Estudos apontam que em um potencial de -1,1 E/V(Ag/AgCl) há predominância na redução de nitrato ao íon nitrito em meio alcalino [169], ao passo que em potenciais altos (-1,3 V<sub>Ag/AgCl</sub>) o principal produto formado é a amônia.

Ressalta-se que experimentos realizados no modo potenciostático são utilizados quando se busca um maior controle da redução do nitrato, porque somente as reações redox que são termodinamicamente possíveis em um dado potencial “E” ocorrem. Porém, para que se obtenha esse controle maior do processo, são necessários três eletrodos, ou seja um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um de referência. Portanto, o modo galvanostático, por mais que possua como característica um menor controle das reações químicas que ocorrem durante a redução do nitrato, possui uma maior aplicabilidade em operações industriais [57].

#### 5.4 ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS

Alguns produtos intermediários podem vir a ser formados durante a redução de nitrato, principalmente os óxidos de nitrogênio. Visando identificar a possível formação destes compostos, foi utilizado o Diagrama de Pourbaix [82]. O Quadro 3 apresenta a nomenclatura e propriedades dos óxidos de nitrogênio que poderiam vir a ser formados durante o processo de eletrorredução.

Quadro 3. Óxidos de nitrogênio e suas características.

<b>Fórmula</b>	<b>Nome</b>	<b>Valência do nitrogênio</b>	<b>Propriedades</b>
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso	1	Gás incolor e solúvel em água
NO e N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Óxido nítrico e dióxido de dinitrogênio	2	Gás incolor e ligeiramente solúvel em água
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de dinitrogênio	3	Sólido preto, solúvel em água e que se decompõe em água
NO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Dióxido de nitrogênio e trióxido de dinitrogênio	4	Gás marrom avermelhado, muito solúvel em água e que se decompõe em água
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de dinitrogênio	5	Sólido branco, muito solúvel em água e que se decompõe em água

Fonte: Cox e Blaszcak [170].

Destaca-se que os óxidos de nitrogênio possuem características como serem solúveis em água e colorações características. O principal óxido, de acordo com o Diagrama de Pourbaix [82] e os potenciais obtidos no eletrodo de cobre, que poderia ser formado em algumas variantes seria o N<sub>2</sub>O, porém a coloração característica do mesmo (Quadro 3) não foi observada durante a realização dos experimentos.

Para a concentração de 600 mg L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup> (célula A), por exemplo, o valor final da medida no eletrodo de cobre foi de -0,6 V<sub>H</sub>, sendo que com base no Diagrama de Pourbaix [82], o possível produto formado seria amônia ou o gás nitrogênio. Para 1000 mg L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 1,1 mA cm<sup>-2</sup>, o valor de potencial do eletrodo foi -0,8 V<sub>H</sub>, indicando a possível formação de amônia.

Por meio da Tabela 17 são apresentados os valores do potencial do cátodo para algumas condições experimentais da célula B. Com a densidade de corrente de 1,5 mA cm<sup>-2</sup> (sem ajuste de pH), por exemplo, o potencial do cátodo foi de -0,4 V<sub>H</sub>. Segundo o diagrama de Pourbaix [82], esse valor indica a formação de nitrito e nitrogênio gasoso. Quando o pH foi controlado, utilizando os pellets com 2,5% de Pd e 1,5 mA cm<sup>-2</sup>, o potencial do cátodo foi de -0,8 V<sub>H</sub>. Esse valor indica, no diagrama de Pourbaix [82], a formação de amônio.

Portanto, os potenciais obtidos apresentam condições propícias à formação de nitrito, amônio e gás nitrogênio, ou seja, os produtos obtidos durante a realização dos experimentos.

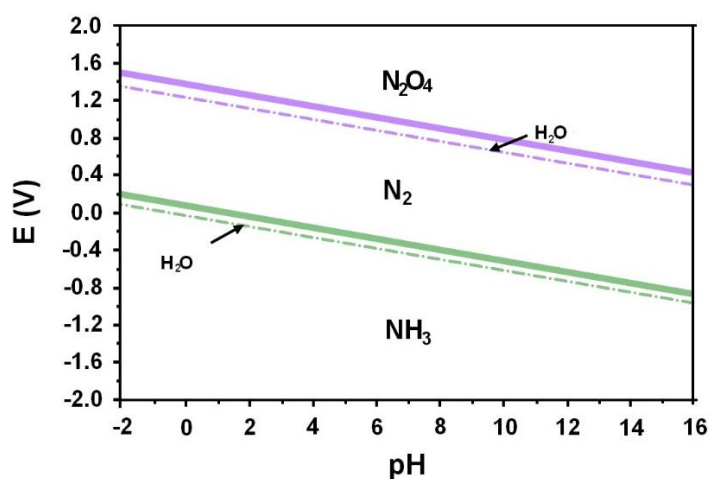
Tabela 17. Valores de potencial catódico nas condições experimentais com concentração inicial de nitrato de 600 mg L<sup>-1</sup>.

Condições experimentais	Potencial do cátodo (V <sub>H</sub> )
1,1 mA cm <sup>-2</sup> sem ajuste de pH (pH 12,0)	-0,6
1,1 mA cm <sup>-2</sup> sem ajuste de pH (pH 12,0) e 2,5%Pd	-0,8
1,1 mA cm <sup>-2</sup> com ajuste de pH (pH 6,0 – 6,5) e 2,5%Pd	-0,6
1,5 mA cm <sup>-2</sup> sem ajuste de pH (pH 12,0)	-0,4
1,5 mA cm <sup>-2</sup> sem ajuste de pH (pH 12,0) e 2,5%Pd	-0,9
1,5 mA cm <sup>-2</sup> com ajuste de pH (pH 6,0 - 6,5) e 2,5%Pd	-0,8

Na Figura 64 é apresentado uma adaptação do Diagrama de Pourbaix [82], a qual apresenta os diferentes produtos formados de acordo com o potencial do eletrodo e o pH.

Assim, por meio dos potenciais do eletrodo obtidos durante a realização dos experimentos e através da não identificação de colorações características de determinados óxidos, pode-se dizer que os principais produtos gasosos formados durante a realização dos experimentos foram o gás nitrogênio e a amônia.

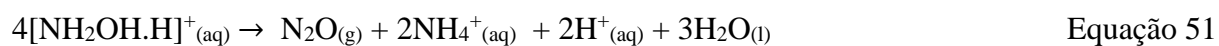
Figura 64. Formação de diferentes produtos nitrogenados (gasosos) em relação ao potencial do eletrodo e valores de pH, adaptado de Pourbaix [82].



Um outro intermediário que poderia vir a ser formado durante os experimentos seria a hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH). A hidroxilamina é um composto alcalino que contém o íon de



hidroxilamônio ( $[\text{NH}_2\text{OH.H}]^+$ ). Em meio ácido ou alcalino, há a dissociação do composto, de acordo com as reações (49) e (50), respectivamente. Em soluções ácidas, o íon de amônio pode ser formado (Equação (49)), enquanto em soluções alcalinas há a formação de gás de amônia (Equação (50)) [32], o que significa que este composto foi considerado como um subproduto (amônio ou amônia). Ainda, estudos destacam que este subproduto provavelmente não seja formado, e caso ocorra, a sua produção é pequena [59, 171].



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio deste estudo procurou-se identificar a influência de diferentes parâmetros operacionais e do uso de catalisador na redução eletrolítica de soluções concentradas de nitrato, utilizando como eletrodos placa e esponjas de cobre e esponjas níquel, em células de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica.

Com base nos resultados obtidos, chega-se à conclusão que a redução eletrolítica pode ser um meio de tratamento de água contaminada com o íon nitrato, desde que sejam levados em consideração parâmetros operacionais como: concentração inicial de nitrato, configuração da célula eletrolítica, vazão da célula, pH das soluções que contenham o íon nitrato, uso de catalisadores, entre outros.

Duas diferentes configurações de células de eletrorredução, denominadas de A e B foram utilizadas. Na célula A foram analisados de que forma parâmetros operacionais como concentração, densidade de corrente, modo de operação, pH e vazão podem vir a influenciar na redução do íon nitrato e conseqüente formação dos compostos gasosos. Já na célula B, foram realizados testes com o intuito, principal, de analisar como o uso de um catalisador pode atuar no aumento da seletividade para compostos gasosos.

Inicialmente, foram realizados testes com diferentes concentrações de nitrato e pôde-se perceber que a concentração inicial de nitrato consiste em um parâmetro importante na redução deste íon. Foi verificado que com o uso de densidade de corrente de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2}$  houve uma remoção de 36% de nitrato, para a concentração inicial de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrato, sendo 53% seletivo a compostos gasosos. Com a densidade de corrente de  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  uma maior formação de compostos gasosos foi obtida, mas paralelamente houve uma baixa reprodutibilidade dos experimentos.

Com a vazão reduzida, verificou-se uma alta formação de nitrito, porém a redução de nitrato aumentou (41%) se comparada à vazão normal da célula (36%).

Fixou-se o potencial da célula em 5 V, 6 V, 7 V, 9 V e 11 V, sendo observado que até o potencial de 9 V houve um aumento gradativo na redução de nitrato, porém após este potencial, a redução passou a ser praticamente constante. Para o potencial de 11 V, obteve-se uma redução de nitrato de 89%, sendo a seletividade para nitrito e compostos gasosos próximas, cerca de 40%. Nos demais potenciais, o principal produto formado foi o íon nitrito.

Com o ajuste de pH em 4,0 - 4,5 e 7,0 - 7,5, houve uma redução de nitrato em torno de 37%, mas praticamente todo nitrato foi reduzido a nitrito. Foi constatado que o ajuste de pH com ácido sulfúrico não foi efetivo para a formação de compostos gasosos.

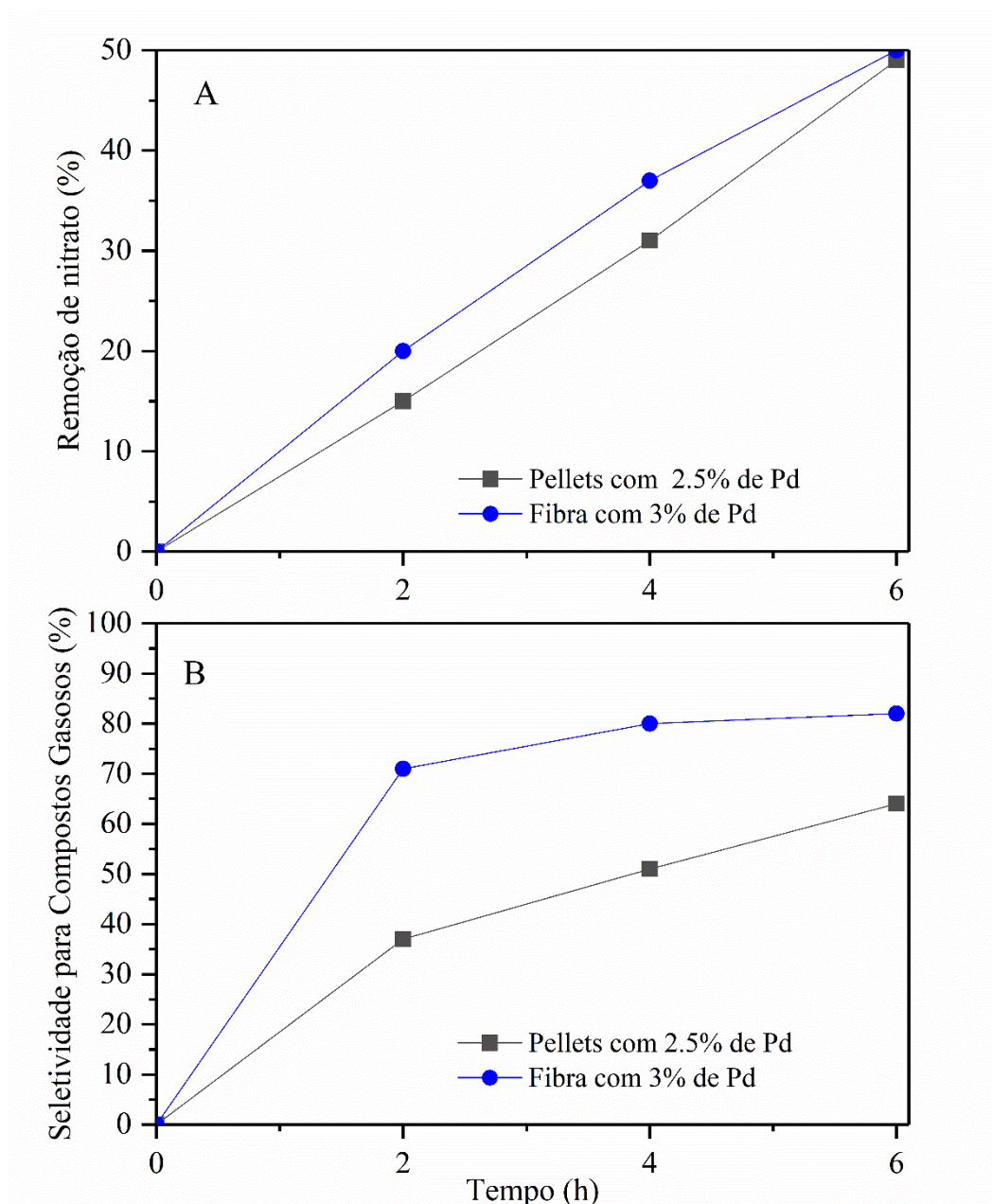
Na configuração da célula B buscou-se utilizar catalisadores com o metal paládio para aumentar a seletividade a compostos gasosos e conseqüentemente diminuir a seletividade para o íon nitrito, produto formado em quantidades significativas na configuração de célula A.

Na configuração de célula denominada B, com o uso do catalisador Pd/In e ajuste de pH entre 6,0 - 6,5, foi observada uma redução de 50% de nitrato e houve maior formação de compostos gasosos do que nitrito e amônio. Ainda com a célula B, foram testados como catalisadores na forma de *pellets* de alumina com diferentes cargas metálicas de paládio poderiam influenciar na formação dos compostos nitrogenados. Com a carga metálica de 1% de Pd, não se verificou alterações significativas na seletividade para nitrito e compostos gasosos, porém quando utilizada uma carga metálica com 2,5% de Pd, houve uma diminuição na seletividade para o íon nitrito. Com o ajuste de pH, houve predominância na formação de compostos gasosos (64%). Verificou-se também que quanto maior foi a densidade de corrente aplicada, maior foi a redução do íon nitrato.

Os testes utilizando fibras de carbono ativado impregnadas com paládio também foram realizados com a célula B, obtendo-se uma maior seletividade para compostos gasosos (82%) quando o pH foi controlado (6-6,5), aplicando-se uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e utilizando uma fibra com carga metálica de 3% de Pd.

Os melhores resultados foram obtidos quando utilizados *pellets* impregnados com 2,5% de paládio e fibras de carbono ativado com 3% de Pd. Em ambos os casos foram aplicadas densidades de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , sendo o pH ajustado em 6,0 – 6,5. Comparando os resultados apresentados na Figura 65, percebe-se que em 6 h de reação tem-se a mesma redução de nitrato, enquanto que a seletividade para compostos gasosos é aumentada com o uso da fibra de carbono ativado com maior presença de paládio. Pode-se perceber que a partir de 2 horas de experimentos a seletividade para compostos gasosos já é significativamente maior (65 B), mesmo com uma extração próxima de nitrato (65A) quando usado as fibras do que quando utilizado os catalisadores na forma de *pellets*

Figura 65. Remoção de nitrato e formação de compostos gasosos utilizando *pellets* (2,5% de Pd) e fibra de carbono ativado (3% de Pd), concentração inicial de nitrato de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $135,5 \text{ N-mg L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ ), densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e com ajuste de pH 6 – 6,5.



Quando utilizadas fibras de carbono ativado contendo 3% de Pd e aplicando-se uma densidade de corrente de  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ , houve uma redução média de nitrato de 58%, sendo a seletividade ao final dos testes 95% para compostos gasosos e nula a formação de nitrito.

O uso de eletrodos de cobre na forma de esponjas não apresentou significativo aumento na redução do nitrato, em relação ao eletrodo na forma de placa. Quando utilizado eletrodo de

níquel, a redução de nitrato foi de apenas 18%, porém obteve-se uma seletividade de 35% a compostos gasosos. Quando utilizado o eletrodo de Ni-Pd houve uma diminuição na seletividade para nitrito, porém o principal produto formado foi o íon amônio (63%) e a redução de nitrato foi baixa (24%). Com o eletrodo de Ni-Cu, houve um aumento na redução de nitrato (42% de redução), ao passo que a seletividade para nitrito foi alta (62%). Por fim, o eletrodo sintetizado na forma de esponjas de Ni-Pd-Cu reduziu 40% de nitrato, sendo a seletividade 43% para nitrito, 47% para amônio e 10% de compostos gasosos.

Foi possível averiguar que, em todas as variações testadas na célula B, o pH da solução catódica apresentou um papel fundamental, sendo que em pH ácido a seletividade para nitrito é menor do que em pH básico, porém a redução do íon nitrato é menor quando o pH foi controlado com ácido sulfúrico.

Comparando os testes realizados no modo galvanostático e potenciostático, pôde-se perceber que quando a densidade de corrente foi fixada (modo galvanostático), houve uma maior redução de nitrato, bem como uma maior formação de compostos gasosos. No modo potenciostático, com o potencial do eletrodo fixo em -0,9 V, a redução de nitrato foi menor (21%) do que em modo galvanostático e a principal seletividade foi para o íon nitrito, mesmo com a utilização de catalisadores.

## 7 CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu avaliar o emprego de processos de eletrorredução e eletrocatalise na redução de nitrato em águas contaminadas. Foi possível concluir que a concentração de nitrato, pH, vazão, densidade de corrente, modo de operação (potenciostático e galvanostático) e o uso de catalisador influenciam no processo de redução de nitrato, sendo a eletrorredução e a eletrocatalise alternativas para o tratamento de águas que contenham altas concentrações do íon nitrato.

Baseado nas condições experimentais deste trabalho, os parâmetros associados às melhores taxas de redução de nitrato, com predominância na formação de compostos gasosos, foram obtidos na célula denominada B, quando utilizado catalisadores na forma de *pellets*, com 2,5% de Pd, e na forma de fibras de carbono ativado, com 3% de Pd. As melhores condições foram atingidas quando o pH foi ajustado entre 6 - 6,5 e aplicado uma densidade de corrente de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (para o uso de *pellets*) e  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$  (para o uso de fibras de carbono ativado).

Quando utilizado o catalisador na forma de *pellets*, e condições experimentais descritas anteriormente, houve uma redução de nitrato de 49%, sendo obtida uma seletividade de 64% a compostos gasosos. Com o uso das fibras de carbono, com 3% de Pd, a redução de nitrato foi de 58%, aplicando-se  $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ . Neste caso a seletividade para compostos gasosos foi de 95%, sendo nula a formação de nitrito. Ainda, este tipo de suporte tem o valor agregado de adsorver compostos orgânicos, pois se trata de uma fibra de carbono ativo.

## 8 TRABALHOS FUTUROS

1. Trabalhar com outros tipos de eletrodos que apresentem uma maior seletividade para compostos gasosos, a citar trabalhos que estão sendo realizados com eletrodo de diamante dopado com boro.
2. Utilizar uma célula que proporcione uma maior área para que as soluções de nitrato entrem em contato com o eletrodo.
3. Avaliar ligas de Pd-Cu com a finalidade de diminuir a formação do íon nitrito, ao passo que a redução de nitrato se mantenha devido ao uso do metal cobre.
4. Realizar mais testes com os eletrodos na forma de esponjas utilizados neste trabalho, porém com uma deposição eletroquímica, a qual seria mais controlada e poderia vir a aumentar a seletividade a compostos gasosos.
5. Avaliar processos de redução de nitratos com cátodos de Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> e Sn/TiO<sub>2</sub>.
6. Em testes com ajuste de pH, borbulhar gás carbônico ao invés de adição de ácido, para que a redução de nitrato não seja influenciada pela adição de outros íons no sistema de eletrorredução.
7. Avaliar a influência da utilização de ácido sulfúrico no compartimento anódico na modificação do pH do compartimento catódico.
8. Realizar ensaios em planta piloto, visando o escalonamento do processo.
9. Realizar eletrodialise com efluente real, principalmente proveniente de lavouras, e testar o concentrado proveniente da ED no sistema de eletrorredução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Shrimali and K. P. Singh, “New methods of nitrate removal from water,” *Environ. Pollut.*, vol. 112, no. 3, pp. 351–359, 2001.
- [2] L. J. Puckett, “Identifying the major sources of nutrient water pollution,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 9, pp. 408A–414A, 1995.
- [3] Y. Wang, J. Qu, H. Liu, and C. Hu, “Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst,” *Catal. Today*, vol. 126, no. 3–4, pp. 476–482, Aug. 2007.
- [4] N. Barrabés and J. Sá, “Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 1–5, Apr. 2011.
- [5] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, and N. Sugiura, “Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt anode and different cathodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 20, pp. 4600–4606, Aug. 2009.
- [6] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, “Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 507–513, Aug. 2011.
- [7] Y. Wang, J. Qu, R. Wu, and P. Lei, “The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode,” *Water Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 1224–1232, Mar. 2006.
- [8] C. R. Martins, P. A. P. Pereira, W. A. Lopes, and J. B. Andrade, “Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre,” *Cad. Temáticos Quím. Nova Na Esc.*, no. 5, pp. 28–41, 2003.
- [9] L. Szyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, and S. Specchia, “Removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from water by electrochemical reduction in different reactor configurations,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 40–50, Jun. 2006.
- [10] K. Shimazu, R. Goto, S. Piao, R. Kayama, K. Nakata, and Y. Yoshinaga, “Reduction of nitrate ions on tin-modified palladium thin film electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 601, no. 1–2, pp. 161–168, Mar. 2007.
- [11] Y. Zhao *et al.*, “Unsupported PVA- and PVP-stabilized Pd nanoparticles as catalyst for nitrite hydrogenation in aqueous phase,” *J. Catal.*, vol. 318, pp. 162–169, Oct. 2014.



- [12] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, and T. Okuhara, "Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon," *J. Catal.*, vol. 207, no. 1, pp. 37–45, Apr. 2002.
- [13] World Health Organization (WHO), *Guidelines for drinking-water quality*, 4th ed. Geneva: WHO Press, 2011.
- [14] Brasil. Ministério do Meio ambiente, "Resolução Conama n.º 357, de 17 de março de 2005".
- [15] P. Cyplik, R. Marecik, A. Piotrowska-Cyplik, A. Olejnik, A. Drożdżyńska, and Ł. Chrzanowski, "Biological Denitrification of High Nitrate Processing Wastewaters from Explosives Production Plant," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 4, pp. 1791–1800, May 2012.
- [16] I. Dodouche, D. P. Barbosa, M. do C. Rangel, and F. Epron, "Palladium–tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 93, no. 1–2, pp. 50–55, Nov. 2009.
- [17] S. K. Gupta, R. C. Gupta, A. B. Gupta, A. K. Seth, J. K. Bassin, and A. Gupta, "Recurrent acute respiratory tract infections in areas with high nitrate concentrations in drinking water.," *Environ. Health Perspect.*, vol. 108, no. 4, p. 363, 2000.
- [18] A. Pintar, "Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents," *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 451–465, 2003.
- [19] A. Kapoor and T. Viraraghavan, "Nitrate removal from drinking water," *J. Environ. Eng.*, vol. 123, no. 4, pp. 371–380, 1997.
- [20] M. H. H. Mahmoud, E. A. Abdel-Aal, R. M. Abdel-hamed, and A. T. Kandil, "Denitration of Coke Plant Wastewater Using A Bench-Scale Electrodialysis Unit Via Statistical Design," *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, pp. 1478–1493, 2015.
- [21] P. M. Ayyasamy, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, S.-J. Lee, N.-C. Choi, and D.-J. Kim, "Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 104, no. 2, pp. 129–134, Aug. 2007.
- [22] C. Della Rocca, V. Belgiorno, and S. Meriç, "Overview of in-situ applicable nitrate removal processes," *Desalination*, vol. 204, no. 1–3, pp. 46–62, Feb. 2007.
- [23] S. S. Adav, D.-J. Lee, and J. Y. Lai, "Enhanced biological denitrification of high concentration of nitrite with supplementary carbon source," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 3, pp. 773–778, Jan. 2010.

- [24] Z. Shen and J. Wang, "Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 19, pp. 8835–8838, Oct. 2011.
- [25] C. Wan, X. Yang, D.-J. Lee, M. Du, F. Wan, and C. Chen, "Aerobic denitrification by novel isolated strain using  $\text{NO}_2^-$ -N as nitrogen source," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 15, pp. 7244–7248, Aug. 2011.
- [26] D. W. Koren, W. D. Gould, and P. Bedard, "Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents," *Hydrometallurgy*, vol. 56, no. 2, pp. 127–144, 2000.
- [27] J. Y. Park and Y. J. Yoo, "Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 3, pp. 415–429, Mar. 2009.
- [28] W. J. Payne, *Denitrification*. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [29] V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, and T. Janoch, "Biological water denitrification—a review," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 170–183, 1992.
- [30] A. De Lucas, L. Rodríguez, J. Villaseñor, and F. J. Fernández, "Denitrification potential of industrial wastewaters," *Water Res.*, vol. 39, no. 15, pp. 3715–3726, Sep. 2005.
- [31] M. Duca and M. T. M. Koper, "Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 12, p. 9726, 2012.
- [32] F. M. Zoppas, A. M. Bernardes, and Á. Meneguzzi, "Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea," *Eng. Sanit. E Ambient.*, vol. 21, no. 1, pp. 29–42, Mar. 2016.
- [33] G. Ciudad *et al.*, "Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 5, pp. 1715–1719, Apr. 2005.
- [34] C. Helmer-Madhok *et al.*, "Deammonification in biofilm systems: population structure and function," *Water Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 223–231, 2002.
- [35] Metcalf and Eddy, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill, 2003.
- [36] A. M. Philips, "Utilização de reator de biodiscos para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio." Doutorado em engenharia química, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

- [37] R. Baker, *Membrane technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [38] A. T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Process*. Amsterdam: Elsevier, 1971.
- [39] D. Rowe and I. Abdel-Magid, *Handbook of wastewater reclamation and reuse*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [40] L. J. Banasiak, T. W. Kruttschnitt, and A. I. Schäfer, “Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration,” *Desalination*, vol. 205, no. 1–3, pp. 38–46, Feb. 2007.
- [41] A. M. Bernardes, R. F. Dalla Costa, V. L. V. Fallavena, M. A. S. Rodrigues, M. D. Trevisan, and J. Z. Ferreira, “Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: the application of electro dialysis,” *Met. Finish.*, vol. 98, no. 11, pp. 52114–58, 2000.
- [42] A. El Midaoui *et al.*, “Optimization of nitrate removal operation from ground water by electro dialysis,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 235–244, 2002.
- [43] A. Elmidaoui *et al.*, “Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electro dialysis,” *Desalination*, vol. 136, no. 1–3, pp. 325–332, 2001.
- [44] F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frischherz, and G. Baumgartner, “Experience with full-scale electro dialysis for nitrate and hardness removal,” *Desalination*, vol. 117, no. 1–3, pp. 173–180, 1998.
- [45] K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, “Highly effective electro dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water,” *J. Membr. Sci.*, vol. 127, no. 1, pp. 17–24, 1997.
- [46] M. A. M. Sahli, S. Annouar, M. Mountadar, A. Soufiane, and A. Elmidaoui, “Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electro dialysis,” *Desalination*, vol. 227, pp. 327–333, 2008.
- [47] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, and E. Wasik, “The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater,” *Desalination*, vol. 121, pp. 139–147, 1999.
- [48] J. N. Cevaal, W. B. Suratt, and J. E. Burke, “Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado,” *Desalination*, vol. 103, no. 1, pp. 101–111, 1995.

- [49] A. Pérez-González, A. M. Urtiaga, R. Ibáñez, and I. Ortiz, “State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates,” *Water Res.*, vol. 46, no. 2, pp. 267–283, Feb. 2012.
- [50] J. J. Schoeman and A. Steyn, “Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa,” vol. 155, pp. 15–26, 2003.
- [51] “Global Omnium presenta su solución técnica para eliminar nitratos, plaguicidas y compuestos orgánicos del agua,” ABD Comunidad Valenciana, 25-May-2017.
- [52] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, and E. Wąsik, “The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater,” *Desalination*, vol. 121, no. 2, pp. 139–147, Mar. 1999.
- [53] J. J. Schoeman and A. Steyn, “Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa,” *Desalination*, vol. 155, no. 1, pp. 15–26, 2003.
- [54] H. Cheng, K. Scott, and P. A. Christensen, “Application of a solid polymer electrolyte reactor to remove nitrate ions from wastewater,” *J Appl Electrochem.*, no. 35, pp. 551–560, 2005.
- [55] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, “Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio,” *Water Res.*, vol. 44, no. 6, pp. 1918–1926, Mar. 2010.
- [56] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: Wiley, 2001.
- [57] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, and P. Westerhoff, “Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, pp. 546–568, Nov. 2018.
- [58] C.-P. Huang, H.-W. Wang, and P.-C. Chiu, “Nitrate reduction by metallic iron,” *Water Res.*, vol. 32, no. 8, pp. 2257–2264, 1998.
- [59] I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, and G. Kyriacou, “Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1329–1338, Nov. 2006.
- [60] Y. J. Kim *et al.*, “Electrolytic denitrification with an ion-exchange membrane in groundwater,” *Water Sci. Technol. Water Supply*, vol. 15, no. 6, pp. 1320–1325, Dec. 2015.

- [61] L. Mattarozzi *et al.*, “Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 488–496, Feb. 2013.
- [62] M. Paidar, K. Bouzek, and H. Bergmann, “Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate,” *Chem. Eng. J.*, vol. 85, no. 2, pp. 99–109, 2002.
- [63] R. Tenne, K. Patel, K. Hashimoto, and A. Fujishima, “Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 347, no. 1–2, pp. 409–415, 1993.
- [64] C. Polatides, M. Dortsiou, and G. Kyriacou, “Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 25–26, pp. 5237–5241, Sep. 2005.
- [65] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, and H. Bergmann, “Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 11, pp. 1185–1193, 2001.
- [66] X. Sinha, *The electrochemical reduction of nitrate in low conductivity aqueous solutions [master’s thesis]*. San Jose State University, 2005.
- [67] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, “Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5977–5984, Aug. 2008.
- [68] P. K. R. Prasad, M. N. Priya, and K. Palanivelu, “Nitrate removal from groundwater using electrolytic reduction method,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 12, pp. 164–169, 2005.
- [69] M. I. Paidar, I. Rousar, and K. Bouzek, “Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, pp. 611–617, 1999.
- [70] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, S. Yang, and N. Sugiura, “Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 16, pp. 6553–6557, Aug. 2010.
- [71] B. P. Dash and S. Chaudhari, “Electrochemical denitrification of simulated ground water,” *Water Res.*, vol. 39, no. 17, pp. 4065–4072, Oct. 2005.
- [72] J. Ding, W. Li, Q.-L. Zhao, K. Wang, Z. Zheng, and Y.-Z. Gao, “Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration,” *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 252–259, Jul. 2015.

- [73] M. L. Bosko, M. A. S. Rodrigues, J. Z. Ferreira, E. E. Miró, and A. M. Bernardes, "Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis," *J. Membr. Sci.*, vol. 451, pp. 276–284, Feb. 2014.
- [74] T. Suzuki, M. Moribe, Y. Oyama, and M. Niinae, "Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 183, pp. 271–277, Feb. 2012.
- [75] I. Katsounaros, M. Dortsiou, and G. Kyriacou, "Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 323–327, Nov. 2009.
- [76] M. Li *et al.*, "Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 724–730, Nov. 2009.
- [77] E. Lacasa, P. Cañizares, J. Llanos, and M. A. Rodrigo, "Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 592–599, Aug. 2011.
- [78] J. Martínez, A. Ortiz, and I. Ortiz, "State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 207, pp. 42–59, Jun. 2017.
- [79] S. Pulkka, M. Martikainen, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, "Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 132, pp. 252–271, Aug. 2014.
- [80] D. P. Barbosa, P. Tchiéta, M. do C. Rangel, and F. Epron, "The use of a cation exchange resin for palladium–tin and palladium–indium catalysts for nitrate removal in water," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 366, pp. 294–302, Jan. 2013.
- [81] N. N. Greenwood, *Chemistry of the elements*. New York: Pergamon Press, 1984.
- [82] M. Pourbaix, *Atlas D'équilibres Electrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
- [83] J. K. Chinthaginjala and L. Lefferts, "Support effect on selectivity of nitrite reduction in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 1–2, pp. 144–149, Nov. 2010.
- [84] S. N. Pronkin, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, and E. R. Savinova, "Model Pd-based bimetallic supported catalysts for nitrate electroreduction," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 265, no. 1–2, pp. 141–147, Mar. 2007.

- [85] F. A. Marchesini, C. A. Querini, E. E. Miró, F. G. Requejo, and J. M. Ramallo-López, "Nitrate hydrogenation on Pt,In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EXAFS and XANES characterization of fresh and used catalyts.," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 355–358, 2008.
- [86] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, and T. Okuhara, "Selective hydrogenation of nitrate in water over Cu–Pd/mordenite," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 65, no. 1–2, pp. 31–36, May 2006.
- [87] M. D'Arino, F. Pinna, and G. Strukul, "Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 53, no. 3, pp. 161–168, Nov. 2004.
- [88] Gavagnin, "Nitrate removal in drinking waters: The effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO<sub>2</sub> catalyts."
- [89] N. Barrabés, A. Dafinoy, F. Medina, and J. E. Sueiras, "Catalytic reduction of nitrates using Pt/CeO<sub>2</sub> catalyts in a continuous reactor," *Catal. Today*, vol. 149, no. 3–4, pp. 341–347, Jan. 2010.
- [90] F. Epron, F. Gauthard, and J. Barbier, "Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO<sub>2</sub> Catalyst," *J. Catal.*, vol. 206, no. 2, pp. 363–367, Mar. 2002.
- [91] N. Bou-Orm, A. Iorgu, S. Daniele, and N. Guilhaume, "Modification of acid–base properties of TiO<sub>2</sub> by Nb and Mg dopants: Influence on the activity of Pd–Cu/(Mg, Nb)–TiO<sub>2</sub> catalyts for nitrate hydrogenation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 467, pp. 414–420, Oct. 2013.
- [92] S. Bae, J. Jung, and W. Lee, "The effect of pH and zwitterionic buffers on catalytic nitrate reduction by TiO<sub>2</sub>-supported bimetallic catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 232, pp. 327–337, Oct. 2013.
- [93] F. A. Marchesini, L. B. Gutierrez, C. A. Querini, and E. E. Miró, "Pt,In and Pd,In catalyts for the hydrogenation of nitrates and nitrites in water. FTIR characterization and reaction studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 159, no. 1–3, pp. 203–211, May 2010.
- [94] G. Mendow, F. A. Marchesini, E. E. Miró, and C. A. Querini, "Evaluation of Pd–In Supported Catalyts for Water Nitrate Abatement in a Fixed-Bed Continuous Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 4, pp. 1911–1920, Feb. 2011.
- [95] F. M. Zoppas, F. A. Marchesini, A. Devard, A. M. Bernardes, and E. E. Miró, "Controlled deposition of Pd and In on carbon fibers by sequential electroless plating for the catalytic reduction of nitrate in water," *Catal. Commun.*, vol. 78, pp. 59–63, Mar. 2016.

- [96] C. L. Constantinou, C. N. Costa, and A. M. Efstathiou, "Catalytic removal of nitrates from waters," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 190–194, Apr. 2010.
- [97] A. Garron and F. Epron, "Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water," *Water Res.*, vol. 39, no. 13, pp. 3073–3081, Aug. 2005.
- [98] U. Prüsse and K.-D. Vorlop, "Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 173, no. 1, pp. 313–328, 2001.
- [99] D. Gašparovičová, M. Králik, M. Hronec, Z. Vallušová, H. Vinek, and B. Corain, "Supported Pd–Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 264, no. 1–2, pp. 93–102, Mar. 2007.
- [100] M. P. Maia, M. A. Rodrigues, and F. B. Passos, "Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium–copper catalysts," *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 171–176, May 2007.
- [101] M. L. Bosko, F. A. Marchesini, L. M. Cornaglia, and E. E. Miró, "Controlled Pd deposition on carbon fibers by electroless plating for the reduction of nitrite in water," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 189–193, Nov. 2011.
- [102] U. Matatov-Meytal and M. Sheintuch, "Activated carbon cloth-supported Pd–Cu catalyst: Application for continuous water denitrification," *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 121–127, May 2005.
- [103] S. R. De Miguel, J. I. Vilella, E. L. Jablonski, O. A. Scelza, C. S.-M. de Lecea, and A. Linares-Solano, "Preparation of Pt catalysts supported on activated carbon felts (ACF)," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 232, no. 1–2, pp. 237–246, 2002.
- [104] K.-D. Vorlop and T. Tacke, "Erste schritte auf dem weg zur edelmetallkatalysierten nitrat- und nitrit-entfernung aus trinkwasser.," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 61, no. 10, pp. 836–7, 1989.
- [105] S. Hörold, K.-D. Vorlop, T. Tacke, and M. Sell, "Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water," *Catal. Today*, vol. 17, no. 1–2, pp. 21–30, 1993.
- [106] A. Devard, M. A. Ulla, and F. A. Marchesini, "Synthesis of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating onto a cordierite monolith and its application to nitrite reduction in water," *Catal. Commun.*, vol. 34, pp. 26–29, Apr. 2013.



- [107] O. M. Ilinitich *et al.*, “Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd–Cu catalysts,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 237–249, 2000.
- [108] X. Fan, C. Franch, E. Palomares, and A. A. Lapkin, “Simulation of catalytic reduction of nitrates based on a mechanistic model,” *Chem. Eng. J.*, vol. 175, pp. 458–467, Nov. 2011.
- [109] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, and J. Barbier, “Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction,” *J. Catal.*, vol. 198, no. 2, pp. 309–318, Mar. 2001.
- [110] F. Gauthard, “Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition,” *J. Catal.*, vol. 220, no. 1, pp. 182–191, Nov. 2003.
- [111] J. Wärna, I. Turunen, T. Salmi, and T. Maunula, “Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 24, pp. 5763–5773, 1994.
- [112] A. C. de Vooy, R. A. van Santen, and J. A. van Veen, “Electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on palladium/copper electrodes,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 154, pp. 203–215, 2000.
- [113] O. Brylev, M. Sarrazin, L. Roué, and D. Bélanger, “Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 21, pp. 6237–6247, Jun. 2007.
- [114] M. de Groot and M. T. Koper, “The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 562, no. 1, pp. 81–94, Jan. 2004.
- [115] N. E. Khomutov and U. S. Stamkulov, “Nitrate reduction at various metal electrodes,” *Sov. Electrochem.*, vol. 7, pp. 312–316, 1971.
- [116] H. Huang, M. Zhao, X. Xing, I. T. Bae, and D. Scherson, “In-situ infrared studies of the Cd-UPD mediated reduction of nitrate on gold,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 293, no. 1–2, pp. 279–284, Oct. 1990.
- [117] M. C. P. M. da Cunha, M. Weber, and F. C. Nart, “On the adsorption and reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 414, pp. 163–170, 1996.

- [118] D. De, E. E. Kalu, P. P. Tarjan, and J. D. Englehardt, "Kinetic Studies of the Electrochemical Treatment of Nitrate and Nitrite Ions on Iridium-Modified Carbon Fiber Electrodes," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 56–64, Jan. 2004.
- [119] G. Dima, A. C. de Vooy, and M. T. Koper, "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 554–555, pp. 15–23, Sep. 2003.
- [120] I. Katsounaros and G. Kyriacou, "Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 23, pp. 6412–6420, Jul. 2007.
- [121] K. D. Hristovski and J. Markovski, "Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes," *Sci. Total Environ.*, vol. 598, pp. 258–271, Nov. 2017.
- [122] Z. Zhang *et al.*, "Electrochemical-catalytic reduction of nitrate over Pd–Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in cathode chamber: Enhanced removal efficiency and N<sub>2</sub> selectivity," *Chem. Eng. J.*, vol. 290, pp. 201–208, Apr. 2016.
- [123] H. Cheng, K. Scott, and P. A. Christensen, "paired," *Paired Electrolysis Solid Polym. Electrolyte React. Reduct. Nitrate Oxid. Ammon.*, vol. 108, pp. 257–268, 2005.
- [124] M. Machida, K. Sato, I. Ishibashi, M. A. Hasnat, and K. Ikeue, "Electrocatalytic nitrate hydrogenation over an H<sup>+</sup>-conducting solid polymer electrolyte membrane-modified cathode assembly," *Chem. Commun.*, no. 7, p. 732, 2006.
- [125] H. Lan, X. Liu, H. Liu, R. Liu, C. Hu, and J. Qu, "Efficient Nitrate Reduction in a Fluidized Electrochemical Reactor Promoted by Pd–Sn/AC Particles," *Catal. Lett.*, vol. 146, no. 1, pp. 91–99, Jan. 2016.
- [126] H. Shin, S. Jung, S. Bae, W. Lee, and H. Kim, "Nitrite Reduction Mechanism on a Pd Surface," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 21, pp. 12768–12774, Nov. 2014.
- [127] T. F. Beltrame, V. Coelho, L. Marder, J. Z. Ferreira, F. A. Marchesini, and A. M. Bernardes, "Effect of operational parameters and Pd/In catalyst in the reduction of nitrate using copper electrode," *Environ. Technol.*, pp. 1–13, Aug. 2017.
- [128] A. Palomares, "Using the 'memory effect' of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water," *J. Catal.*, vol. 221, no. 1, pp. 62–66, Jan. 2004.

- [129] A. Anastasopoulos, L. Hannah, and B. E. Hayden, "High throughput optimisation of PdCu alloy electrocatalysts for the reduction of nitrate ions," *J. Catal.*, vol. 305, pp. 27–35, Sep. 2013.
- [130] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, "Elaboration of Cu–Pd Films by Coelectrodeposition: Application to Nitrate Electroreduction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 1, pp. 290–297, Jan. 2009.
- [131] O. Ghodbane, M. Sarrazin, L. Roué, and D. Bélanger, "Electrochemical Reduction of Nitrate on Pyrolytic Graphite-Supported Cu and Pd–Cu Electrocatalysts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 6, p. F117, 2008.
- [132] C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, and C. Gavach, "Denitrification of drinking water by the association of an electrodialysis process and a membrane bioreactor: feasibility and application," *Desalination*, vol. 139, no. 1–3, pp. 199–205, 2001.
- [133] C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, and C. Gavach, "Use of a membrane bioreactor for denitrification of brine from an electrodialysis process," *Desalination*, vol. 149, pp. 331–336, 2002.
- [134] S. D. Bittencourt, L. Marder, T. Benvenuti, J. Z. Ferreira, and A. M. Bernardes, "Analysis of different current density conditions in the electrodialysis of zinc electroplating process solution," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 13, pp. 2079–2089, Sep. 2017.
- [135] J. A. T. dos Reis and A. S. F. Mendonça, "Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água," *Eng Sanit Ambient*, vol. 14, no. 3, pp. 353–362, 2009.
- [136] Gütling Commercial catalogs. Disponível em:  
<https://www.yumpu.com/en/document/view/13282542/retec-electrolytic-cells-gutling-wassertechnologie-gmbh>
- [137] F. A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, and E. Miró, "Spectroscopic and catalytic characterization of Pd–In and Pt–In supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, active catalysts for nitrate hydrogenation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 348, no. 1, pp. 60–70, Sep. 2008.
- [138] F. A. Marchesini, N. Picard, and E. E. Miró, "Study of the interactions of Pd,In with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water," *Catal. Commun.*, vol. 21, pp. 9–13, May 2012.

- [139] H. Strathmann, "Chapter 6 – electrodialysis and related processes," *Membr Sci Technol.*, vol. 2, pp. 213–281, 1995.
- [140] R. C. A. Moura, D. A. Bertuol, C. A. Ferreira, and F. D. R. Amado, "Study of Chromium Removal by the Electrodialysis of Tannery and Metal-Finishing Effluents," *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [141] J.-H. Chang, A. V. Ellis, C.-H. Tung, and W.-C. Huang, "Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electrodialysis under electroconvection conditions," *J. Membr. Sci.*, vol. 361, no. 1–2, pp. 56–62, Sep. 2010.
- [142] D. C. Buzzi, L. S. Viegas, M. A. S. Rodrigues, A. M. Bernardes, and J. A. S. Tenório, "Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis," *Miner. Eng.*, vol. 40, pp. 82–89, Jan. 2013.
- [143] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, Z. Shen, and N. Sugiura, "Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode," *Electrochem. Commun.*, vol. 11, no. 10, pp. 1853–1856, Oct. 2009.
- [144] H. Meng, D. Deng, S. Chen, and G. Zhang, "A new method to determine the optimal operating current (I<sub>lim</sub>) in the electrodialysis process," *Desalination*, vol. 181, no. 1–3, pp. 101–108, Sep. 2005.
- [145] D. Meyer, R. D. Prien, O. Dellwig, J. J. Waniek, and D. E. Schulz–Bull, "Electrode measurements of the oxidation reduction potential in the Gotland Deep using a moored profiling instrumentation," *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 141, pp. 26–36, Mar. 2014.
- [146] J. Bi, C. Peng, H. Xu, and A.-S. Ahmed, "Removal of nitrate from groundwater using the technology of electrodialysis and electrodeionization," *Desalination Water Treat.*, vol. 34, no. 1–3, pp. 394–401, Oct. 2011.
- [147] G. Horányi and E. M. Rizmayer, "Role of adsorption phenomena in the electrocatalytic reduction of nitric acid at a platinized platinum electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 140, pp. 347–366, 1982.
- [148] M. Dortsiou, I. Katsounaros, C. Polatides, and G. Kyriacou, "Influence of the electrode and the pH on the rate and the product distribution of the electrochemical removal of nitrate," *Environ. Technol.*, vol. 34, no. 3, pp. 373–381, Feb. 2013.
- [149] D. Plethcher, *Industrial Electrochemistry*. New York: Chapman and Hall Ltd., 1982.
- [150] G. Palin, *Electrochemistry for Technologists*. England: Pergamon Press Oxford, 1969.
- [151] R. E. Treybal, *Mass- Transfer Operations*. McGraw-Hill, 1987.

- [152] W. Huang, M. Li, B. Zhang, C. Feng, X. Lei, and B. Xu, "Influence of Operating Conditions on Electrochemical Reduction of Nitrate in Groundwater," *Water Environ. Res.*, vol. 85, no. 3, pp. 224–231, Mar. 2013.
- [153] D. Yang, W. Feng, G. Wu, L. Li, and N. Guan, "Nitrate hydrogenation on Pd–Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by photo-deposition," *Catal. Today*, vol. 175, no. 1, pp. 356–361, Oct. 2011.
- [154] H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, and M. Menzel, "Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, no. 1, pp. 111–122, 2001.
- [155] Y. Zhao, N. Koteswara Rao, and L. Lefferts, "Adsorbed species on Pd catalyst during nitrite hydrogenation approaching complete conversion," *J. Catal.*, vol. 337, pp. 102–110, May 2016.
- [156] W. Zhao, X. Zhu, Y. Wang, Z. Ai, and D. Zhao, "Catalytic reduction of aqueous nitrates by metal supported catalysts on Al particles," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 410–417, Oct. 2014.
- [157] Z. Mácová and K. Bouzek, "Electrocatalytic activity of copper alloys for NO<sub>3</sub><sup>−</sup> reduction in a weakly alkaline solution Part 1: Copper–zinc," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 35, no. 12, pp. 1203–1211, Dec. 2005.
- [158] F. J. Berry, L. E. Smart, P. S. Prasad, N. Lingaiah, and P. K. Rao, "Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium–iron bimetallic catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 204, no. 2, pp. 191–201, 2000.
- [159] A. Barrera, M. Viniegra, P. Bosch, V. H. Lara, and S. Fuentes, "Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol–gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 34, no. 2, pp. 97–111, 2001.
- [160] D. H. Kim, S. I. Woo, and O.-B. Yang, "Effect of pH in a sol–gel synthesis on the physicochemical properties of Pd–alumina three-way catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, no. 4, pp. 285–289, 2000.
- [161] H. P. Aytam *et al.*, "Characterization and Reactivity of Pd/MgO and Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Selective Hydrogenolysis of CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> †," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 5, pp. 1024–1031, Feb. 2002.

- [162] D. Yang, W. Feng, G. Wu, L. Li, and N. Guan, "Nitrate hydrogenation on Pd-Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by photo-deposition," *Catal. Today*, vol. 175, no. 1, pp. 356–361, Oct. 2011.
- [163] A. Pintar and J. Batista, "Improvement of an integrated ion-exchange/catalytic process for nitrate removal by introducing a two-stage denitrification step," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 150–159, Mar. 2006.
- [164] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, and T. Okuhara, "Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 44, no. 1, pp. 79–86, Aug. 2003.
- [165] G. E. Badea, "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 996–1001, Jan. 2009.
- [166] Y.-X. Chen, Y. Zhang, and G.-H. Chen, "Appropriate conditions or maximizing catalytic reduction efficiency of nitrate into nitrogen gas in groundwater," *Water Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 2489–2495, May 2003.
- [167] V. Rosca, M. Duca, M. T. de Groot, and M. T. M. Koper, "Nitrogen Cycle Electrocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 6, pp. 2209–2244, Jun. 2009.
- [168] M. A. Hasnat *et al.*, "Electrocatalytic Reduction of Nitrate Using Cu-Pd and Cu-Pt Cathodes/H<sup>+</sup>-Conducting Solid Polymer Electrolyte Membrane Assemblies," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 81, no. 12, pp. 1675–1680, Dec. 2008.
- [169] S. Cattarin, "Electrochemical reduction of nitrogen oxyanions in 1 M sodium hydroxide solutions at silver, copper and CuInSe<sub>2</sub> electrodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1077–1081, Nov. 1992.
- [170] L. Cox and R. Blaszcak, *Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) why and how they are controlled*. DIANE Publishing, 1999.
- [171] D. De, J. D. Englehardt and E. E. Kalu, "Electroreduction of Nitrate and Nitrite Ion on a Platinum-Group-Metal Catalyst-Modified Carbon Fiber Electrode Chronoamperometry and Mechanism Studies," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 12, pp. 4573–4579, 2000.