

MODELAGEM MICROCINÉTICA DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE NITRATO EMPREGANDO CATALISADOR Pd-Sn/Al₂O₃

Elém Patrícia Alves Rocha¹
Fábio Barboza Passos¹
Fernando Cunha Peixoto¹

Resumo: O excesso de nitrato na água causa inúmeros problemas em termos ambientais, de saúde animal e dos seres humanos. Em crianças, altas concentrações de N-Nitrato podem produzir intoxicação e, em casos extremos, até levá-la a morte por metemoglobinemia. A redução catalítica de nitrato pode ser aplicada na remediação das águas contaminadas por nitrato. No presente trabalho, foi conduzida uma modelagem completa do sistema de hidrogenação de nitrato e produção de N₂ e NH₄⁺ em catalisador Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ com controle de pH, considerando as reações sobre a superfície do catalisador, os efeitos de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido e as relações de equilíbrio na fase líquida. O modelo fenomenológico desenvolvido é constituído por um sistema de equações diferenciais que traduz o balanço de massa dos reagentes e produtos no reator. Codificado num software aberto e gratuito, o modelo foi usado para simular a evolução de variáveis de estado do problema.

Palavras-Chave: Redução Catalítica, Nitrato, Microcinética, Modelagem.

Abstract: The excess of nitrate in water can cause several problems related to the environment, as well as to animal and human health. In children, high doses of N-Nitrate can cause intoxication and, in acute cases, even death by methaemoglobinaemia. The catalytic reduction of nitrate can be applied to the remediation of contaminated water. In this work, the hydrogenation of nitrate to N₂ and NH₄⁺ over a Pd-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst under pH control was modeled, considering the reactions over the catalyst surface, as well as gas-liquid and liquid-liquid mass transfer effects and equilibrium relations in the liquid phase. The phenomenological model thus built is constituted by a system of differential equations that represents reactants and products material balance in the reactor. A free and open-source software was used to build the concerning code and the model was used to simulate the state-variables of the system.

Keywords: Catalytic Reduction, Nitrate, Microkinetic, Modeling.

¹Escola de Engenharia – UFF. Rua Passo da Pátria, 156 sala 307 bloco D - Niterói - RJ - CEP: 24210-240

1. Introdução

A captação de águas subterrâneas é fator decisivo para a subsistência e a segurança alimentar de 1,2 a 1,5 bilhão de famílias rurais nas regiões mais pobres da África e Ásia, assim como, para o abastecimento interno de uma grande parte da população em outras partes do mundo (UNESCO 2009). Segundo estimativas do Ministério do Meio Ambiente (2005), 51% da captação de água potável do Brasil é originária de águas subterrâneas. A presença de contaminantes na água podem trazer diversos danos ao ambiente, à saúde dos animais e do homem. Um declínio gradual na qualidade da água bruta para abastecimento tem sido observado em muitos países em todo o mundo, como um resultado da crescente contaminação dos reservatórios superficiais e subterrâneos por nitrato (WHO 2004).

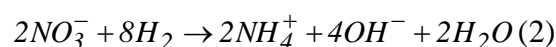
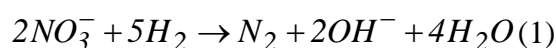
As águas subterrâneas naturalmente podem apresentar teores de N-Nitrato no intervalo de 0,1 a 10 mg/L, porém em águas contaminadas os teores podem chegar a 1000mg/L (Feitosa e Manoel Filho 2000.).O excesso de nitrato em águas causa inúmeros problemas em termos ambientais, de saúde animal e dos seres humanos (Zublena 2001 e Baird 1997). Nos humanos, o risco do consumo de nitrato está associado a sua rápida transformação em contato com os fluidos salivares, na presença da microflora oral, e no trato gastrointestinal, pela flora gástrica (Mahler 2007).O nitrito pode se combinar com a hemoglobina no sangue e reduzir a sua capacidade de transportar oxigênio para o corpo, doença conhecida como metemoglobinemia. As crianças, principalmente as menores de seis meses de idade, são bastante suscetíveis ao desenvolvimento de metemoglobinemia, devido à presença de bactérias em seus aparelhos digestivos, que são capazes de converter nitrato a nitrito(Zublena 2001 e Mahler 2007)..Se nitrito for ingerido diretamente, pode ocasionar metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (Alaburda e Nishara 1998).Nitrato pode também interagir com compostos orgânicos (aminas secundárias) para formar N-nitrosaminas, substâncias

conhecidas como carcinogênicas associadas (Mahler 2007).

A principal fonte do aumento de contaminação de água por nitratos são as atividades humanas que interferem no ciclo do nitrogênio, destacando-se a agricultura intensiva com aplicação de fertilizantes e insumos nitrogenados, utilização de fossas negras, vazamentos das redes coletoras de esgoto e influência de rios poluídos na zona de captação de águas subterrâneas.

Diante da necessidade de ajustar o abastecimento de água aos padrões de potabilidade surge a necessidade de desenvolver tecnologias de remediação das águas contaminadas. Uma tecnologia ainda sob investigação é a redução catalítica de nitratos sobre catalisador sólido (Prüsse *et al* 2000; Pintar *et al* 1998).Esta tecnologia é apresentada na literatura como favorável do ponto de vista ambiental e de melhor viabilidade econômica. Além de permitir um processo praticamente livre de resíduos, o processo catalítico pode ser aplicado em pequenas ou grandes escalas, os requisitos de energia são relativamente baixos, sendo possível operar à temperatura ambiente e pressão atmosférica (Centi e Perathoner 2003).

No processo de remoção catalítica de nitrato, a água contaminada é colocada em contato com partículas metálicas e depositadas em um suporte na presença de um agente redutor, que pode ser hidrogênio ou ácido fórmico (Prüsse *et al* 2001). Os íons nitrato adsorvidos sobre catalisador metálico reagem com o agente redutor, e são convertidos a nitrogênio como produto principal e a íon amônio, que é indesejável na água potável (Hörold *et al* 1993). As Equações (1) e (2), abaixo, representam de forma geral a redução catalítica de nitrato utilizando H₂ como agente redutor (Hörold *et al* 1993).



Prüsse *et al*(2001) verificaram que para a redução dos íons nitratos, de modo geral, é necessário a presença de um catalisador bimetálico como paládio-cobre. A presença do segundo metal tem a função de promover a conversão de nitrato para

nitrito (Sá *et al* 2005) ou de aumentar a taxa de reação (Ilinitch *et al* 2000).

Vários tipos de catalisadores são ativos para redução de nitrato, com resultados diferentes dependendo do metal utilizado, do suporte e das condições de reação (Hörold *et al* 1993). Catalisadores monometálicos ou bimetálicos podem ser usados para esta reação, porém os catalisadores bimetálicos são mais ativos na redução de NO_3^- (Hörold *et al* 1993).

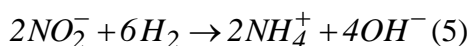
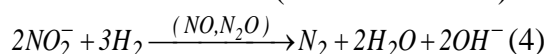
Em vários estudos sobre a hidrogenação de nitratos, nitrato e nitrito foram totalmente consumidos e a distribuição de produtos (N_2 , NH_4^+ e N_2O) pode variar dependendo do sistema catalítico utilizado. A fim de evitar a geração de poluentes secundários quer na fase líquida (NO_2^- e NH_4^+) ou na fase gasosa (N_2O), a compreensão do mecanismo reacional é importante para o desenvolvimento da tecnologia (Fan *et al* 2011; Ilinitch *et al* 2003).

Diferentes mecanismos para a hidrogenação catalítica de nitrato são sugeridos na literatura. No geral, para catalisadores bimetálicos à base de paládio os mecanismos propostos seguem duas fases:

a) inicialmente o nitrato adsorvido no sítio bimetálico é reduzido a nitrito por um agente redutor (Wärnå *et al* 1994):



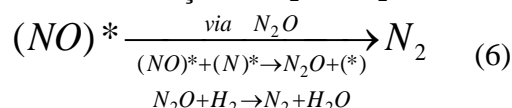
b) seguindo, nitrito pode ser reduzido a nitrogênio e/ou amônia apenas em sítios monometálicos de Pd (Wärnå *et al* 1994):



Na primeira fase do sistema reacional, a redução de nitrato em sítios bimetálicos, foi comprovada experimentalmente por Strukul *et al* (1996) e confirmada por Batista *et al* (2001). Para explicar redução do nitrato em catalisadores bimetálicos de Pt-Cu. Epron *et al* (2001) propuseram um mecanismo reacional redox. Para os autores, na redução de nitrato é provável que, na interação entre NO_3^- e Cu^0 , o primeiro seja convertido no intermediário nitrito e cobre oxidado seja formado. O metal é regenerado pelo hidrogênio adsorvido pelo metal nobre.

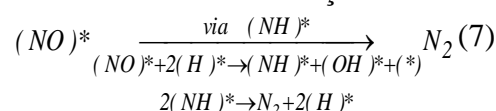
A hidrogenação de nitrito (NO_2^-) prossegue facilmente, na presença de metais nobres, em especial sobre Pd, com formação de intermediários. NO e NH adsorvidos (NO^* , NH^*) são considerados importantes intermediários da reação (Ilinitch *et al* 2000). Sendo NO^* importante na formação do nitrogênio, enquanto o NH adsorvido (NH^*) leva à formação NH_4^+ (Ilinitch *et al* 2000).

A presença de N_2O na fase gasosa durante a redução catalítica de nitrato foi relatada por Prüsse *et al* (2000). Para Mikami *et al* (2003) e Tanaka e Mikami (2002) a formação de N_2O é possivelmente a principal via para a formação N_2 na hidrogenação catalítica de nitratos. A relação esquemática abaixo apresenta a formação de N_2 via N_2O .

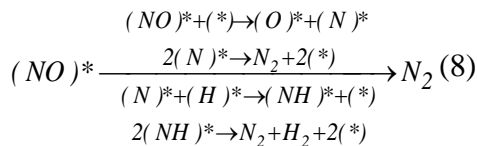


Ebbesen *et al* (2008) não encontraram evidência experimental que confirme a formação de N_2O como produto intermediário, no entanto, os autores acreditam na formação de N_2O durante a reação e que seja possível ocorrer rápida redução de N_2O para formar N_2 .

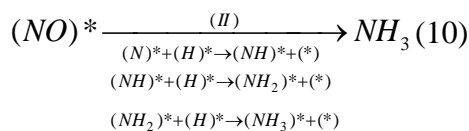
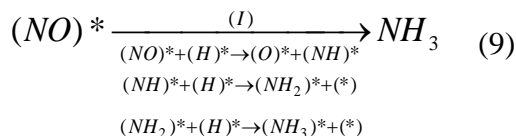
Wärnå *et al* (1994) em seus estudos cinéticos propuseram que a formação de N_2 , ocorre via decomposição de NH^* , formado através da interação direta de NO^* e H^* como mostra a relação abaixo:



Ilinitch *et al* (2000) também concluíram que a formação de nitrogênio ocorre através da decomposição de espécies NH^* , porém afirmam que a reação, tal como sugerida por Wärnå *et al* (1994) é improvável. Além disso, os autores não encontraram evidências experimentais que comprovassem a formação de espécies NH^* sobre Pd através da interação direta de NO^* e H^* . Para Ilinitch *et al* (2000) a interação entre NO^* e H^* produz N^* e espécies oxigenadas, enquanto o NH^* é formado via interação N^* e H^* , como pode ser observado na equação abaixo.



Wärnå *et al*(1994) indicaram que a formação de NH_3^* deve ocorrer através da adição gradual de hidrogênio ao NO^* enquanto Rahkamma *et al*(2001) sugeriram que NH_3^* é formado pela contínua hidrogenação do N^* sobre a superfície metálica. As equações abaixo mostram os caminhos propostos para formação de NH_3^* via NO^* :



Apesar dos vários estudos realizados sobre as reações de redução de nitrato a nitrogênio sobre catalisadores, o mecanismo real de reação ainda não é claro. Em sua maioria, os trabalhos descritos na literatura são dedicados ao desenvolvimento e otimização dos catalisadores e não há uma compreensão mais profunda do mecanismo.

Além de uma compreensão detalhada do mecanismo, outro fator importante é a compreensão da formação de hidroxilas e de como o controle do pH afeta a seletividade da reação. De acordo com as Equações (1) e (2), a hidrogenação conduz à formação estequiométrica de íon hidróxido (Prüsse *et al* 2000). Essa formação também foi observada por Deganello *et al*(2000) provocando um aumento do pH no meio reacional. O aumento do pH do sistema resulta em um decréscimo significativo na velocidade de reação, pois o aumento da concentração de OH^- na superfície catalítica inibe a adsorção de NO_2^- pelo sítio ativo (Sakamoto *et al* 2006). Além disso, o aumento do pH do meio afeta a atividade do catalisador e aumenta a seletividade a NH_4^+ (Gavagnin *et al* 2011).

Como os íons hidroxila são formados durante a redução de nitrato, dentro dos poros do suporte, o controle do pH do ENGEVISTA, V. 16, n. 3, p.370-383, Setembro 2014

meio reacional nas proximidades dos sítios ativos é dificultado, pois o OH^- produzido, apenas pode ser neutralizado após difusão para a solução, sendo a agitação do seio da solução ineficaz dentro dos poros do catalisador. Isto implica que o pH local pode ser significativamente maior do que o medido na solução (Gavagnin, *et al* 2002). Assim, estudar a resistência à transferência de massa é fator de grande importância para correta interpretação do mecanismo reacional.

O controle de pH do meio reacional pode ser realizado por adição de ácido fórmico, dióxido de carbono ou HCl ao sistema. Bons resultados foram descritos por Pintar *et al*(1998) mediante a adição de CO_2 no meio reacional.

No presente trabalho, foi conduzida uma modelagem completa do sistema de hidrogenação de nitrato e produção de N_2 e NH_4^+ em catalisador Pd-Sn/ γ - Al_2O_3 com controle de pH, considerando as reações sobre a superfície do catalisador, os efeitos de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido e as relações de equilíbrio na fase líquida. O modelo foi então implementado no software gratuito e de código aberto Scilab 5.3.3 (Scilab Enterprises - www.scilab.org).

2. Desenvolvimento

A completa modelagem do sistema de hidrogenação de nitrato e produção de N_2 e NH_4^+ em catalisador Pd-Sn/ γ - Al_2O_3 , foi efetuada considerando o controle de pH do sistema pela adição controlada de CO_2 . Inicialmente, é apresentada uma caracterização do sistema catalítico considerado, em seguida uma descrição detalhada do modelo cinético, das condições de equilíbrio e de transferência de massa entre fases. Fundamentado nesta caracterização, é apresentado um conjunto de equações obtidas do balanço de massa das espécies presentes no sistema.

2.1. Caracterização do Sistema Reacional

Na modelagem do sistema catalítico foi considerado o estudo realizado por Costa *et al*(2012) sobre o mecanismo de

hidrogenação de nitrato em água sobre catalisador de Pd promovido por Sn suportado em alumina.

Os autores realizaram as reações catalíticas em reator batelada de vidro de 1L encamisado, com operação semicontínua, onde um fluxo constante dos gases de 100 mL/min foi alimentado pelo fundo do reator. Controlador de fluxo foi utilizado para manter a vazão dos gases constante no sistema. Para controle de pH, CO₂ foi adicionado ao sistema, de forma a manter uma proporção de 1:1 entre H₂ e CO₂. Nitrato foi introduzido ao sistema na forma de NaNO₃, os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 5, 15, 25, 30 e 45°C e alíquotas da mistura reacional foram amostradas periodicamente a cada 10 min para controle das concentrações de nitrato e amônia.

Com o intuito de estabelecer condições de processo de modo a compreender melhor o sistema reacional, o sistema foi dividido em quatro fases: gasosa, seio do fluido, superfície e catalisador.

Na fase gasosa (g), as concentrações dos gases presentes, H₂ e CO₂, permanecem constantes ao longo do tempo reacional. No seio do fluido (b), correspondente ao volume fluido contaminado pelo íon nitrato, as concentrações das substâncias presentes podem variar ao longo do tempo reacional, devido aos fenômenos de transferência de massa e de equilíbrio físico-químico.

É na superfície catalítica(s), filme sobre o catalisador, que estão presentes os reagentes e produtos das reações catalíticas. É importante destacar que nesta fase as substâncias não estão ligadas quimicamente ao catalisador, mas estão disponíveis para reações. Enquanto a fase catalítica é caracterizada pela presença de sítios ativos, em que ocorre uma sequência de etapas reacionais elementares: adsorção, reação e dessorção.

2.2. Mecanismo Microcinético

Considerando a redução de nitrato ocorrendo somente em sítios bimetalícos, através de uma reação redox como proposto por Epron *et al*(2001), admitiu-os

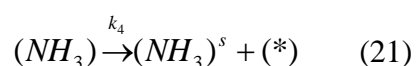
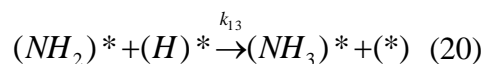
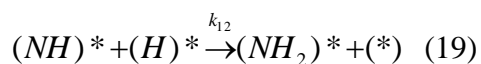
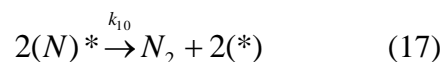
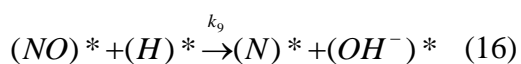
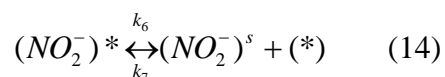
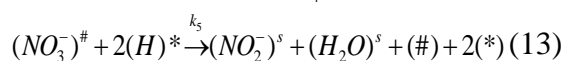
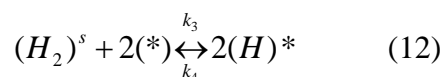
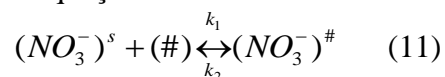
seguintes princípios para a primeira fase da reação:

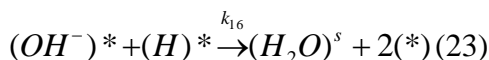
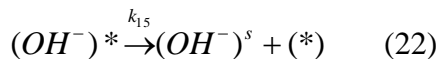
- Existe um equilíbrio de adsorção entre o NO₃⁻ contido nos sítios bimetalícos e na fase líquida;
- Redução do nitrato via interação com hidrogênio, admitindo que estes dois reagentes ocupem sítios ativos diferentes no catalisador;
- A regeneração do óxido do metal promotor é rápida e ocorre por transferência de hidrogênio em sítios bimetalícos ativos, e a adsorção e ação H_{spillover} nos sítios bimetalícos é muito rápida; e
- Rápida dessorção de (NO₂⁻), formado no sítio bimetalíco, para a fase líquida.

Para a segunda fase do mecanismo, redução do NO₂⁻ nos sítios monometalícos de Pd, considerou-se:

- A adsorção de H₂ e NO₂⁻ ocorrem em equilíbrio com a fase líquida;
- As etapas elementares de hidrogenação são irreversíveis;
- As etapas de dessorção de N₂ e NH₃ são irreversíveis.

Com base nas considerações acima, e na de que a adsorção dos elementos envolvidos ocorre sobre uma única camada molecular na superfície do catalisador, erige-se um mecanismo segundo o modelo Langmuir-Hinshewood-Hougen-Watson, através das equações abaixo:





A formação de N₂O não foi incorporada no mecanismo reacional porque não foi observada na pesquisa referenciada (Costa *et al* 2012). A equação (13) representa a reação de redução de nitrato a nitrito em sítios bimetálicos e a dissociação do intermediário NO (16) é representada, podendo favorecer a formação de N₂ e/ou de NH₃ nos sítios monometálicos de paládio.

Em cada direção das reações elementares, existe o conceito de velocidade específica k_n (grandeza fundamental) que depende da temperatura do meio reagente e é descrita pela relação de Arrhenius:

$$k_n = k_{0,n} e^{-E_{a,n}/RT} \quad (24)$$

onde $k_{0,n}$ os fatores pré-exponenciais ou fatores de Boltzmann. O símbolo $E_{a,n}$ é a energia de ativação da reação, T é a temperatura em K e R é a constante dos gases ideais, que em unidades do S.I. vale 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹. Os valores dos parâmetros utilizados no presente trabalho foram obtidos por máxima verossimilhança estatística aos dados experimentais (Rocha *et al* 2013).

Com base no mecanismo proposto, as taxas de reação (r_n) formuladas para cada etapa são mostradas nas equações abaixo:

$$r_1 = k_1 C_{(NO_3^-)^s} \theta_{\#} - k_2 \theta_{(NO_3^-)^{\#}} \quad (25)$$

$$r_2 = k_3 C_{(H_2)^s} \theta_{*}^2 - k_4 \theta_{(H)^*}^2 \quad (26)$$

$$r_3 = k_5 \theta_{(NO_3^-)^{\#}} \theta_{(H)^*}^2 \quad (27)$$

$$r_4 = k_6 \theta_{(NO_2)^*} - k_7 C_{(NO_2)^s} \theta_{*} \quad (28)$$

$$r_5 = k_8 \theta_{(NO_2)^*} \theta_{(H)^*} \quad (29)$$

$$r_6 = k_9 \theta_{(NO)^*} \theta_{(H)^*} \quad (30)$$

$$r_7 = k_{10} \theta_{(N)^*}^2 \quad (31)$$

$$r_8 = k_{11} \theta_{(N)^*} \theta_{(H)^*} \quad (32)$$

$$r_9 = k_{12} \theta_{(NH)^*} \theta_{(H)^*} \quad (33)$$

$$r_{10} = k_{13} \theta_{(NH_2)^*} \theta_{(H)^*} \quad (34)$$

$$r_{11} = k_{14} \theta_{(NH_3)^*} \quad (35)$$

$$r_{12} = k_{15} \theta_{(OH^-)^*} \quad (36)$$

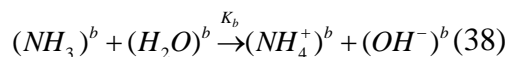
$$r_{13} = k_{16} \theta_{(OH^-)^*} \theta_{(H)^*} \quad (37)$$

nas quais as variáveis θ_* , $\theta_{\#}$, θ_e e C_e , são, respectivamente, iguais a fração de sítios monometálicos vazios (*); fração de sítios bimetálicos vazios (#); frações de sítios ocupados pelas diversas espécies “e” envolvidas no mecanismo e concentrações das mesmas.

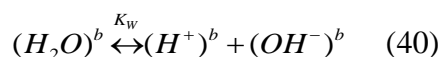
2.3. Relações de Equilíbrio no Seio do Fluido

Como já discutido, o surgimento de hidroxilas (OH) no sistema reacional pode ser descrito estequiometricamente pelas Equações (1) e (2). Em consequência, o aumento do pH do sistema reacional está associado às hidroxilas resultantes das etapas catalíticas de redução de nitrato e da dissociação da amônia formado íon amônio.

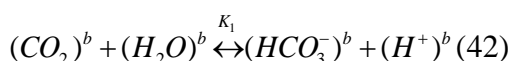
O controle do pH pela adição de CO₂ ao sistema é mostrado nas equações abaixo, como resultado das relações de equilíbrio no seio do fluido:



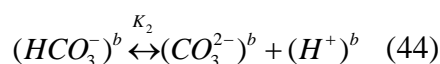
$$K_b = \frac{C_{(NH_4^+)^b} C_{(OH^-)^b}}{C_{(NH_3)^b}} \quad (39)$$



$$K_w = C_{(H^+)^b} C_{(OH^-)^b} \quad (41)$$



$$K_1 = \frac{C_{(HCO_3^-)^b} C_{(H^+)^b}}{C_{(CO_2)^b}} \quad (43)$$



$$K_2 = \frac{C_{(CO_3^{2-})^b} C_{(H^+)^b}}{C_{(HCO_3^-)^b}} \quad (45)$$

nas quais K_b representa a constante básica de dissociação da amônia, K_w , o produto iônico da água e K_1 e K_2 , as constantes de dissociação do ácido carbônico.

Para a representação da constante de dissociação da amônia em função da temperatura o modelo de Clegg e

Whitfield (1995) pode ser usado, como na equação abaixo:

$$K_b = 10^{-\left[4,75595-2729,33\left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad (46)$$

Para o cálculo da constante de equilíbrio, K_w^* , em função da temperatura, Zeebe e Wolf (2001) recomendam o uso da equação de DOE (1994):

$$K_w = e^{\frac{148,96502}{T} - \frac{13847,26}{T^2} - 23,6521 \ln T} \quad (47)$$

Para o cálculo das constantes de dissociação do ácido carbônico, K_1 e K_2 , foram consideradas as equações sugeridas por Mehrbach *et al*(1973).

$$K_1 = 10^{-\left[-14,8435 + \frac{3447,10}{T} + 0,032786T\right]} \quad (48)$$

$$K_2 = 10^{-\left[-6,4980 + \frac{2903,9}{T} + 0,02379T\right]} \quad (49)$$

$$K_a = K_1 \cdot K_2 \quad (50)$$

2.4. Relações de Transferência de Massa entre Fases do Sistema

Para o modelo de transferência de massa considerou-se mistura perfeita no seio do fluido; todas as fases do sistema com mesma temperatura; os sítios ativos estão distribuídos uniformemente ao longo da partícula esférica de catalisador; e ausência de reações homogêneas, exceto na fase líquida.

As equações abaixo mostram as taxas de transferência de massa entre as fases. Como relatado na descrição do sistema, as concentrações de H_2 e CO_2 na fase gasosa permanecem constantes no decorrer do processo:

$$r_{14} = K_{17} \left(C_{(NO_3^-)^b} - C_{(NO_3^-)^s} \right) \quad (51)$$

$$r_{15} = K_{18} \left(C_{(H_2)^b} - C_{(H_2)^s} \right) \quad (52)$$

$$r_{16} = K_{19} \left(C_{(NO_2^-)^b} - C_{(NO_2^-)^s} \right) \quad (53)$$

$$r_{17} = K_{20} \left(C_{(H_2O)^b} - C_{(H_2O)^s} \right) \quad (54)$$

$$r_{18} = K_{21} \left(C_{(N_2)^b} - C_{(N_2)^s} \right) \quad (55)$$

$$r_{19} = K_{22} \left(C_{(NH_3)^b} - C_{(NH_3)^s} \right) \quad (56)$$

$$r_{20} = K_{23} \left(C_{(H_2)^g} - C_{(H_2)^b} \right) \quad (57)$$

$$r_{21} = K_{24} \left(C_{(CO_2)^g} - C_{(CO_2)^b} \right) \quad (58)$$

$$r_{22} = K_{25} \left(C_{(OH^-)^g} - C_{(OH^-)^b} \right) \quad (59)$$

nas quais os K 's são os coeficientes globais de transferência de massa para as

interfases gás-líquido e líquido-sólido, descritos pela teoria do filme.

Estas taxas indicam que a transferência de massa do reagente H_2 , ocorre em etapas consecutivas e encadeadas pelo consumo do gás através da reação de adsorção de H_2 pelo catalisador. O modelo prevê um possível acúmulo de OH^- na superfície catalítica, como sugerido por Gavagnin *et al*(2002).

Para estimar a taxa específica de transferência de massa (K_e) para cada elemento do sistema é considerado transporte de massa entre o seio do fluido e a superfície interna do catalisador. Especificamente, considerou-se uma partícula porosa de catalisador de raio R imersa em água, contendo sítios ativos no interior dos poros. Reagentes, como NO_3^- e H_2 , difundem pelo poro até atingir o sítio ativo, onde ocorrerá a reação de hidrogenação. De forma similar, produtos da catálise difundem pelo filme até atingirem o seio do fluido.

Aresistência à transferência de massa entre o seio do fluido e a superfície interna do catalisador é analisada como um filme de fluido, isto é, uma camada-limite na superfície da partícula. Assim a equação de balanço de massa pode ser escrita como:

$$\frac{dC_{(e)^s}}{dt} = r_e - K_e (C_{(e)^s} - C_{(e)^b}) \quad (60)$$

Apenas como uma primeira estimativa é considerado que não há acúmulo da espécie "e" na superfície catalítica, então a Equação(60) toma a forma:

$$r_e = K_e (C_{(e)^s} - C_{(e)^b}) \quad (61)$$

Considerando que o balanço de massa da espécie "e" é realizado para toda a partícula esférica de catalisador a equação, tem-se:

$$r_e \cdot V_g = k_c A_g (C_{(e)^s} - C_{(e)^b}) \quad (62)$$

Nesta equação, K_c , V_g e A_g são coeficiente convectivo, volume geométrico e área geométrica da partícula de catalisador, respectivamente. Com base nas Equações (61) e (62), uma estimativa para K_e pode ser obtida por:

$$K_e = \frac{k_c A}{V_g} \quad (63)$$

onde k_c é o coeficiente convectivo de transferência de massa, também alvo de ajuste.

2.5. Balanço de Massa das espécies

De acordo com o mecanismo reacional proposto, as equações de balanço material são dadas por:

$$\frac{dC_{(NO_3)^s}}{dt} = -r_1 + r_{14} \quad (64)$$

$$\frac{dC_{(NO_3)^{\#}}}{dt} = \frac{r_1 - r_3}{\alpha C_s} \quad (65)$$

$$\frac{d\theta_{\#}}{dt} = \frac{-r_1 + r_3}{\alpha C_s} \quad (66)$$

$$\frac{dC_{(H_2)^s}}{dt} = -r_2 + r_{15} \quad (67)$$

$$\frac{d\theta^*}{dt} = \frac{-2r_2 + 2r_3 + r_4 + 2r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} + 2r_{13}}{(1-\alpha)C_s} \quad (68)$$

$$\frac{dC_{(H)^*}}{dt} = \frac{2r_2 - 2r_3 - r_5 - r_6}{(1-\alpha)C_s} + \frac{-r_8 - r_9 - r_{10} - r_{13}}{(1-\alpha)C_s} \quad (69)$$

$$\frac{dC_{(NO_2)^*}}{dt} = \frac{-r_4 - r_5}{(1-\alpha)C_s} \quad (70)$$

$$\frac{dC_{(H_2O)^s}}{dt} = r_3 + r_{13} + r_{17} \quad (71)$$

$$\frac{dC_{(NO_2)^s}}{dt} = r_3 + r_4 + r_{16} \quad (72)$$

$$\frac{dC_{(NO)^*}}{dt} = \frac{r_5 - r_6}{(1-\alpha)C_s} \quad (73)$$

$$\frac{dC_{(OH)^*}}{dt} = \frac{r_5 + r_6 - r_{12} - r_{13}}{(1-\alpha)C_s} \quad (74)$$

$$\frac{dC_{(N)^*}}{dt} = \frac{r_6 - 2r_7 - r_8}{(1-\alpha)C_s} \quad (75)$$

$$\frac{dC_{(N_2)^s}}{dt} = r_7 + r_{18} \quad (76)$$

$$\frac{dC_{(NH)^*}}{dt} = \frac{r_8 - r_9}{(1-\alpha)C_s} \quad (77)$$

$$\frac{dC_{(NH_2)^*}}{dt} = \frac{r_9 - r_{10}}{(1-\alpha)C_s} \quad (78)$$

$$\frac{dC_{(NH_3)^*}}{dt} = \frac{r_{10} - r_{11}}{(1-\alpha)C_s} \quad (79)$$

$$\frac{dC_{(NH_3)^s}}{dt} = r_{11} + r_{19} \quad (80)$$

$$\frac{dC_{(NO_3)^b}}{dt} = -r_{14} \quad (81)$$

$$\frac{dC_{(H_2)^b}}{dt} = -r_{15} + r_{20} \quad (82)$$

$$\frac{dC_{(NO_2)^b}}{dt} = -r_{16} \quad (83)$$

$$\frac{dC_{(N_2)^b}}{dt} = -r_{18} \quad (84)$$

$$\frac{dC_{(NH_3)^b}}{dt} = -r_{19} \quad (85)$$

$$\frac{dC_{(CO_2)^b}}{dt} = r_{21} \quad (86)$$

Para obter uma expressão para taxa de concentração de H^+ no seio do fluido foi considerada a relação de equilíbrio das cargas nesta fase:

$$C_{(Na^+)^b} + C_{(H^+)^b} + C_{(NH_4^+)^b} = C_{(NO_3)^b} + C_{(NO_2)^b} + C_{(OH^-)^b} + 2C_{(CO_3^{2-})^b} + C_{(HCO_3)^b} \quad (87)$$

Considerando constante a concentração de Na^+ longo de reação, a Equação (87) pode ser combinada às relações de equilíbrio no seio do fluido, (38) a (45) e em seguida derivada em relação ao tempo, dando origem a expressão de taxa para a concentração de H^+ no seio do fluido:

$$\frac{dC_{(H^+)}}{dt} = \frac{\left[\frac{C_{(H^+)^b} K_b}{K_w} \frac{dC_{(NH_3)^b}}{dt} - \frac{K_1}{C_{(H^+)^b}} \frac{dC_{(CO_2)^b}}{dt} \right]}{\left[1 + \frac{C_{(NH_3)^b} K_b}{K_w} + \frac{K_w}{(C_{(H^+)^b})^2} + \frac{K_1 C_{(CO_2)^b}}{(C_{(H^+)^b})^2} + \frac{4K_A C_{(CO_2)^b}}{(C_{(H^+)^b})^3} \right]} + \frac{\left[-\frac{2K_a}{(C_{(H^+)^b})^2} \frac{dC_{(CO_2)^b}}{dt} + \frac{dC_{(NO_3)^b}}{dt} + \frac{dC_{(NO_2)^b}}{dt} \right]}{\left[1 + \frac{C_{(NH_3)^b} K_b}{K_w} + \frac{K_w}{(C_{(H^+)^b})^2} + \frac{K_1 C_{(CO_2)^b}}{(C_{(H^+)^b})^2} + \frac{4K_A C_{(CO_2)^b}}{(C_{(H^+)^b})^3} \right]} \quad (88)$$

A combinação das derivadas das equações de equilíbrio no seio do fluido, em função do tempo, com a Equação (88) originam as equações abaixo:

$$\frac{dC_{(OH^-)^b}}{dt} = \frac{-K_w}{(C_{(H^+)^b})^2} \frac{dC_{(H^+)^b}}{dt} \quad (89)$$

$$\frac{dC_{(NH_4^+)^b}}{dt} = \frac{K_b}{C_{(OH^-)^b}} \frac{dC_{(NH_3)^b}}{dt} - \frac{C_{(NH_3)^b}}{(C_{(OH^-)^b})^2} \frac{dC_{(OH^-)^b}}{dt} \quad (90)$$

Com base nestes balanços é possível escrever a equação de previsão da

concentração de OH⁻ na superfície catalítica, em relação ao tempo de reação.

$$\frac{dC_{(OH^-)^s}}{dt} = r_{12} + r_{22} \quad (91)$$

A fração de sítios bimetálicos, α , foi utilizada como fator de escala para ajuste das unidades pertinentes de cada variável de estado do modelo, como feito por Costa *et al.* (2012). Considerando-se que todo metal impregnado está exposto a composição dos sítios ativos na superfície do catalisador é idêntica à composição global, e que todos os átomos de estanho estão associados ao paládio, como sítio ativo, o número de mols de sítios bimetálicos é igual ao número em mols de estanho presentes no catalisador e o número em mols sítios monometálicos é igual a quantidade em mols de Pd, que não está associada ao estanho, pode-se expressar α de acordo com a equação abaixo:

$$\alpha = \frac{m_{Sn}}{M_{Sn}} \div \frac{m_{Pd}}{M_{Pd}} \quad (92)$$

onde m_i é a massa de i em g e M_i , massa molecular de i .

A concentração total de sítios, C_s , pode ser definida por:

$$C_s = \frac{\%Pd \cdot C_{cat}}{100 \cdot M_{Pd}} \quad (93)$$

sendo $\%Pd$ o teor de paládio no catalisador, m_{cat} , a massa de catalisador (g) e C_{cat} , a concentração de catalisador no meio reacional (g/L);

2.6. Solução do Modelo

O modelo fenomenológico desenvolvido é constituído por um sistema de equações diferenciais, que traduz o balanço de massa dos reagentes e produtos no reator. Essas equações de balanço estão todas expressas em termos dos parâmetros cinéticos, operacionais e das variáveis de estado, esquema este representado, de maneira compacta, por:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{R}_{e,n} \mathbf{r}_n \quad (94)$$

onde \mathbf{v} é o vetor das variáveis de estado do problema (entidades do modelo), $\mathbf{R}_{e,n}$ é a matriz dos coeficientes das taxas de reação “ r_n ” no balanço molar de cada espécie “ e ”

e \mathbf{r} é o vetor das taxas. Com 28 variáveis de estado, a solução do sistema de equações diferenciais está relacionada a muitas variáveis-resposta e poucas unidades experimentais. Cabe ressaltar que o problema tem valores iniciais definidos sendo as variáveis de estado homogêneas para cada fase do sistema. Assim, o sistema pode ser tratado a parâmetros concentrados e que variam no tempo.

O modelo foi codificado em Scilab 5.3.3 e, para integração do sistema de equações diferenciais que descrevem o sistema de hidrogenação catalítica de nitrato, usou-se uma rotina adequada para sistemas rígidos, baseada no método BDF (*Backward Differentiation Formulae*).

Cabe lembrar que os resultados das simulações são dependentes dos parâmetros adotados para o modelo.

2.7. Condições iniciais

As concentrações dos CO₂ e H₂ na fase gás permanecem constantes ao longo do tempo reacional, variando somente de um teste catalítico para outro, uma vez que estes ocorrem em diferentes temperaturas. As concentrações de CO₂ e H₂ no seio do fluido, no tempo inicial, podem ser obtidas pela lei de Henry (Perry *et al.* 2008):

$$C_{(CO_2)_0}^b = \frac{C_{(CO_2)}^g}{H_{CO_2}} \quad (95)$$

$$C_{(H_2)_0}^b = \frac{C_{(H_2)}^g}{H_{H_2}} \quad (96)$$

onde H_{CO_2} e H_{H_2} são, respectivamente, as constantes de solubilidades do CO₂ e do H₂, como função da temperatura (Perry *et al.* 2008):

$$\frac{1}{H_{CO_2}} = e^{-159,874 + \frac{5528}{T} - 0,0011026T + 21,6694 \ln(T)} \quad (97)$$

$$\frac{1}{H_{H_2}} = e^{-125,939 + \frac{5528}{T} + 16,8893 \ln(T)} \quad (98)$$

No seio do fluido, são conhecidas as concentrações iniciais de NO₃⁻, NH₄⁺, Na⁺, NO₂⁻ e N₂. Com base nestas afirmações, a equação de balanço de carga pode ser escrita de forma simplificada, como mostra Equação (99), e combinada às relações de

equilíbrio para determinar a expressão que determina a concentração inicial de H^+ no seio do fluido, Equação (99):

$$C_{(H^+)_0} + C_{(NH_4^+)_0} = C_{(OH^-)_0} + 2C_{(CO_3^{2-})_0} + C_{(HCO_3^-)_0} \quad (99)$$

$$(C_{(H^+)_0})^3 + C_{(NH_4^+)_0} (C_{(H^+)_0})^2 - [K_w + K_1 C_{(CO_2)_0}] C_{(H^+)_0} = 0 \quad (100)$$

Uma vez determinada a concentração inicial de H^+ , as concentrações de OH^- e NH_3 podem ser determinadas, respectivamente, pelas Equações (39) e (41).

Levando-se em conta que o sistema foi previamente exposto a H_2 para ativação do catalisador, a concentração inicial de H_2 na superfície catalítica foi admitida como sendo igual a sua concentração no seio do fluido e todos os sítios monometálicos estão ocupados por H_2 . Portanto, em $t=0$, as frações das demais espécies adsorvidas são nulas.

Quanto aos sítios Pd-Sn, nenhuma espécie está adsorvida no tempo inicial, sendo a fração de sítios bimetalícos desocupados igual a 1.

3. Resultados

O modelo desenvolvido foi comparado com resultados experimentais obtidos por Costa *et al*(2012) e usando parâmetros ajustados por Rocha e seus colaboradores (2013). Para demonstrar a viabilidade do modelo proposto, inicialmente, curvas de concentração de nitrato versus tempo são construídas e comparadas com dados disponíveis na literatura. Cabe ressaltar que, em todas as figuras, os símbolos foram usados apenas como forma de identificar as condições usadas em cada curva e não representam dados experimentais.

A Figura 1 mostra o resultado da simulação para as curvas de concentração de nitrato versus tempo, em diferentes temperaturas.

As curvas simuladas de concentração de nitrato apresentam um perfil decrescente ao longo da reação, em concordância com o perfil das curvas experimentais obtidas por Costa *et al*(2012).

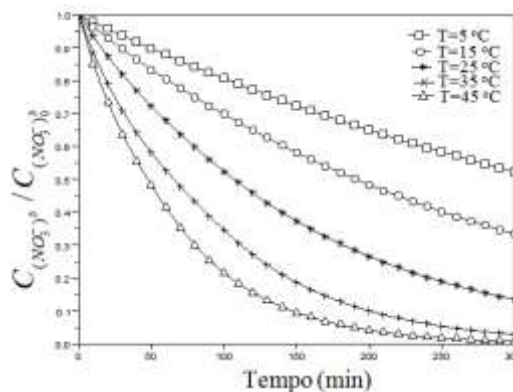


Figura 1: Curvas simuladas de concentração de nitrato versus tempo da redução de nitrato sobre Pd-Sn/ γ - Al_2O_3 .

As curvas simuladas a temperaturas mais baixas, $5^\circ C$ e $15^\circ C$, exibem uma redução no desempenho catalítico, confirmando a influência da temperatura na velocidade específica da reação. É importante destacar que nestas temperaturas de reação é necessário tempo superior a 300 minutos para levar à conversão máxima de nitrato. A Figura 2 mostra o resultado da simulação nas temperaturas de $5^\circ C$ e $15^\circ C$ até conversão máxima de nitrato.

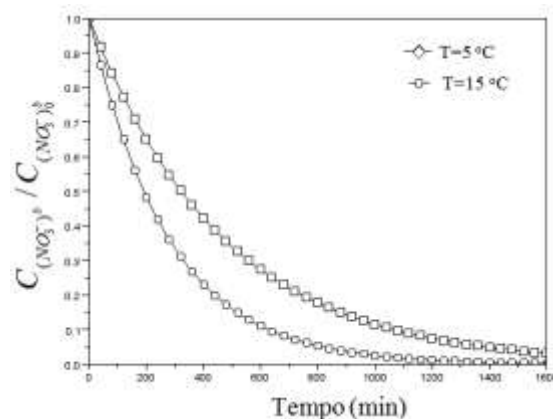


Figura 2: Simulação do tempo necessário para conversão máxima de nitrato nas temperaturas de $5^\circ C$ e $15^\circ C$.

Com base no modelo proposto o nitrito é o intermediário fundamental para a reação de hidrogenação sucessiva para produzir N_2 e NH_4^+ . A Figura 3 mostra a simulação da concentração no seio do fluido de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ e N_2 versus tempo na temperatura de $35^\circ C$. No perfil de concentração do nitrito, um valor máximo pode ser observado durante a reação. A concentração dos produtos finais, N_2 e NH_4^+ , crescem com o tempo de reação até

atingirem valor máximo. Estas curvas estão em concordância com resultados experimentais obtidos em outras pesquisas (Pintar *et al* 1998; Hörold 1993; Fan *et al* 2012):

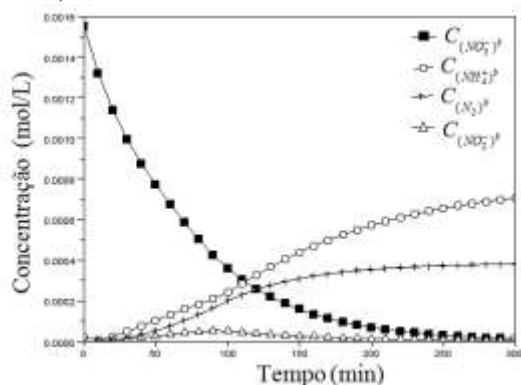


Figura 3: Simulação da concentração no seio do fluido de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ e N_2 versus tempo na temperatura de 35°C .

Segundo Costa *et al*(2012) o pH do meio reacional foi controlado com vazão volumétrica de $50\text{mL}/\text{min}$ de CO_2 , mantendo-se constante em, aproximadamente, 4,9. A Figura 4 mostra a evolução do pH do meio para temperatura de reação igual a 35°C . No seio do fluido, o pH chegou ao máximo de 5,8 enquanto a superfície catalítica apresentou um pH relativamente maior durante o tempo reacional, chegando ao máximo de 6,9e em seguida decresce até que seja igual ao do seio do fluido. A previsão do pH na fase catalítica ser superior ao do seio do fluido está de acordo com o proposto por Gavagnin *et al* (2002).

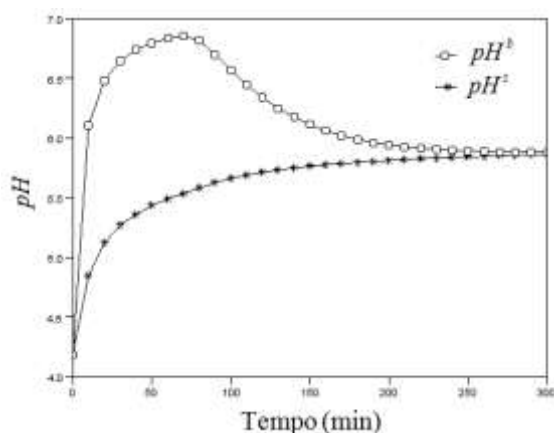


Figura 4: Simulação da evolução do pH no seio do fluido e na superfície catalítica na temperatura de 35°C .

A evolução da fração de sítios bimetálicos ocupados por nitrato para diferentes temperaturas é apresentada na Figura 5. Pode ser observada uma ocupação de quase todos os sítios bimetálicos nos primeiros tempos de reação, que corresponde à adsorção máxima dos ânions nitrato.

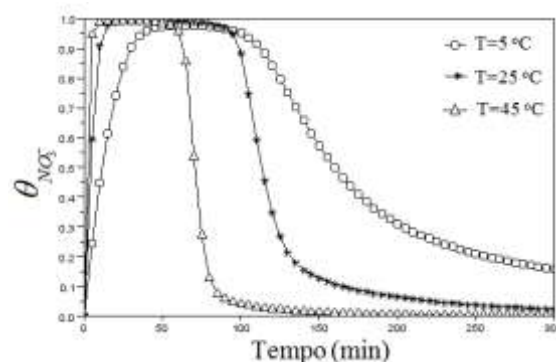


Figura 5: Simulação da evolução da fração de NO_3^- adsorvida nos sítios bimetálicos.

De acordo com o mecanismo proposto, o nitrato vai sendo reduzido a nitrito ao longo do tempo de reação e a dessorção do intermediário ocorre, de forma que pode ser observada uma diminuição da fração de sítios ocupados por nitrato. Além disso, a desocupação dos sítios bimetálicos é mais rápida para a temperatura de simulação mais alta, 35°C .

Um comportamento similar é observado para a fração de sítios monometálicos ocupados pelo intermediário NO , Figura 6.

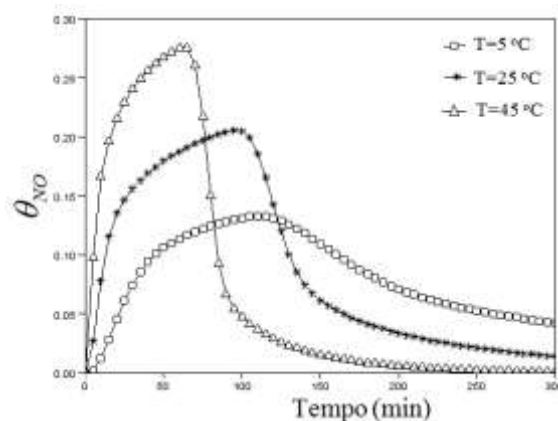


Figura 6: Simulação da evolução da fração de NO adsorvida nos sítios monometálicos de Pd.

4. Conclusão

O modelo cinético é o núcleo da modelagem microcinética, porém à medida que a resistência à transferência de massa interfere na disponibilidade de reagente no seio do fluido e na superfície catalítica, as relações de transferência de massa podem ser combinadas ao modelo microcinético em busca de uma investigação mais próxima a real.

O modelo fenomenológico desenvolvido é constituído por um sistema de equações diferenciais, que traduz o balanço de massa dos reagentes e produtos no reator. Codificado em Scilab 5.3.3, o modelo permite uma análise detalhada da composição das espécies presentes em cada fase do sistema de hidrogenação de nitrato.

Com base na análise dos resultados da simulação, é possível concluir que o modelo está em concordância com os resultados experimentais.

Agradecimento

Os autores gostariam de agradecer ao CAPES pelo apoio financeiro.

Bibliografia

ALABURDA, J & NISHIHARA, L 1998, 'Presença de Compostos de Nitrogênio em Águas de Poços', *Rev. Saúde Pública*, vol.32, no 2, pp. 160-165.

BAIRD, JV 1997, 'Nitrogen Management and Water Quality', Disponível em: <<http://www.soil.ncsu.edu/publications/Soilfacts/AG-439-02/index.htm>>. [04/04/2012].

BATISTA, J, PINTAR, A, MANDRINO, D, JENKO, M & MARTIN, V 2001, 'XPS and TPR Examinations of γ -Alumina-Supported Pd-Cu Catalysts', *Applied Catalysis A: General*, vol. 206, pp. 113-124.

CENTI, G & PERATHONER, S 2003, 'Remediation of Water Contamination using Catalytic

Technologies', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41, pp. 15-29.

COSTA, AO, FERREIRA, LS, PASSOS, FB & PEIXOTO, FC 2012, 'Microkinetic Modeling of the Hydrogenation of Nitrate in Water on Pd-Sn/Al₂O₃ Catalyst', *Applied Catalysis A: General*, vol. 445, pp. 26-34.

DEGANELLO, F, LIOTTA, LF, MACALUSO, A; VENEZIA, AM & DEGANELLO, G 2000, 'Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite in Water Solution on Pumice-Supported Pd-Cu Catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 24, pp. 265-273.

EBBESEN, SD, MOJET, BL & LEFFERTS, L 2008, 'In Situ ATR-IR Study Of Nitrite Hydrogenation Over Pd/Al₂O₃', *Journal of Catalysis*, vol. 256, pp. 15-23.

EPRON, F, GAUTHARD, F, PINÉDA, C & BARBIER, J 2001, 'Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction', *Journal of Catalysis*, vol. 198, pp. 309-318.

FAN, X, FRANCH, C, PALOMARES, A & LAPKIN, A A 2011, Simulation of catalytic reduction of nitrates based on a mechanistic model, *Chemical Engineering Journal*, vol.175, pp. 458-467.

FEITOSA, F & MANOEL FILHO, J 2000, 'Hidrogeologia: conceitos e aplicações', CPRM, 2. ed., Fortaleza.

GAVAGNIN, R, BIASETTO, L, PINNA, F & STRUKUL, G 2002, 'Nitrate Removal in Drinking Water: The Effect of Tin Oxides in the Catalytic Hydrogenation of Nitrate by Pd/SnO₂ Catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 38, pp. 91-99.

CLEGG, SL & WHITFIELD, MA 1995, 'Chemical Model of Seawater Including Dissolved Ammonia and the Stoichiometric Dissociation Constant of

- Ammonia in Estuarine Water and Seawater from -2 to 40 °C', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 2403–2421.
- HÖROLD, S, VORLOP, KD, TACKE, T& SELL, M 1993, 'Development of Catalysts for a Selective Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water', *Catalysis Today*, vol. 17, pp. 21-30.
- ILINITCH, OM, NOSOVA, LV, GORODETSKII, VV, IVNOV, VP, TRUKHAN, SN, GRIBOV, EN, BOGDANOV, SV&CUPERUS, FP 2000, 'Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite Ions by Hydrogen: Investigation of the Reaction Mechanism over Pd and Pd-Cu Catalysts', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 158, pp. 237-249.
- ILINITCH, OM, GIRBOV, EN& SIMONOV, PA 2003, 'Water Denitrification over Catalytic Membranes: Hydrogen Spillover and Catalytic Activity of Macroporous Membranes Loaded with Pd and Cu', *Catalysis Today*, vol. 82, pp. 49-56.
- MAHLER, RL, COLTER, A&HIRNYCK, R 2007, 'Nitrate and Groundwater', University of Idaho Extension – College of agricultura and Life Science.
- MEHRBACH, C, CULBERSON, CH, HAWLEY, JE& PYTKOWICZ, RM 1973, 'Measurement of the Apparent Dissociation Constants of Carbonic acid in Seawater at Atmospheric Pressure', *Limnology end Oceanography*, vol.18, pp.897-907.
- MIKAMI, I, SAKAMOTO, Y, YOSHINAGA, Y& OKUHARA, T 2003, 'Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd–Cu on active carbon support', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.44, pp. 79–86.
- MMA, Ministério do Meio Ambiente 2005, "Plano Nacional de Recursos Hídricos – Iniciando um processo de debate nacional", SRH, Secretaria de Recursos Hídricos, Brasília, DF.
- PINTAR, A, SETINC, M& LEVEC, J 1998, 'Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions', *Journal of Catalysis*, vol. 174, pp. 72-87.
- PRÜSSE, U, HÄHNLEIN, M, DAUM, J&VORLOP, KD 2000, 'Improving the Catalytic Nitrate Reduction', *Catalysis Today*, vol. 55, pp. 79-90.
- PRÜSSE, U& VORLOP, K 2001, 'Supported Bimetallic Palladium Catalysts for Water-phase Nitrate Reduction', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 173, pp. 313-328.
- RAHKAMAA, K, SALMI, T, KEISKI, K, WÄRNÄ, J& ZHOU, Y 2001, 'Transient Reduction Kinetics of NO over Pd-Based Metallic Monoliths', *Chemical Engineering Science*. vol. 56, pp.1395–1401.
- ROCHA, EPA 2013, 'Modelagem da Hidrogenação Catalítica em Água Sobre Catalisador de Pd-Sn/Al₂O₃', Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense.
- SAKAMOTO, Y, KAMIYA, Y& OKURARA, T 2006, 'Selective Hydrogenation of Nitrate to Nitrite in Water over Pd-Cu Bimetallic Cluster Supported on Active Carbon', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 250, pp. 80-86.
- STRUKUL, G, PINNA, F, MARELLA, M, MEREGALLI, L&TOMASELLI, M 1996, 'Sol-gel Palladium Catalysts for Nitrate and Nitrite Removal from Drinking Water', *Catalysis Today*, vol. 27, pp. 209–214.
- TANAKA, K&IKAI, M 2002, 'Adsorbed Atoms and Molecules Destined for a Reaction', *Topics in Catalysis*, vol. 20, pp.25–33.

UNESCO, United Nations Educational
2009, Scientific and Cultural Organization.
Water in a Changing World.

VANNICE, MA 2005, 'Kinetics of
Catalytic Reactions', Springer, New York.

WÄRNÄ, J, TURUNEN, I, SALMI,
T&MAUNULA, T 1994, 'Kinetics of
Nitrate Reduction in Monolith
Reactor', *Chemical Engineering Science*,
vol. 49, pp. 5763-5773.

WHO, World Health Organization, 2004,
'Nitrates and nitrites in drinking-water'.

ZEEBE, RE & WOLF-GLADROW 2001,
D. 'CO₂ in Seawater: Equilibrium,
Kinetics, Isotopes', *Elsevier
Oceanography Series*, vol. 65, pp. 1-346.

ZUBLENA, JP, COOK, MG& ST CLAIR,
M. B 2001, 'Pollutants in Groundwater:
Health effects'. Disponível
em: <[http://www.soil.ncsu.edu/publications
/Soilfacts/AG-439-14/](http://www.soil.ncsu.edu/publications/Soilfacts/AG-439-14/)> [17/04/2013].