

I-303 - FOTORREDUÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA UTILIZANDO CATALISADORES DE Ag-Pd SUPORTADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES DE POLIPIRROL OU POLIANILINA

Alyne Assunção de Rezende

Graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG).

Danns Pereira Barbosa

Graduação em Química pela Universidade Federal de Goiás (UFG), mestrado em Química pela UFG e doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e pela Université de Poitiers (co-tutela). Atualmente é pesquisador colaborador do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) e Professor na Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC-Goiás).

Ítalo Lacerda Fernandes

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (UEG). Mestrado em Engenharia Agrícola na Linha Pesquisa: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela UEG. Atualmente é professor efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (IF Goiano) Câmpus Posse/GO.

Sérgio Botelho de Oliveira⁽¹⁾

Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestrado em Química pela Universidade Federal de Goiás (UFG), Doutorado em Catálise pela UFBA e Pós-Doutorado pela Université de Poitiers, França. Atualmente é professor efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) e professor do Programa de Mestrado Profissional em Tecnologia de Processos Sustentáveis (IFG Câmpus Goiania).

Endereço⁽¹⁾: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) Câmpus Goiania, Coordenação de Química, Rua 75, nº46. Centro. CEP: 74055-110. Goiânia/GO. Tel: +55 (62) 3227-2815 - e-mail: dr_botelho@yahoo.com.br

RESUMO

O nitrato em águas subterrâneas e superficiais associado à agricultura foi um dos primeiros contaminantes químicos a causar preocupação entre as autoridades de saúde pública. A ingestão de água contaminada com nitrato (NO_3^-) pode causar graves riscos à saúde como a indução a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul), câncer, mutações e má formação no feto. A fotocatalise heterogênea surge como alternativa para descontaminação do nitrato aquoso e consiste na redução da espécie à nitrogênio gasoso, $\text{N}_2(\text{g})$, utilizando catalisadores sólidos ativados por radiação. Esse trabalho objetivou testar catalisadores de Pd-Ag suportados em polímeros (polipirrol-PPy ou polianilina-PANI), para a reação de redução da espécie nitrato em água utilizando o processo fotocatalítico. Os catalisadores foram preparados por impregnação sucessiva (IS) e co-impregnação (CI). Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de bancada com radiação do tipo UV-C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência e por espectroscopia no UV. Os resultados mostraram que o ácido fórmico como doador de elétrons é importante para atingir alta conversão, o catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS) apresentou conversão de quase 90%, no entanto, bastante seletivo a amônio. Já os catalisadores suportados em PPy, apresentaram conversão inferior aos suportados em PANI no mesmo tempo de reação, no entanto, a baixa seletividade a amônio desperta um grande interesse para suporte em questão.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, Prata-Paládio, nitrito, radiação UV-C, PPy, PANI.

INTRODUÇÃO

A água é fonte essencial à vida dos seres vivos, desta forma é de extrema importância ter a disposição reservas acessíveis e adequadas. Entretanto, a Organização Mundial de Saúde (OMS) detectou que as fontes naturais de água vêm sofrendo contaminação de micro-organismos e espécies químicas, implicando principalmente na degradação de aquíferos (WHO, 2011).

O nitrato em águas subterrâneas e superficiais associado à agricultura foi um dos primeiros contaminantes químicos a causar preocupação entre as autoridades de saúde pública e concessionários de água (THOMPSON et al., 2007). Contudo, existem outras formas de contaminação das espécies químicas, além da agricultura (fertilizantes), como à pecuária (excrementos) e esgotos e fossas sépticas (WANG et al., 2007). Nos seres humanos, a ingestão excessiva de nitrato (NO_3^-) pode causar graves riscos à saúde como a indução a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul), câncer, mutações e má formação no feto (WHO, 2011).

Os métodos tradicionais, tratamento físico-químicos e/ou biológicos, para tratamento de águas contaminadas com nitrato e nitrito trazem algumas desvantagens, como: concentração de espécies em salmoura, não seletividade e/ou desnitrificação incompleta. Os processos catalíticos são promissores por apresentarem alta conversão e seletividade, no entanto o uso de hidrogênio pode tornar o processo oneroso. Assim, os processos fotocatalíticos vêm oferecendo alternativas mais viáveis ao tratamento desses contaminantes.

A ideal fotocatalise heterogênea para descontaminação do nitrato e nitrito aquoso consiste na redução das espécies à nitrogênio gasoso, $\text{N}_2(\text{g})$, utilizando catalisadores sólidos ativados por radiação. A fotocatalise pode ser considerada como uma das novas tecnologias avançada para tratamento e purificação do ar e ou da água, segundo Herrmann (1999). Barrabés e Sá (2011) citam que a fotocatalise é uma adição recente à área de redução catalítica de nitrato.

Esse trabalho objetivou testar catalisadores, de Pd-Ag suportados em polímeros (polipirrol-PPy ou polianilina-PANI), para a reação de redução da espécie nitrato em água utilizando o processo fotocatalítico para conversão à nitrogênio gasoso, otimizando as condições de preparação dos catalisadores já estudados e desenvolvendo novas metodologias de sua preparação com menor custo energético de forma a obter uma maior atividade e seletividade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores foram preparados com paládio (Pd) e prata (Ag) por dois métodos: impregnação sucessiva (IS) ou co-impregnação (CI), suportados em polímeros, polipirrol (PPy) ou polianilina (PANI), assim, obteve-se os seguintes catalisadores 5%Pd-1%Ag-PANI (IS), 5%Pd-2%Ag-PPy (IS), 5%Pd-2%Ag-PPy (CI) e 5%Pd-2%Ag-PANI (CI).

Impregnação Sucessiva

Na preparação do catalisador monometálico foi adicionada, ao polímero condutor, uma solução ácida (10%) de cloreto de paládio (PdCl_2). A quantidade de paládio em solução foi calculada para se obter uma concentração de 5% (m/m) de metal no sólido final. A suspensão do suporte na solução de metal permaneceu sob agitação, por 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi evaporado, a 80 °C, em banho de areia por 8 h e secagem em estufa a 80 °C por 24 h.

Em seguida, o catalisador monometálico Pd/Polímero foi suspenso em uma solução ácida contendo o segundo metal, prata, por sulfato de prata (Ag_2SO_4) e o sistema foi mantido sob agitação, por 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida o solvente foi evaporado como citado acima.

Co-Impregnação

A preparação dos catalisadores consistiu em impregnar o suporte (PANI ou PPy) com uma solução dos dois metais, evaporar o solvente e, em seguida, seco, a fim de decompor o complexo, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte (interna e externa)

Ensaio Fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator para fontes de radiação de alta potência (Figura 1). Previamente os catalisadores foram reduzidos *in situ* no reator, foram pesados 64,0 mg do catalisador e feito a transferência para o interior do reator. A redução ocorreu por uma hora com fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$, exposição à radiação UV-C (265 nm, 125W) e temperatura aproximada em 30°C. Em seguida acionou-se o fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ até que a solução enriquecida com nitrato fosse transferida para o interior do reator.

Na fotoredução catalítica, foram preparados 100 mL da solução de NO_3^- com concentração de 100 mg L^{-1} e ácido fórmico (HCOOH) 0,02 mol L^{-1} , inicialmente reservou-se 2 mL dessa solução (tempo "-30 min") e o volume restante foi transferido para a câmara de desoxigenação para eliminação do oxigênio dissolvido. Posteriormente, com a câmara conectada ao reator permitiu-se o escoamento da solução ao interior do reator.

A solução permaneceu sob agitação moderada por 30 min na ausência de radiação com o fito de verificar a quantidade de nitrato adsorvida pelo catalisador. Passado 30 min de adsorção, fez-se uma nova coleta de 2 mL (tempo zero) e ligou-se a fonte de radiação UV-C (265 nm, 125W). As amostras coletadas no decorrer do tempo foram identificadas com seu respectivo tempo de exposição à radiação, sendo -30, 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos. As etapas de adsorção e de redução fotocatalítica foram mantidas sob um banho termostatzado a 25°C.

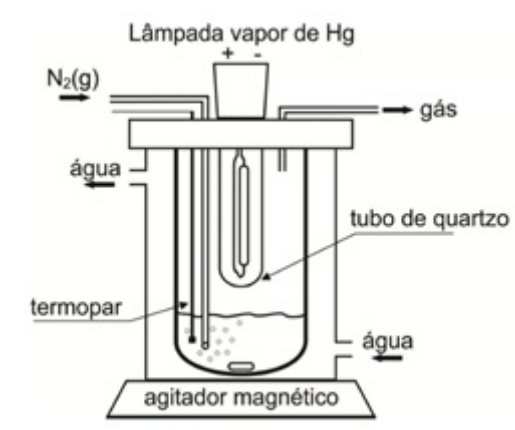


Figura 1: Esquema do reator fotocatalítico para fontes de radiação de alta potência. Fonte: FERNANDES (2013).

Análise dos Produtos da Reação

O nitrato e o nitrito foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência num cromatógrafo Clarity YL9100HPLC conforme metodologia usada por Epron et al. (2001). A formação de amônia foi analisada por espectroscopia no visível conforme Silva et al. (2006). Calculou-se a seletividade a nitrito e a amônia em função da conversão de nitrato e calculou-se, por diferença, a produção do nitrogênio molecular conforme Fernandes (2013). Ao fim da reação, o pH foi aferido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

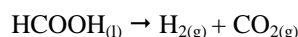
Os resultados dos testes fotocatalíticos foram analisados e divididos em função do doador de elétrons (ácido fórmico – HCOOH) e dos polímeros utilizados. Na Tabela 1, estão apresentados os resultados do catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS) em função das condições listadas: conversão de nitrato (%), seletividade a nitrito (%), seletividade a amônia (%) no tempo de 300 minutos, concentração de nitrito final (mg L^{-1}) e concentração de amônio final (mg L^{-1}).

Tabela 1: Respostas do catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS), em 300 minutos.

	com 0,02 mol L ⁻¹ HCOOH e com adsorção	com 0,02 mol L ⁻¹ HCOOH e sem adsorção	sem HCOOH e sem adsorção
Conversão do nitrato (%)	86	84	34
Concentração de nitrito (mg L^{-1})	2,6	3,4	4,5
Concentração de amônio (mg L^{-1})	8,3	1,8	9
Seletividade a nitrito (%)	17,6	4,6	15
Seletividade a amônia (%)	9,7	14,1	30,3

Comparando o ensaio fotocatalítico com adsorção e sem adsorção (Tabela 1), verificou-se que a fase de adsorção pouco interfere na conversão de nitrato. No entanto, em ambas as condições, com adsorção ou não, o catalisador mostrou alta seletividade a amônia. Esses resultados sugerem um estudo de otimização para o catalisador, visto que a conversão em torno de 85 % desperta interesse sobre o catalisador em estudo.

O ácido fórmico como doador de elétrons é um fator crucial para uma boa conversão, podendo interferir em mais de 50% da conversão de nitrato, como mostrado na Tabela 1. Esse resultado concorda com a propositura de Fernandes (2013), “o ácido fórmico apresentou atividade de redução das espécies nitrato e nitrito em solução quando exposto a radiação do tipo UV-C, pelo fato de, ao se decompor, liberar elétrons para redução dessas espécies”. Assim, para manter altos níveis de conversão, recomenda-se utilizar doadores de elétrons, como o ácido fórmico. A decomposição do ácido fórmico em presença de metais nobres em dióxido de carbono e hidrogênio, como mostrado na equação seguinte, é outra vantagem ao sistema.



A conversão de nitrato é baseada no tempo de reação do catalisador em contato com a solução, verifica-se, no tempo de 300 minutos (Figura 2) que os catalisadores suportados em polipirrol obtiveram a mesma conversão de 66,4% independentemente do método de preparação do suporte. Uma ressalva para estes dois catalisadores é apresentada no tempo de 5 minutos onde a conversão é superior a tomada seguinte, isso é provavelmente devido a um erro sistemático de causas não identificada, uma vez que a conversão é sempre crescente. O catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (CI) apresentou uma conversão, no último tempo de reação, de 74,5%. Já o catalisador 5%Pd-2%Ag-PPy (IS) apresentou um resultado mais acelerado e uma melhor conversão quando comparado aos demais, 86,7%.

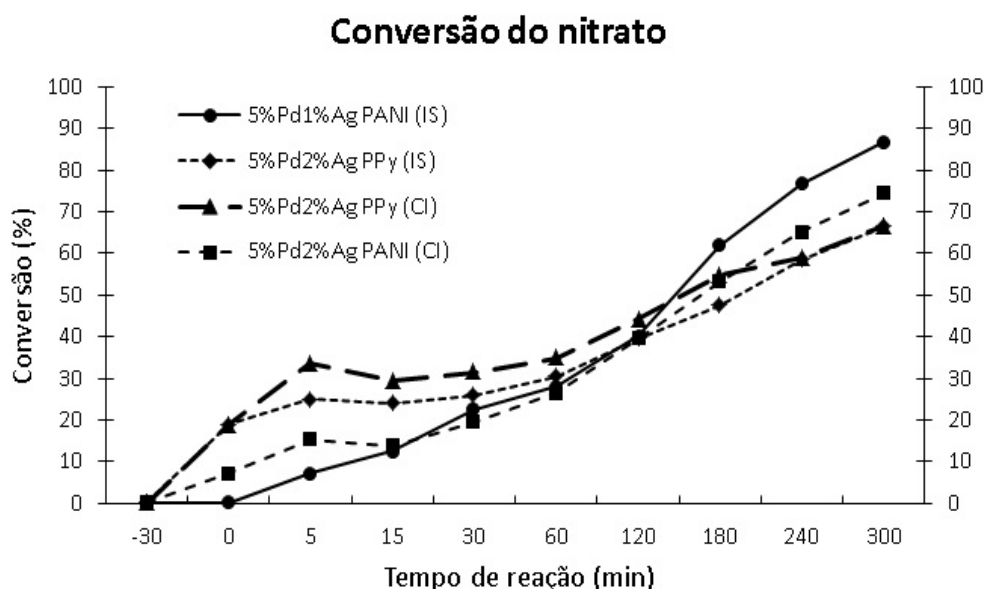
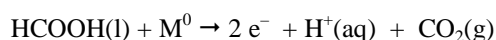


Figura 2: Conversão do nitrato (%) com os catalisadores suportados em PANI ou PPy e preparados pelo método de IS ou CI.

A conversão pode ser compreendida como o total de nitrogênio da forma nítrica (N-NO_3^-) que é reduzida na fotocatalise heterogênea. De modo geral fotocatalise heterogênea, incluindo a fotoredução do nitrato, pode ser desdobrada em cinco etapas independentes, segundo Herrmann (1999): 1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície do catalisador; 2. Adsorção dos reagentes; 3. Reação, na fase adsorvida; 4. Dessorção do(s) produto(s); 5. Remoção dos produtos da região da interface. O mesmo autor, representa na Figura 3 o processo de consumo dos reagentes e a formação dos produtos em exposição à radiação num catalisador mássico similar ao utilizado nesse estudo.

Entende-se que no processo de redução de nitrato, inicialmente, o doador de elétrons (ácido fórmico) é adsorvido e oxidado, liberando elétrons, prótons e dióxido de carbono no meio reacional. Buzzo et al. (2008) apresentam as etapas de oxidação do ácido fórmico onde, em presença de metal, pode-se escrever:



em seguida, acredita-se que o elétron adsorvido pelo catalisador, seja promovido da banda de valência para a banda de condução, a partir da radiação UV-C de comprimento de onda definido (Figura 3). Por fim, o nitrato adsorvido sobre o catalisador pode ser reduzido para espécies intermediárias, como o nitrito, ou para a espécie final, o nitrogênio gasoso.

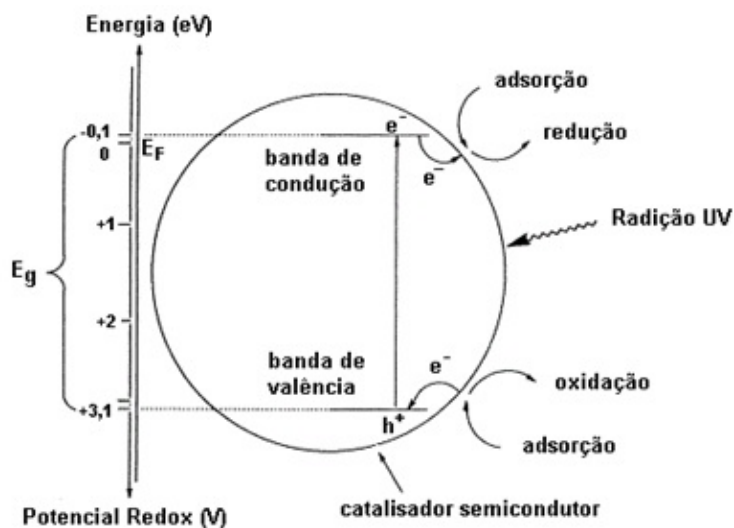


Figura 3 : Esquema do processo fotocatalítico sobre TiO₂.
Fonte: Adaptado de HERRMANN (1999).

Na Figura 4 os catalisadores suportados em PANI apresentaram uma alta seletividade a nitrito quando comparados com os catalisadores suportados em PPy. O catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (CI) foi o que apresentou uma seletividade mais acentuada, chegando a um máximo de 6,9 mg L⁻¹ no tempo de 240 minutos, depois decaiu para 6,6 mg L⁻¹ no tempo final. A seletividade do catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS) tem seu ápice no tempo de 180 minutos com uma concentração de 5,7 mg L⁻¹ e posteriormente decai conforme esperado atingindo 2,6 mg L⁻¹ no tempo de 300 minutos. Já os catalisadores suportados em PPy apresentam um comportamento semelhante até o tempo de 60 minutos, após este tempo a concentração do catalisador preparado pelo método CI eleva-se e decai a 1,1 mg L⁻¹, pouco superior ao preparado por IS com 0,7 mg L⁻¹ no tempo final.

Seletividade a nitrito

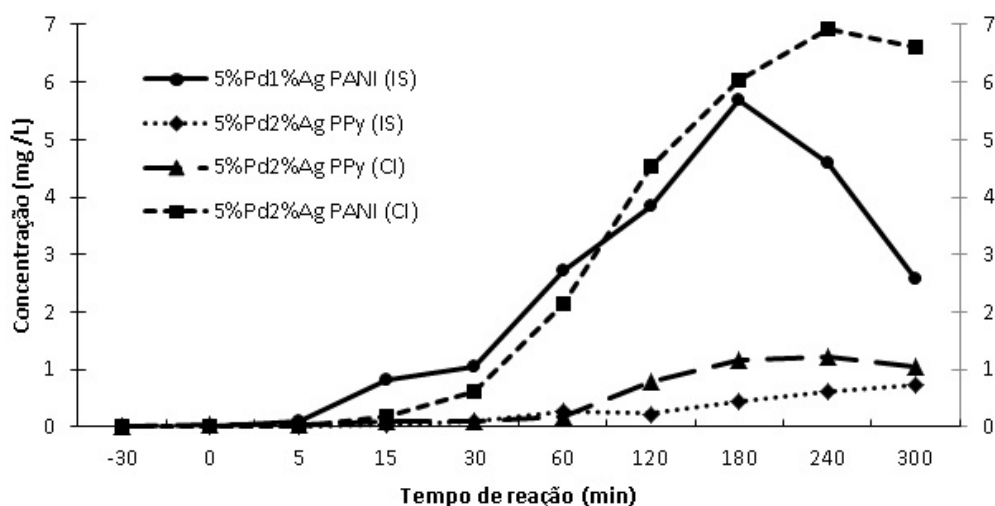


Figura 4: Seletividade a nitrito dos catalisadores suportados em PANI ou PPy e preparados pelo método de IS ou CI.

A conversão do nitrato, como citado anteriormente, pode ocorrer com a formação do nitrito como espécie intermediária. O catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS) apresenta na Figura 4 um comportamento condizente com a literatura, onde a concentração de nitrito chega ao ápice e posteriormente o nitrito é consumido, mostrando

que os catalisadores também têm atividade para redução do nitrito. A literatura reporta, em processo de (foto)redução catalítica do nitrato, a formação principal de $N_2(g)$, de $NO_2^-(aq)$ como espécie intermediária e de $NH_4^+(aq)$ como espécie indesejada. A Tabela 2 apresenta os estados de oxidação das espécies nitrogenadas.

Tabela 2 - Níveis de oxidação do nitrogênio.

Forma física	Estado de oxidação do N						
	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Soluções aquosas e sais	NH_4^+ / NH_3				NO_2^-		NO_3^-
Fase gasosa	NH_3	N_2	N_2O	NO		NO_2	

NH_4^+ - íon amônio; NH_3 - amônia; N_2 - nitrogênio (substância simples); N_2O - óxido nitroso; NO - óxido nítrico; NO_2^- - íon nitrito; NO_2 - dióxido de nitrogênio; NO_3^- - íon nitrato. Adaptação de BAIRD (2002).

Na Figura 5, o catalisador 5%Pd-1%Ag-PANI (IS) apresentou alta concentração de amônio até o tempo de 30 minutos de reação onde apresentou uma concentração máxima de $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ decaindo, posteriormente, a $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de 300 minutos. Os demais catalisadores apresentaram comportamento similar, não apresentando grandes variações na concentração de amônia. No tempo final, os catalisadores 5%Pd-2%Ag-PPy (IS), 5%Pd-2%Ag-PPy (CI) e 5%Pd-2%Ag-PANI (CI) apresentaram respectivamente as concentrações de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$.

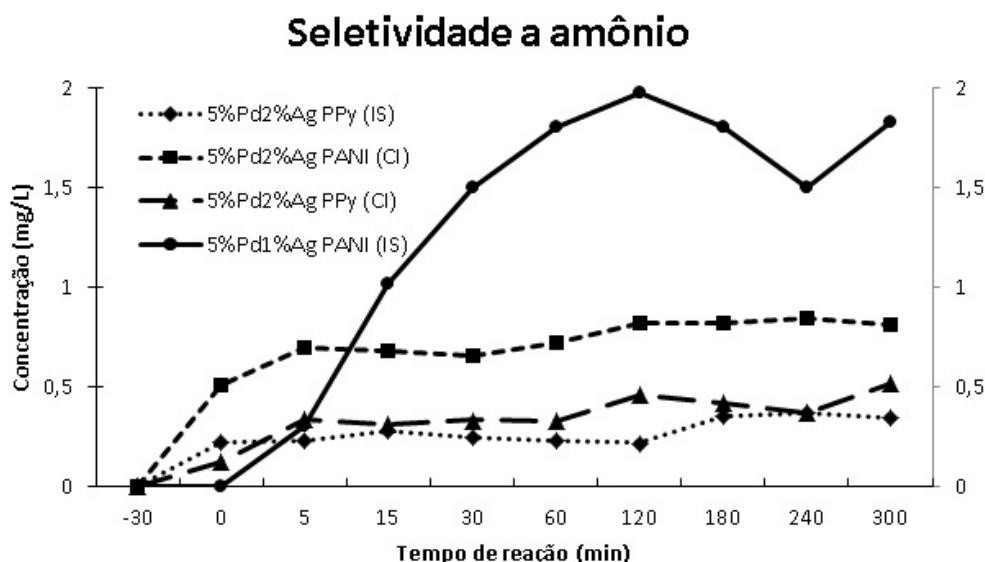


Figura 5: Seletividade a amônia dos catalisadores suportados em PANI ou PPy e preparados pelo método de IS ou CI.

O catalisador suportado em PPy pelo método de impregnação sucessiva (IS) apresentou uma diferença significativa nos resultados quando comparado com o catalisador suportado em PANI. Em 300 minutos de reação, o catalisador suportado em PPy, a conversão foi 20 % inferior ao catalisador suportado em PANI, isso deve-se ao fato da polianilina ter uma atividade fotocatalítica intrínseca (EPRON et al., 2001). No entanto, sua seletividade à amônia e a nitrito aumentaram, tornando o catalisador inviável para este processo; uma vez que os limites, segundo a OMS, para nitrato, nitrito e amônia para ingestão de água potável são, respectivamente, 50, 3,0 e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

A atividade intrínseca da PANI observada também é citada por Dodouche et al. (2009). Esses autores trabalharam com polipirrol e polianilina em reações do mesmo princípio e observaram uma atividade intrínseca do suporte, concluindo que o polímero condutor promove uma maior redução das espécies nitrito em água, embora o processo não seja independente do tipo de suporte polimérico utilizado.

Os polímeros condutores têm despertado um crescente interesse quanto à sua aplicação como suporte catalítico. Estes promovem maior redução das espécies nitrito em água, embora o processo não seja independente do tipo de suporte polimérico utilizado (BARBOSA, 2011). Entre os polímeros condutores, está o polipirrol (PPy), com dupla ligação conjugada de maior estabilidade ambiental, fácil síntese e alta

condutividade. A estrutura conjugada do PPy e condutividade ótima, superior a condutividade da polianilina (PANI), pode ser útil para a transferência de elétrons durante a fotoatividade (LUO, 2010).

Hasik et al. (2002) verificaram que dependendo das condições experimentais, a impregnação de um sal de paládio sobre o polipirrol pode levar à incorporação de alguns átomos de paládio metálico na matriz do polímero, devido à reação de oxidação-redução entre as espécies Pd^{2+} e o polímero. Huang et al. (1998) discute que (i) o teor de paládio absorvido pelo polímero é maior quando o polímero está no seu mais baixo estado de oxidação e que (ii) a quantidade de paládio metálico depende da acidez do meio de impregnação.

Comparando os métodos de preparação dos catalisadores suportados em PPy, podemos chegar à conclusão que aqueles preparados por impregnação sucessiva foram os que obtiveram a menor seletividade a amônia, todavia a conversão foi relativamente baixa.

CONCLUSÕES

O ácido fórmico como doador de elétrons foi um fator crucial para uma boa conversão, podendo contribuir com mais de 50% na conversão de nitrato;

O catalisador 5%Pd-1%Ag PANI (IS) apresentou conversão de 86%, no entanto, bastante seletivo a amônio. Fato esse que propõem a modificação do catalisador a fim de diminuir esse índice;

A alteração do método de preparo de Impregnação Sucessiva (IS) para Co-Impregnação (CI) obtendo-se o catalisador 5%Pd-2%Ag PANI (CI) diminuiu a conversão de nitrato e aumentou a seletividade a amônio;

Já os catalisadores suportados em PPy, 5%Pd-2%Ag PPy (IS) e 5%Ag-2%Ag PPy (CI), apresentaram conversão inferior aos suportados em PANI no mesmo tempo de reação, no entanto, a baixa seletividade a amônio desperta um grande interesse para suporte em questão;

O método de impregnação sucessiva é recomendado para novas sínteses associado ao suporte de PPy. Sugere-se fazer alterações nas concentrações do metal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, J.A. Simultaneous photocatalytic degradation of nitrate and oxalic acid over gold promoted titania. *Catalysis Today*, v. 181, p. 171-176, 2012.
2. BARBOSA, D.P. Reduction des especes nitrates dans l'eau surcatalyseurs bimetaliques a base de palladium. 2011. 191p. Tese (Doutorado em Química) – Université de Poitiers. Poitiers, França, 2011.
3. BARRABÈS, N.; SÁ, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, p. 1-5, 2011.
4. DODOUCHE, I.; BARBOSA, D.P.; RANGEL, M.C.; EPRON, F. Palladium-tin catalysts on conducting polymers for nitrate removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p. 50-55, 2009.
5. EPRON, F.; GAUTHARD, F.; PINEDA, C.; BARBIER, J. Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: role of the interaction between copper and platinum in the reaction. *Journal of catalysis*. v. 198, p. 309-318, 2001.
6. FERNANDES, I.L. Redução fotocatalítica de nitrato e nitrito em água com característica potável. 2013. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás. 2013.
7. HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
8. HUANG, S. W.; NEOH, K. G.; SHIH, C. W.; LIM, D. S.; KANG, E. T.; HAN, H. S.; TAN, K. L. Synthetic metals. V. 96, p. 117- 122, 1998.
9. BUZZO, GS.; NIQUIRILO R.V.; SUFFREDINI, H.B. Oxidação de ácido fórmico sobre catalisador de Pt-(PbO₂-RuO₂)/C sintetizado pelo método sol-gel. *Anais... Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 34. 2008. Águas de Lindoia, SP, 26 a 29 maio 2008. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1242-1.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2015.
10. SILVA, L.I.D.; CARNEIRO, M.C.; EMÍDIO, V.S.; HENRIQUE JUNIOR, S.S.; MONTEIRO, M.I.C. Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.

11. THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APPLEYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management. Genebra: WHO Press, 2007. 160p.
12. WANG, Y.; QUA, J.; LIU, H.; HU, C. Adsorption and reduction of nitrate in water on hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst. Catalysis today. V. 126, p.476-482, 2007.
13. WHO. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Genebra: WHO Press, 2011. 564p.