

ELETROCATÁLISE DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE AMÔNIA E UREIA EM MEIO ALCALINO

Beatrix Bridi Schiavo

Rodrigo Gomes de Araújo

Joelma Perez

Instituto de Química de São Carlos/USP

biabridschi@usp.br

Objetivos

Sintetizar e avaliar a eficiência de eletrocatalisadores de Pt, Ni e PtNi suportados em carbono Vulcan de alta área superficial frente a reação de oxidação de amônia em meio alcalino e a distribuição dos produtos de reação através da técnica de OLEMS (do inglês, *Online Electrochemical Mass Spectrometry*).

Métodos e Procedimentos

Os nanocatalisadores foram sintetizados pelo método do poliol modificado, com uma porcentagem mássica de 20% de carga metálica sobre o carbono Vulcan. A caracterização física dos materiais foi realizada por termogravimetria (TG), espectroscopia de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX).

Para a avaliação da atividade catalítica dos eletrocatalisadores sintetizados, foram realizados ensaios eletroquímicos em meio alcalino (NaOH 1,0 mol L⁻¹) na presença de 1,0 mol L⁻¹ de NH_4OH . As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de teflon de um compartimento, o eletrodo de trabalho

utilizado foi um eletrodo de difusão a gás no qual o catalisador foi depositado sobre tecido de carbono, como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de grafite e um eletrodo de referência de $\text{Hg} | \text{HgO}$ (1 mol L⁻¹ NaOH).

Resultados

Os difratogramas obtidos para os materiais apresentaram um pico largo em torno do ângulo 2 θ de 25°, característico do suporte de carbono utilizado. Para comparação dos picos referentes aos metais foram utilizados os padrões PDF para cada metal utilizado. Os catalisadores apresentaram picos estreitos relacionados ao Ni e a Pt em torno da faixa de 2 θ de 40 a 55°. A análise de TG indicou uma proporção de carga metálica frente ao suporte de 22% para os catalisadores Pt e Ni e de 19% para PtNi. A análise de EDX mostrou uma proporção atômica de 87:13 para o catalisador de PtNi.

As análises eletroquímicas foram realizadas por OLEMS, através das quais foram acompanhadas as massas m/z 17 (NH_3), m/z 28 (N_2), m/z 30 (NO), m/z 44 (N_2O) e m/z 46 (NO_2). Para os estudos de cronoamperometria foram realizados saltos potencioscópicos na janela de potenciais de 0,4 a 1,6 V vs. RHE.

O sinal m/z 28, referente à produção de N_2 , foi detectado a partir do potencial 0,6 V para o catalisador de Pt, enquanto para o catalisador de Ni, essa produção teve início apenas no potencial de 1,4 V. Os outros sinais m/z acompanhados também foram identificados para ambos os catalisadores. Para o catalisador de Ni, os sinais m/z 30, 44 e 46, associados, respectivamente, à produção de NO, N_2O e NO_2 , foram observados a partir do potencial de 1,4 V. Os mesmos sinais foram identificados para o catalisador de Pt a partir do potencial de 0,9 V.

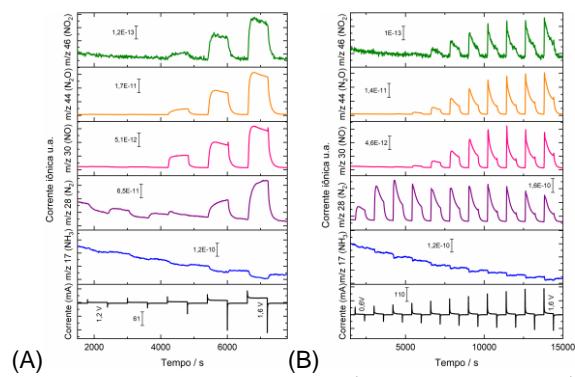


Figura 1: OLEMS em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ para a eletro-oxidação da amônia na presença dos eletrocatalisadores (A) Ni e (B) Pt.

Para o catalisador PtNi, a m/z 28 foi identificada a partir do potencial de 0,7V, enquanto os demais sinais foram observados em potenciais ligeiramente mais altos, a partir de 0,9V. Contudo, os perfis dos sinais se assemelharam aos observados para o catalisador de Pt, em que se observa a diminuição dos picos de sinal com o tempo, indicando o envenenamento da superfície dos eletrodos.

Em seu estudo com catalisadores de NiCu, Matamala e colaboradores (2024)¹ identificaram a formação de N_2 como principal produto de reação, a partir do potencial de 1,45 V. Essa produção foi reduzida com o início da produção de NO em potenciais acima de 1,50 V, produção que associaram como decorrente da reação de evolução de oxigênio, nos mesmos potenciais. Diferente do observado em

nosso trabalho, a espécie N_2O não foi observada por eles.

Os estudos conduzidos por Venturini e colaboradores (2023)², indicam que a formação dos produtos de reação em eletrodos de Pt/C pode ser dividida em uma região de baixo potencial (0,40-0,82 V) e alto potencial (0,82-1,50 V). Na região de baixo potencial são identificados como produtos de reação N_2 , como produto majoritário, assim como NO, N_2H_4 e NH_2OH . Em potenciais mais baixos, observaram uma diminuição na produção de N_2 , seguida da produção de NO_2 , N_2O e HN_3 . Tais observações concordam com os resultados obtidos em nosso estudo.

Deste modo, nossos resultados mostram que a formação dos produtos em baixos potenciais é favorecida para os catalisadores de Pt e PtNi, contudo, para potenciais mais elevados ocorre o envenenamento da superfície dos eletrodos. Este envenenamento é reduzido para o catalisador de Ni, para o qual a reação é favorecida em altos potenciais.

Conclusões

Através dos resultados obtidos, conclui-se que os três catalisadores estudados apresentaram atividade catalítica frente à reação de oxidação da amônia. A reação é favorecida em baixos potenciais para os catalisadores de Pt e PtNi, em que o N_2 é o principal produto de reação, e em altos potenciais, para o Ni.

Agradecimentos

CNPq, Fapesp e Universidade de São Paulo.

Referências

- 1 MATAMALA-TRONCOSO, F. et al. *Electrochimica Acta*, v. 504, p. 144894, 2024/11/10/ 2024. ISSN 0013-4686.
- 2 VENTURINI, S. I.; MARTINS DE GODOI, D. R.; PEREZ, J. *ACS Catalysis*, v. 13, n. 16, p. 10835-10845, 2023/08/18 2023.