

**Síntese de catalisadores baseados em  $\text{Co(OH)}_2$  para redução eletrocatalítica de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$ .**

**Rafaela Morais Marrese**

**Leandro Augusto Faustino**

**Susana Inés Córdoba de Torresi**

Universidade de São Paulo

rafaelamarrese@usp.br

**Objetivos**

Este projeto tem como objetivo investigar as propriedades de catalisadores à base de  $\text{Co(OH)}_2$  com diferentes porcentagens de ferro na reação de redução eletrocatalítica de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ -RR) para amônia<sup>1</sup>. Os objetivos específicos do projeto são: sintetizar e investigar catalisadores puros de  $\text{Co(OH)}_2$  e com diferentes porcentagens de ferro; e examinar a atividade eletrocatalítica desses materiais na redução de nitrato em função da quantidade de ferro presente nos catalisadores de  $\text{Co(OH)}_2$ .

**Métodos e Procedimentos**

Os materiais obtidos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios X (XRD): utilizada para investigar a estrutura cristalina dos materiais e compará-la com os dados cristalográficos de outros materiais disponíveis nas literaturas; Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS): empregada para determinar as porcentagens de ferro incorporadas ao  $\text{Co(OH)}_2$ , comparando os valores teóricos com aqueles obtidos experimentalmente; Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): fornecer informações sobre a morfologia dos catalisadores. A incorporação de ferro foi realizada através de um processo mecanoquímico de moagem na

presença de diferentes quantidades de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , por meio de um moinho de bolas vibratório P23-Micro-Mill, com um jarro e esferas (10 mm de diâmetro) de zircônia. O processo de moagem foi utilizado por ser uma alternativa mais sustentável em relação aos métodos convencionais que utilizam solventes orgânicos<sup>2</sup>.

Para os estudos eletroquímicos: Experimentos de voltametria linear foram conduzidos sob atmosfera de argônio para avaliar a atividade catalítica dos materiais, analisando os valores de densidade de corrente e o potencial necessário para promover a redução de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$ . Para os catalisadores que demonstrarem atividade promissora na redução de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_3$ , serão realizados experimentos de eletrólise a potencial controlado em diferentes intervalos de tempo. Os dados desses experimentos serão utilizados para avaliar parâmetros como a eficiência faradaica do processo e a taxa de produção de amônia a partir de  $\text{NO}_3^-$  em diferentes potenciais. Métodos para determinação de amônia: A determinação qualitativa e quantitativa de amônia a partir dos experimentos de eletrólise a potencial controlado será inicialmente realizada usando métodos colorimétricos e de ressonância magnética nuclear de prótons (<sup>1</sup>H-NMR).

**Resultados**

A síntese de  $\text{Co(OH)}_2$  a partir do precursor  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , seguida pela adição de uma solução de  $\text{NaOH}$ , resultou no material desejado. A análise do material utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) revelou uma morfologia hexagonal (Figura 1).

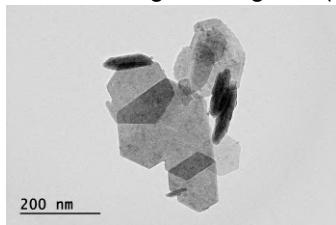


Figura 1: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do  $\text{Co(OH)}_2$ .

As voltametrias (Figura 2) mostram que  $\text{Co(OH)}_2$  e  $\text{Co(OH)}_2$  com 5% de Fe exibem maior atividade, devido à maior densidade de corrente, quando em contato com um eletrólito contendo uma fonte de nitrato ( $0,05\text{ M KNO}_3$ ). Isso sugere que houve uma reação de redução de nitrato, levando à formação de amônia

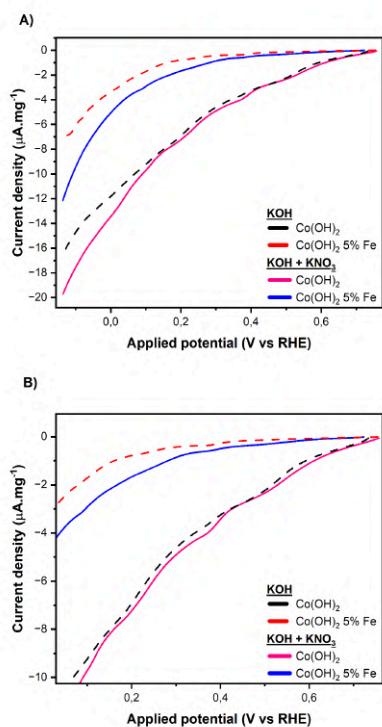


Figura 2: Voltametria linear dos materiais catalisadores de  $\text{Co(OH)}_2$  puro e com 5% de ferro, em eletrólitos de  $0,1\text{ M KOH}$  e  $0,1\text{ M KOH} + 0,05\text{ M KNO}_3$ , em A) todo intervalo de potencial e B) um intervalo de potencial ampliado a  $10\text{ mV s}^{-1}$ .

## Conclusões

A partir da análise dos dados obtidos por TEM e XRD, a síntese de  $\text{Co(OH)}_2$  realizada pela agitação de uma solução contendo  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaOH}$  resultou no material desejado com estrutura hexagonal<sup>3</sup>. Além disso, com base nos valores de ferro dos materiais obtidos através de absorção atômica, foi possível confirmar que a incorporação de ferro foi bem-sucedida. Ademais,  $\text{Co(OH)}_2$  puro e  $\text{Co(OH)}_2$  com 5% de Fe demonstraram resultados promissores como catalisadores para a redução eletrocatalítica de nitrato.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, 2024/01361, 2022/04604-7, 2021/00675-4).

## Referências

1. Yang, K. et al. Unveiling the Reaction Mechanism of Nitrate Reduction to Ammonia Over Cobalt-Based Electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 12976–12983.
2. W. Jones and M. D. Eddleston, Introductory Lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.*, 2014, 170, 9–34.
3. XU, Z. et al. Synthesis of hexagonal  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  nano-platelets with high catalytic activity via a low-temperature precipitation method. *Materials letters*, v. 63, n. 13–14, p. 1210–1212, 2009.