

## REAÇÃO DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE NITRATO EM CATALISADORES DE Rh-Cu SUPORTADOS EM GRAFENO MODIFICADOS

Beatriz Bridi Schiavo

Rodrigo Gomes de Araújo

Joelma Perez

Instituto de Química de São Carlos - USP

biabridschi@usp.br

### Objetivos

Sintetizar e avaliar a eficiência do nanocatalisador de RhCu suportado em carbono Vulcan de alta área superficial para a reação de eletroredução de nitrato a amônia e a distribuição dos produtos por meio da técnica de OLEMS (do inglês, *Online Electrochemical Mass Spectrometry*).

### Métodos e Procedimentos

Os nanocatalisadores de RhCu foram preparados nas proporções 30:70 e 70:30 (at.%). A caracterização física dos eletrocatalisadores foi realizada por termogravimetria (TG), espectroscopia de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX).

Para avaliar a atividade catalítica dos materiais sintetizados foram realizados ensaios eletroquímicos em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e em meio básico ( $\text{NaOH}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ). As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de teflon de um compartimento, o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de difusão a gás onde o catalisador foi depositado sobre o

tecido de carbono, o eletrodo de platina foi usado como contra eletrodo, para medidas em meio ácido foi utilizado o eletrodo de referência reversível de hidrogênio e para medidas em meio básico  $\text{Hg}|\text{HgO}$  (1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ ).

### Resultados

A análise de TG indicou uma relação de 34% e 24% de carga metálica em relação ao carbono para os catalisadores 30:70 e 70:30, respectivamente. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões JCPDS para nanotubos de RhCu. Para os dois catalisadores observou-se a presença dos picos relacionado ao carbono em cerca de  $25^\circ$  C e a presença de dois picos relacionados ao Rh e Cu entre os ângulos de  $42^\circ$  e  $49^\circ$ . Os resultados de EDX indicaram uma proporção atômica de 69:31 e 26:74, valores próximos aos nominais para ambos os catalisadores.

As análises eletroquímicas foram realizadas por OLEMS, por meio da qual foram acompanhadas as massas  $m/z$  2 ( $\text{H}_2$ ),  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3$ ),  $m/z$  28 ( $\text{N}_2$ ),  $m/z$  30 ( $\text{NO}$ ),  $m/z$  44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e  $m/z$  46 ( $\text{NO}_2$ ). Para os estudos de cronoamperometria, foram realizados saltos

potenciostáticos entre 0,0 a -0,8 V em análises realizadas com o catalisador 30:70, em meio ácido e básico. A comparação dos resultados em meio ácido e alcalino para a relação massa carga 2, relativa ao hidrogênio, indicou que a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) é muito favorecida em meio ácido, deste modo, o meio alcalino foi escolhido, em virtude do favorecimento da reação de redução de nitrato ( $\text{NO}_3\text{RR}$ ). Então, o estudo da  $\text{NO}_3\text{RR}$  foi realizado em meio básico, com saltos de 0,4 a -0,6 V para ambos os catalisadores e os resultados estão apresentados na Figura 1. A produção de hidrogênio acompanhada pelo sinal massa carga, m/z 2, foi identificada a partir do potencial de -0,3V.

O sinal m/z 17 associada à produção de amônia foi detectada a partir de 0,2V para ambos os catalisadores. A m/z 30,  $\text{NO}$ , apresentada um discreto sinal de produção para ambos os catalisadores. A m/z 44, associada a produção  $\text{N}_2\text{O}$ , foi observada em toda a faixa de potencial. A massa m/z 46, identificada com  $\text{NO}_2$ , não foi detectada para ambos os catalisadores, indicando a não formação  $\text{NO}_2$ .

A literatura indica que o mecanismo da  $\text{NO}_3\text{RR}$  pode produzir uma série de produtos, tais como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , e  $\text{NO}_2^-$  que podem em uma etapa subsequente produzir  $\text{N}_2$  e/ou  $\text{NH}_3$  <sup>1</sup>

Os estudos conduzidos por Santiago-Ramírez e colaboradores (2021)<sup>2</sup>, que investigaram nanopartículas de Pt suportados em catalisadores de  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}\text{-ZrO}_2\text{-C}$  para a  $\text{NO}_3\text{RR}$  em meio básico identificaram a formação dos produtos por espectroscopia de massas eletroquímica diferencial:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}$ . Comparando com nossos resultados a espécie  $\text{N}_2\text{H}_4$  não foi identificada, porém identificamos o  $\text{N}_2\text{O}$ .

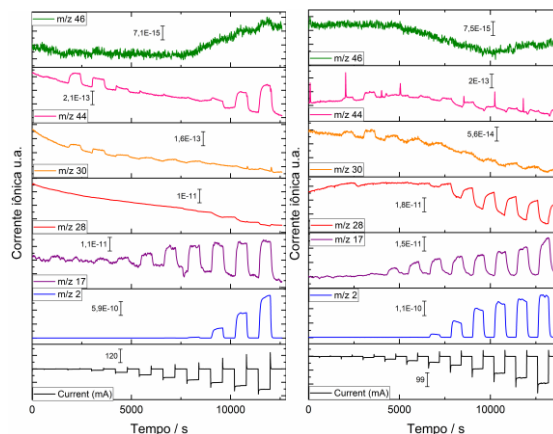


Figura 1 – OLEMS em  $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH} + 0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  para a eletro-redução do nitrato na presença do eletrocatalisador de RhCu. (A) 30:70 (B) 70:30.

Estes resultados indicam que as melhores condições de análise para a reação de redução do nitrato ocorrem em meio básico com a aplicação de baixos potenciais. Deste modo, pode-se favorecer a reação de redução de nitrato sem a interferência da RDH.

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o catalisador de RhCu suportado em carbono apresenta atividade catalítica para a reação de redução de nitrato. Sendo o meio básico o melhor essa reação por suprimir a influência da RDH.

## Agradecimentos

CNPq, Fapesp e Universidade de São Paulo.

## Referências

- 1 NIU, S. **Journal of Energy Chemistry**, v. 86, p. 69-83, 2023/11/01/ 2023. ISSN 2095-4956.
- 2 SANTIAGO-RAMÍREZ, C. R. et al. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119545, 2021/03/01/ 2021. ISSN 0926-3373.