

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

biabridsch@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 (H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹) e em meio básico (NaOH 1,0 mol 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 Hg | HgO(1 mol L⁻¹ 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 relacionados ao carbono em cerca de 25° C e a presença de dois picos relacionados ao Rh e Cu entre os ângulos de 42 e 49°. 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 (H_2), 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

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 (NO_3RR). Então, o estudo da NO_3RR 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, NO, apresentada um discreto sinal de produção para ambos os catalisadores. A m/z 44, associada a produção N_2O , foi observada em toda a faixa de potencial. A massa m/z 46, identificada com NO_2 , não foi detectada para ambos os catalisadores, indicando a não formação NO_2 .

A literatura indica que o mecanismo da NO_3RR pode produzir uma série de produtos, tais como NO_2 , NO, N_2O , e NO_2^- que podem em uma etapa subsequente produzir N_2 e/ou NH_3 ¹

Os estudos conduzidos por Santiago-Ramírez e colaboradores (2021)², que investigaram nanopartículas de Pt suportados em catalisadores de W18O49-ZrO₂-C para a NO_3RR em meio básico identificaram a formação dos produtos por espectroscopia de massas eletroquímica diferencial: H_2 , N_2H_4 , NH_3 , N_2 e NO. Comparando com nossos resultados a espécie N_2H_4 não foi identificada, porém identificamos o N_2O .

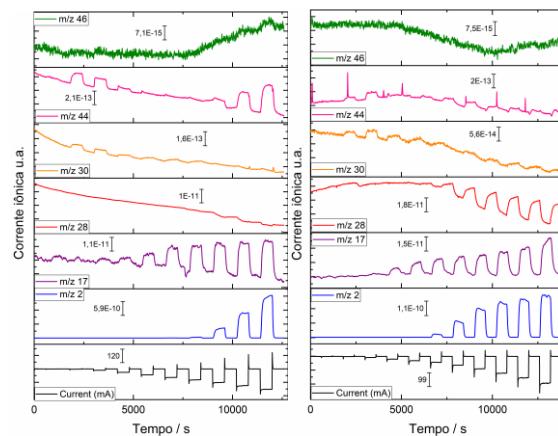


Figura 1 – OLEMS em 1,0 mol L⁻¹ NaOH + 0,5 mol L⁻¹ NaNO₃ para a eletro-redução do nitrato na presença do eletrocatalisador de RhCu. (A) 30:70 (B) 70:30.

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.