

COMPARAÇÃO ENTRE CATALISADORES DE Pt E Pd SUPORTADOS EM GRAFENO PARA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE AMÔNIA

Caio Eduardo Canin de França

Seiti Inoue Venturini

Joelma Perez

Instituto de Química de São Carlos - USP

caiocanin123@usp.br

Objetivos

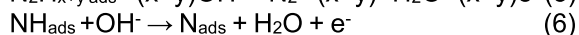
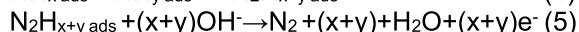
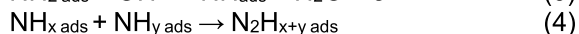
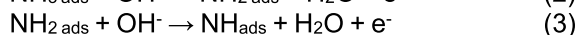
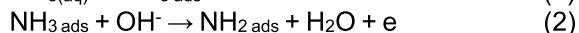
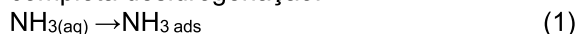
Sintetizar e comparar nanocatalisadores de Pt e Pd suportados em grafeno e grafeno modificado, frente a reação de oxidação de amônia.

Métodos e Procedimentos

Para a realização deste trabalho, foram efetuadas pesquisas nas bases de dados SciFinder®, que pode ser acessado pelo site da CAS, e o portal de periódicos da CAPES.

Resultados

Neste período foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o assunto. Um dos modelos para a reação de oxidação da amônia (ROA) aceitos na literatura é o modelo de desidrogenação sucessiva de Gerischer e Mauerer^[1]. O modelo se aplica de forma satisfatória para a ROA em sistemas contendo platina em meio básico. Nesse modelo é possível observar várias etapas (1-6) até a completa desidrogenação.



Onde $x=1$ ou 2 , e $y=1$ ou 2 . No mecanismo proposto, NH_x é a espécie intermediária, e $\text{NH} \text{ ads}$ se combina com $\text{NH}_2 \text{ ads}$, segundo a reação 4, para a formação de N_2H_z ($z=2-4$), cuja

desidrogenação forma o produto final N_2 . Além disso, o composto formado na reação 6 é considerado um veneno, já que, devido a sua alta energia de adsorção, bloqueia a superfície do eletrodo.

Vidal-Iglesias et. Al.^[2] avaliaram a ROA em catalisadores de PtM (onde M: Pd, Rh, Ir e Ru) e nanopartículas de Pt(100) preferencialmente orientadas, observaram que os catalisadores mais ativos para a reação foram Pt e Ir, uma vez que apresentam picos bem definidos na região de oxidação (que acontece em potenciais entre 0,6 e 0,7 V vs. ERH).

A atividade da ROA foi estudada em eletrodos de Pd, Rh, Ru, Ir, Cu e Au sendo que os melhores catalisadores em meio alcalino foram Pt e Ir, enquanto Rh, Pd e Ru causam a desidrogenação da amônia a potenciais mais baixos que os primeiros, levando a formação de N_{ads} , causando o envenenamento da superfície e consequentemente perda da atividade catalítica.^[3]

Em contrapartida, a oxidação de amônia praticamente não é observada quando catalisada com rutênio, ródio e paládio devido a rápida formação de N_{ads} , que bloqueia a superfície.

As abordagens mais comuns para o desenvolvimento de catalisadores eficientes para oxidação de amônia têm se concentrado em combinar Pt com outros metais (por exemplo, Ru, Ir, Rh, Ni, Cu)^[2, 4] em uma fase de liga que pode melhorar a atividade catalítica através de um efeito sinérgico baseado na modificação da estrutura eletrônica da Pt ou na

geração de espécies que são capazes de remover veneno superficial formado no curso da reação. Metais suportados em carbono como Pt/C, Rh/C, Ir/C também apresentaram atividade para ROA e dependência das condições experimentais como pH e concentração da amônia.^[5]

Estudos com Ligas de Pt-Ni mostraram que a presença de Ni favorece a ROA.^[6] Outro estudo mostrou que o Ni puro desfavorece a eletro-oxidação da amônia, mas sua liga com o Pd promoveu a eletro-oxidação da amônia.^[7]

Em suma, muito ainda deve ser feito para esclarecimentos sobre oxidação da amônia, começaremos pelos estudos da eletro-oxidação de amônia sobre nanocatalisadores de Pt e Pd suportados em carbono e com a preparação desses eletrocatalisadores suportados em grafeno

A figura 1 mostra os perfis voltamétricos característicos de catalisadores de Pt/C na ausência e na presença de amônia.

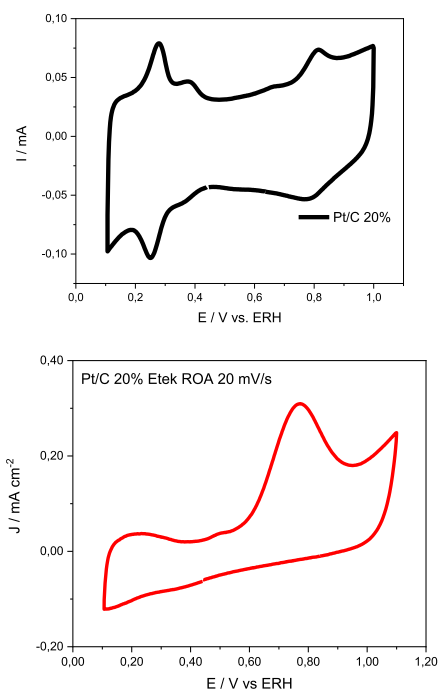


Figura 1. Catalisador comercial Pt/C: (A) Voltamograma cíclico em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e (B) ROA em meio básico, NaOH 0,1 mol L⁻¹ + NH₃ 0,1 mol L⁻¹.

Conclusões

Apesar de não ter sido possível a realização dos procedimentos experimentais propostos inicialmente, devido às restrições sanitárias de combate contra a pandemia de COVID-19 (Sars-Cov-2), a execução de um levantamento bibliográfico possibilitou o aprendizado e incorporação de conceitos como voltametria cíclica nas regiões de hidrogênio, a técnica de *stripping* de CO, bem como detalhes sobre o cálculo da área eletroquimicamente ativa para avaliação dos catalisadores.

Além disso, a partir dos dados e conceitos levantados, foi possível estabelecer uma comparação inicial entre os nanocatalisadores de Pt e Pd. Assim, de acordo com a literatura a Pt é o melhor catalisador em meio básico nas condições normais de temperatura e pressão (25 °C, 1 atm). Contudo, faz-se necessário um estudo mais aprofundado, embasado em resultados experimentais para estabelecer uma comparação entre ambos os metais.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Gerischer, A. Mauerer, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1970**, *25*, 421-433.
- [2] F. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 448-456.
- [3] A. de Vooys, M. Koper, R. van Santen, J. van Veen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *506*, 127-137.
- [4] K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 2503-2509; K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 1635-1638.
- [5] Z.-F. Li, Y. Wang, G. G. Botte, *Electrochimica Acta* **2017**, *228*, 351-360.
- [6] A. Allagui, S. Sarfraz, E. A. Baranova, *Electrochimica Acta* **2013**, *110*, 253-259.
- [7] A. Allagui, S. Sarfraz, S. Ntais, F. Al momani, E. A. Baranova, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 41-48.