



Estudo de catalisadores baseados em Co(OH)_2 para redução eletrocatalítica de NO_3^- a NH_3

Rafaela Morais Marrese

Leandro Augusto Faustino, Jéssica Alves Nogueira

Susana Inés Córdoba de Torresi

Instituto de química/Universidade de São Paulo

rafaelamarrese@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo investigar as propriedades de catalisadores à base de Co(OH)_2 com diferentes porcentagens de ferro na reação de redução eletrocatalítica de nitrato (NO_3^- -RR) para amônia¹. Os objetivos específicos incluem: sintetizar e investigar catalisadores puros de Co(OH)_2 e com diferentes porcentagens de ferro; avaliar a atividade eletrocatalítica desses materiais na redução de nitrato em função do teor de ferro incorporado; e quantificar a produção de amônia gerada durante as reações.

Métodos e Procedimentos

O catalisador Co(OH)_2 foi sintetizado com base nos procedimentos reportados na literatura, com as devidas adaptações². A incorporação de ferro foi realizada através de um processo mecanoquímico de moagem na presença de diferentes quantidades de $\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por meio de um moinho de bolas vibratório P23-Micro-Mill. A caracterização desses materiais foi realizada utilizando técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção Atômica

(EAA), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e X-ray absorption near edge structure (XANES), para investigar os estados de oxidação do ferro e do cobalto antes e depois das eletrólises realizadas.

Para os estudos eletroquímicos: Experimentos de voltametria linear foram conduzidos sob atmosfera de argônio para avaliar a atividade catalítica dos materiais, além de experimentos de eletrólise a potencial controlado em diferentes intervalos de tempo. Os dados desses experimentos foram utilizados para avaliar parâmetros como a eficiência faradaica (EF) do processo e a taxa de produção de amônia a partir de NO_3^- em diferentes potenciais, utilizando o método colorimétrico.

Resultados

A Figura 1 mostra os perfis das voltametrias lineares realizadas com os materiais catalisadores. É possível notar um pico catódico mais pronunciado no material sem Fe, relacionado com a transição redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ que progressivamente fica menos intenso com o aumento da incorporação de ferro no material, sugerindo a supressão do ciclo redox do cobalto³.

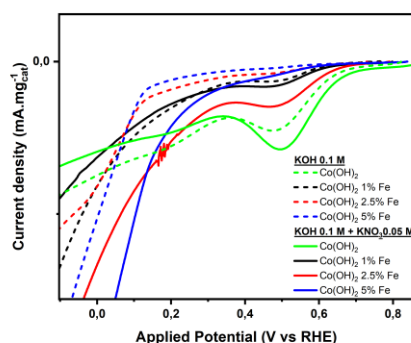


Figura 1: Voltametria linear utilizando eletrodos de tecido de carbono com os diferentes catalisadores, saturados em Ar com 0,1 M de KOH e 0,1 M KOH + 0,05 M de KNO₃ como eletrólitos.

No eletrólito de KOH + KNO₃, os materiais catalisadores apresentaram uma variação significativa na densidade de corrente na janela de potenciais entre 0,31 V e 0,015 V (vs RHE), em comparação aos mesmos materiais em KOH sem a fonte de nitrato. Com base nesses resultados foram selecionados os potenciais de 0,31 V, 0,21 V e 0,015 V (vs RHE) para os experimentos de eletrólise a potencial controlado, com o objetivo de investigar a reação de redução de nitrato (NO₃-RR).

A Figura 2 apresenta os valores de EF e a taxa de formação de amônia obtidos pelo método colorimétrico. O melhor desempenho foi observado para Co(OH)₂ com 5% de Fe a 0,015 V (vs RHE).

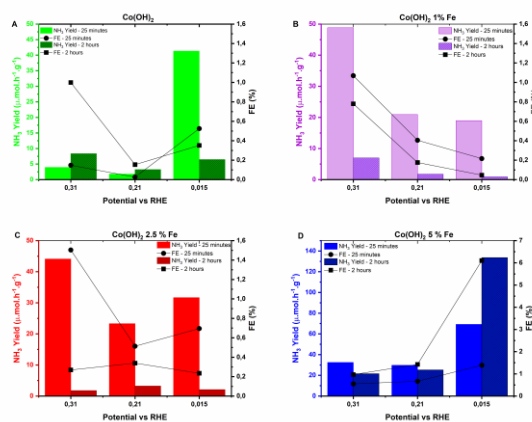


Figura 2: Taxa de formação de NH₃ (barras, eixo Y esquerdo) e Eficiência Faradaica (pontos, eixo Y direito) para os catalisadores em diferentes potenciais aplicados durante a redução de nitrato por cronoamperometria (25 minutos e 2 horas) em solução de 0,1 M KOH + 0,05 M KNO₃.

Conclusões

Os resultados mostrados junto com os demais dados obtidos sugerem que a incorporação de Fe²⁺ em materiais à base de Co(OH)₂ pode estabilizar espécies de Co³⁺ na estrutura, especialmente em amostras com maior teor de ferro, como o Co(OH)₂ 5% Fe.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2024/01361, 2022/046047, 2023/16671-3, 2021/00675-4) e a Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), juntamente à FAPESP (2024/20464-6).

Referências

- Zhang, M. et al. Surface Engineering on Ag-Decorated Co₃O₄ Electrocatalysts for Boosting Nitrate Reduction to Ammonia. *ACS Catalysis*, 14, 11231–11242, 2024.
- XU, Z. et al. Synthesis of hexagonal β-Co(OH)₂ nano-platelets with high catalytic activity via a low-temperature precipitation method. *Materials letters*, v. 63, n. 13–14, 2009.
- CHAI, L.-Q. et al. An unexpected cobalt(III) complex containing a Schiff base ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic behavior, electrochemical property and SOD-like activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 131, p. 526–533, 2014.