



DESEMPENHO DE NANOFIOS DE Co_3O_4 COMO ELETROCATALISADORES NA CONVERSÃO DE NO_3^- EM NH_3

Palavras-Chave: AMÔNIA, ELETROCATÁLISE, REDUÇÃO DO NITRATO, ÓXIDO DE COBALTO

Autores(as):

EVELIN MEDEIROS, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. RAPHAEL NAGAO, IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A amônia possui ampla aplicação na sociedade atual, desenvolvendo um importante papel nas indústrias têxtil, medicinal, plástica, e sobretudo na indústria agrícola, além de se mostrar um composto promissor para armazenagem de energia devido sua alta densidade energética. Porém, desde o desenvolvimento do processo Haber-Bosch de produção de amônia, há um desequilíbrio ocorrendo no ciclo do nitrogênio que vem causando um excesso de compostos nitrogenados como nitrato e nitrito no meio ambiente. Além disso, devido as condições extremas de pressão e temperatura demandadas por esse processo, ele acaba por ser responsável pelo consumo de 2% da produção global de energia e 50% da produção global de H_2 , além de ser responsável por emitir cerca 1% do CO_2 .

Conseqüentemente, a maior parte do nitrogênio residual dos diversos setores já citados acaba por ir para o solo e para a água na forma de nitrato, causando desnitrificação das bactérias, prejudicando o ciclo do nitrogênio, eutrofização, reduzindo o oxigênio no ambiente e prejudicando os meios de vida aquáticos, e ao ser ingerido em quantidades acima 50 mg L^{-1} causa sérios problemas, pois é reduzido a nitrito pelo organismo oxidando o Fe^{2+} presente na hemoglobina, causando uma série de adversidades à saúde humana. Assim, a reação de redução do nitrato provindo de águas residuais por meio de eletrocatálise faz-se cada vez mais relevante, já que se trata de um processo sustentável que utiliza como fonte de energia principal energias renováveis, como a solar e a eólica, além de produzir oxigênio no ânodo, mostrando-se uma forma de produção mais limpa ao não gerar gases do efeito estufa.

Diante desse cenário, estudos vem demonstrando que nanoestruturas de óxidos de cobalto II apresentam boa seletividade, se fazendo relevantes devido seu efeito promissor na reação de evolução do oxigênio durante a catálise, de forma a facilitar a reação.

Dessa forma, experimentos realizados em laboratório vêm possibilitando atestar a efetividade dos nanofios de óxido de cobalto diante a reação de redução do nitrato para formação de amônia. Assim o

trabalho a ser apresentado visa a exposição dos resultados obtidos acerca dos estudos sobre este catalisador, a fim de demonstrar uma possível alternativa que auxiliará na transição do processo Haber-Bosch para uma alternativa mais sustentável de produção de amônia.

METODOLOGIA:



Figura 1: Hidroxilação dos FTO's

Primariamente, é necessário tratar do preparo do catalisador. O suporte utilizado foram placas de FTO (vidro contendo um filme condutor de óxido de estanho dopado com flúor em sua superfície), os quais após cortados em dimensão de 2,5x1,0 cm passam por uma limpeza em etanol, acetona e água ultrapura seguido de uma etapa de hidroxilação em hidróxido de potássio para melhor aderência do catalisador a ser depositado.

Em seguida são realizadas as deposições via eletrólise, sendo primeiramente depositado cobalto metálico utilizando solução 1:1 de ácido bórico (H_3BO_3) e acetato de cobalto tetrahidratado ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), ambos $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, seguido de uma segunda eletrólise para deposição do oxalato utilizando ácido oxálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, formando assim os nanofios de óxido de cobalto (Co_3O_4). Ao fim das deposições as placas são calcinadas em forno tubular em rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 400°C , que é mantida por 2 horas.



Figura 2: Placas de FTO depositadas com A) Co metálico, B) oxalato de Co, C) óxido de Co



Figura 3: Célula H durante o procedimento de eletrólise

Com os eletrodos de trabalho prontos, é montada uma célula H contendo hidróxido de sódio ($NaOH$) 1 mol L^{-1} como eletrólito e solução de nitrato de sódio ($NaNO_3$) 14 mmol L^{-1} , utilizando como referência o eletrodo de hidrogênio e grafite como contra-eletródo. Dessa forma, os experimentos seguem-se testando a formação de amônia em diferentes potenciais.

Por fim, é realizada a quantificação das amostras obtidas após eletrólise via espectroscopia UV/visível, obtendo as concentrações formadas de amônia e nitrito possibilitando assim um indicativo da eficiência do catalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

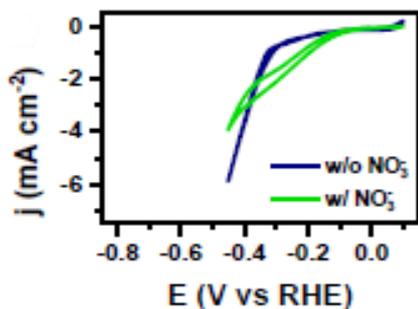


Figura 4: Voltamograma nanofios de Co_3O_4 com e sem NO_3

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) atestou a formação dos nanofios no catalisador, o que demonstra que os estudos foram realizados acerca da morfologia desejada.

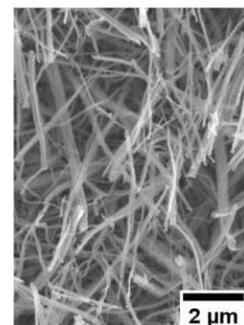


Figura 5: MEV dos nanofios

O espectro Raman obtido antes das eletrólises demonstra uma alta atividade do catalisador frente a eletrólise, assim como altas intensidades em suas transições.

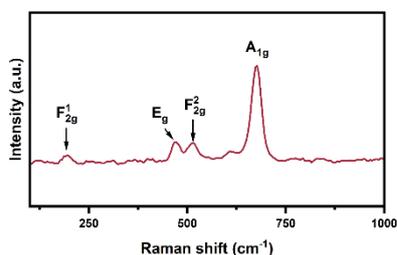


Figura 6: mapa (A1g) dos nanofios de Co_3O_4

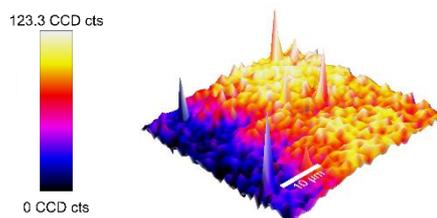


Figura 7: Espectro Raman dos nanofios de Co_3O_4

As quantificações atestaram que uma quantidade significativa de amônia fora formada, contrastante com uma baixa quantidade de nitrato, o que demonstra que o catalisador possui boa seletividade para a formação de amônia influenciando a reação de redução do nitrato.

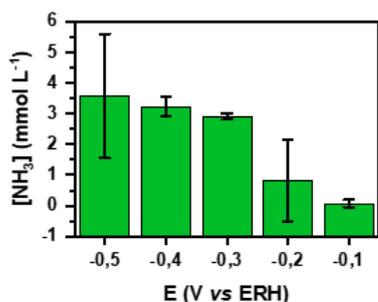


Figura 8: Concentrações de amônia por potencial obtidas após eletrólise

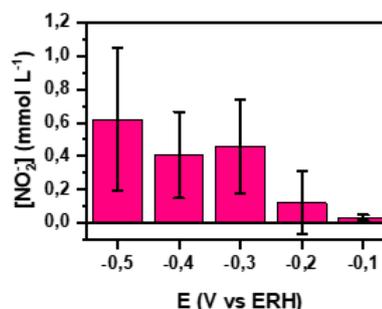


Figura 9: Concentrações de nitrato por potencial obtidas após eletrólise

CONCLUSÕES:

- Após eletrólise, atestou-se que houve baixa formação de nitrito em comparação com a concentração de amônia formada, o que é um bom indicativo da seletividade do catalisador de óxido de cobalto.
- Houve uma formação significativa de amônia utilizando diferenças de potenciais mais baixas, o que indica que seria necessário uma menor demanda de energia para que houvesse formação de amônia a partir do nitrato, o que seria o indicador de um processo mais benéfico do ponto de vista ambiental.
- Ademais, fontes de energia renováveis podem ser utilizadas como impulsionadoras no processo de eletrólise, trazendo um baixo impacto ambiental e uma pegada de carbono insignificante quando comparados ao atual processo Haber-Bosch de produção deste composto.

BIBLIOGRAFIA

Ammonia : zero-carbon fertiliser, fuel and energy store. [s.l: s.n.].

BAHAR, J. et al. Electrochemical deposition and characterization of copper-cobalt oxide layers by electrodeposition. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 2, 1 fev. 2023.

LIU, H. et al. A core-shell copper oxides-cobalt oxides heterostructure nanowire arrays for nitrate reduction to ammonia with high yield rate. **Green Energy and Environment**, 2022.

LU, X. et al. **Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review.** **Electrochemistry Communications** Elsevier Inc., , 1 ago. 2021a.

NIU, Z. et al. Bifunctional copper-cobalt spinel electrocatalysts for efficient tandem-like nitrate reduction to ammonia. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, 15 dez. 2022.

VAN LANGEVELDE, P. H.; KATSOUNAROS, I.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic Nitrate Reduction for Sustainable Ammonia Production. **Joule**, v. 5, n. 2, p. 290–294, 17 fev. 2021.

ZHANG, X. et al. Recent advances in electrocatalytic nitrite reduction. **Chemical Communications**, v. 58, n. 17, p. 2777–2787, 28 fev. 2022.

AN, L. et al. Hierarchical architectures of Co_3O_4 ultrafine nanowires grown on Co_3O_4 nanowires with fascinating electrochemical performance. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 377–384, 2016