



Estudo de óxidos de cobalto na redução eletrocatalítica de nitrato à amônia

Palavras-Chave: Eletroquímica, Amônia, Sustentabilidade

Autores(as):

João Augusto Vilela Meirelles, UNICAMP

Prof. Dr. Raphael Nagao, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A amônia (NH_3) é um dos compostos mais utilizados na indústria, e sua síntese é objeto de estudo de diversos trabalhos¹⁻⁶. Na busca pela produção em larga escala deste composto, o método de Haber-Bosch foi desenvolvido em 1912, possibilitando um grande avanço na atividade agrícola global⁷. Contudo, este processo levou a diversos problemas ambientais, se destacando o desequilíbrio no ciclo biogeoquímico do nitrogênio devido à emissão de espécies nitrogenadas reativas no meio ambiente^{4,8-13}. Além disso, trata-se de um processo custoso energeticamente, pelas altas temperaturas e pressões necessárias, demandando a queima de combustíveis fósseis para ser possível atingir tais condições⁴. Assim, a reação de redução eletrocatalítica do nitrato (NO_3^-) à amônia (ERNA) é uma forma sustentável de produção deste composto por utilizar energia elétrica, advinda de fontes majoritariamente renováveis, e restaura o ciclo de nitrogênio, diferindo do processo hoje empregado^{14,15}. Estudos vêm indicando a eficiência de óxidos metálicos empregados como catalisados do processo de eletrorredução de NO_3^- , por meio de experimentos com óxidos de cobre (Cu_2O / CuO) e óxidos de titânio (TiO_2)¹⁶. Recentemente, os óxidos de cobalto têm ganhado mais foco pelas pesquisas devido à forma como sua alta taxa de captação de elétrons pode afetar a reação^{17,18}. Sendo esta captação diretamente relacionada a morfologia apresentada pelos óxidos, que variam desde conformações amorfas, até cristais de espinélio, nanocubos e nanofios, a análise específica de cada estrutura passa a ser fator fundamental no estudo da catálise^{19,20}. Desta forma, o presente projeto propõe uma análise detalhada do efeito de catalisadores à base de óxidos de cobalto na forma de nanofios de óxido de cobalto (Co_3O_4), relacionando essa estrutura e as propriedades deste material com a seletividade e rendimento da reação.

METODOLOGIA:

Síntese do eletrodo de trabalho: A síntese dos nanofios de Co_3O_4 é feita em 5 etapas. Primeiro efetuam-se o corte e a limpeza das placas de vidro revestido de FTO (100 mm x 100 mm, 2,3 mm de espessura com resistividade superficial $\sim 7 \Omega/\text{sq}$), aqui denominadas apenas de FTO. O corte resulta em placas menores de 2,5 cm x 1,0 cm, seguido de banho de ultrassom em acetona pura, etanol puro e por fim água ultrapura, com duração de 15 minutos cada. Após, é feita a secagem, durante 1 h, em ar sob a bancada. O passo seguinte é a realização da hidroxilação da superfície das plaquinhas de FTO, por meio da submersão destas em solução de $\text{EtOH} / 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ (1:1 v/v) por 30 minutos. Após, são realizadas 5 lavagens com água ultrapura em banho de ultrassom, durando 15 minutos

cada. As placas são secas em estufa à 50 °C durante 1 hora. O terceiro passo refere-se à eletrodeposição de cobalto metálico. Para isso, uma célula de três eletrodos é montada, utilizando um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência, platina como contra eletrodo e uma placa de FTO hidroxilado como eletrodo de trabalho. O eletrólito é composto de solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de acetato de cobalto e 0,25 mol L⁻¹ de ácido bórico purgada com gás nitrogênio por 10 minutos. Após isso, uma crono amperometria (CA) de 30 segundo, em potencial de -1,6 V versus Ag/AgCl é feita, havendo a deposição de cobalto metálico na superfície da placa de FTO. Com o filme de cobalto metálico já presente, o mesmo sistema de 3 eletrodos é utilizado, agora com uma solução aquosa de 0,1 mol L⁻¹ de ácido oxálico, purgada por 10 minutos, como eletrólito. Uma CA de 1800 s, em potencial de 0,3 V, é efetuada, formando oxalato de cobalto. Estas duas etapas são feitas para cada uma das placas de FTO. Por fim, a última etapa consiste na calcinação dos eletrodos com oxalato de cobalto, em um forno tubular, com rampa de 10°C/min e T_f = 400 °C, por 2 h. Assim, após o resfriamento em bancada, obtém-se o eletrodo de nanofios de Co₃O₄.

Caracterização Eletroquímica: Utiliza-se célula de dois compartimentos, do tipo H, com membrana aniônica para separação. Cada compartimento contém 15 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaOH, sendo adicionado ao compartimento catódico 14 mmol L⁻¹ de NaNO₃ para as caracterizações de redução do NO₃⁻. O contra eletrodo utilizado é um eletrodo bulk de grafite, com grande área superficial, o eletrodo de trabalho é o FTO depositado com nanofios de Co₃O₄ e como eletrodo de referência usa-se um eletrodo referência de hidrogênio (ERH). São feitas voltametrias cíclicas (VC), a 20 mV s⁻¹, entre 0,1 e -0,5 V vs ERH, com e sem NaNO₃ no compartimento catódico. As varreduras são feitas antes e depois da eletrólise (com e sem NaNO₃). Além disso, também são realizadas VC, em potencial de circuito aberto, com uma janela de 100mV (OCP ± 50 mV), em velocidades de 20, 40, 60, 80 e 100 mV s⁻¹, analisando a amplitude das correntes na região da dupla camada.

Eletrólises: Utiliza-se a mesma conformação de célula do item anterior. No compartimento catódico coloca-se agitação magnética de 450 rpm, além de saturação da atmosfera com argônio para garantir que a NH₃ produzida seja oriunda do NO₃⁻ e não de gás nitrogênio presente na atmosfera. Além disso, se purga argônio para retirar gases presentes na solução. Os potenciais avaliados são de -0,1 a -0,5 V vs. ERH, sendo realizadas CA de 1 h cada.

Quantificação dos produtos: O NH₃ e o subproduto NO₂⁻ são quantificados por métodos de espectrofotometria UV-Visível, com o preparo prévio de curvas de calibração, utilizadas para o cálculo de concentração e eficiência faradáica. A NH₃ é quantificada pelo método do azul de indofenol e o nitrito pelo método de Griess. Além dos produtos e subprodutos, também se calcula pela espectrometria no UV-VIS a concentração inicial e final de NO₃⁻ para avaliar a taxa de conversão de NO₃⁻ em NH₃. O NO₃⁻ é quantificado utilizando-se solução de ácido sulfâmico (0,8% m/v) com ácido clorídrico (1 mol L⁻¹). Com estes dados é possível avaliar o material como catalisador para a ERNA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir das Voltametria cíclicas, figura 1, se pode extrair que o potencial diminui na presença de NO₃⁻, iniciando a reação de redução no potencial por volta de -0,35 V. Além disso, é possível observar inicialmente que há um aumento da corrente produzida de -4,5 para -5,5 mA com a adição de NO₃⁻ na fase em que não há a eletrólise, mostrando nos que está havendo a geração de carga. Além disso, a corrente vai de -1 mA para -6 mA quando

adicionado o NO_3^- e se fazendo a eletrólise. Por fim, com a comparação existente entre o eletrodo antes e depois do uso, vemos que a atividade não teve grandes alterações.

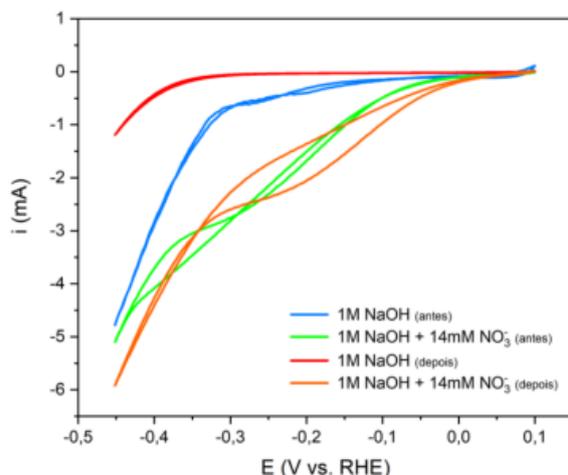


Figura 1: Voltamogramas à 20 mV s^{-1} em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{NaNO}_3 \text{ } 14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dos eletrodos de nanofios (Co_3O_4)

Também se realizou VC na área do circuito aberto. Com esses dados de amplitude de corrente na área de dupla camada foi possível calcular a área superficial ativa do eletrodo (ECSA) ²¹, como demonstrado na figura 2.

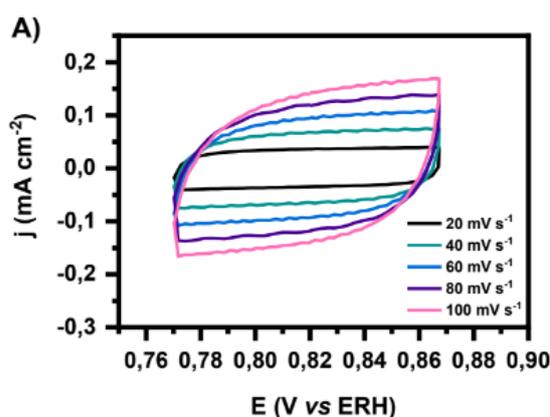


Figura 2: A) Gráfico de voltamograma da capacitância para cálculo da área ativa do eletrodo

O mesmo cálculo foi feito para todos os potenciais trabalhados em duplicata, e fazendo uma análise para retirada de outliers, obtemos uma área ativa média de $327 \text{ cm}^2 \pm 100 \text{ cm}^2$.

As primeiras eletrólises foram feitas em cada um dos potenciais escolhidos ($-0,4\text{V}$, $-0,3\text{V}$, $-0,2\text{V}$, $-0,1\text{V}$), e os primeiros dados obtidos estão descritos na tabela 1 e na figura 3 abaixo:

Tabela 1: tabela relacionando a concentração de amônia/ nitrito, eficiência faradáica e seletividade para produção de amônia em cada potencial trabalhado.

Amônia				Nitrito			
E(v)	Concentração(mmol)	F.E(%)	Seletividade(%)	E(v)	Concentração(mmol)	F.E(%)	Seletividade(%)
-0,1	0,00463	98,3	0,3	-0,1	6,37	6,15	0,04
-0,2	0,0119	99,1	0,8	-0,2	3,85	0,08	0,02
-0,3	1,7	90,5	2,5	-0,3	21,15	0,02	0,2
-0,4	1,87	68	17	-0,4	19,98	0,02	3,3

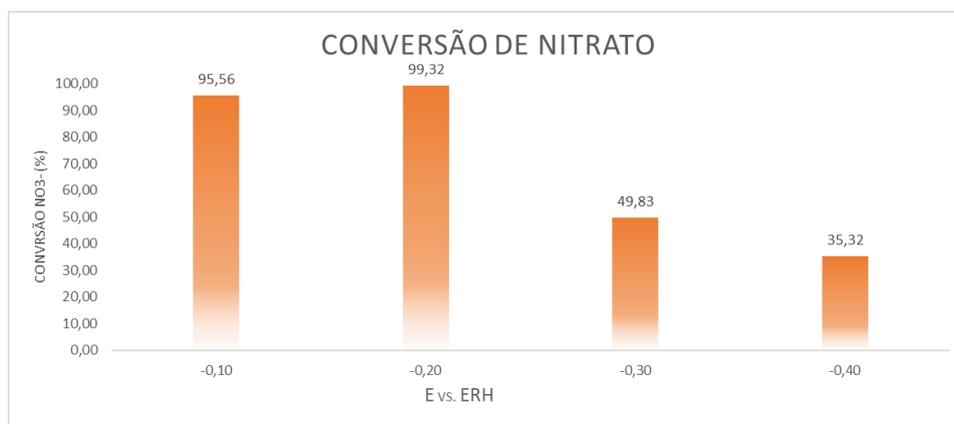


Figura 3: Gráfico relacionando a porcentagem de conversão de nitrato em cada potencial trabalhado.

Com os resultados encontrados, as eletrólises foram repetidas em cada potencial para analisar a reprodutibilidade dos dados encontrados. Estes resultados estão descritos nas figuras 4 e 5:

Figura 4: a) Gráfico indicando número de mols de amônia obtido em cada potencial. b) Gráfico indicando número de mols de nitrito obtido em cada potencial

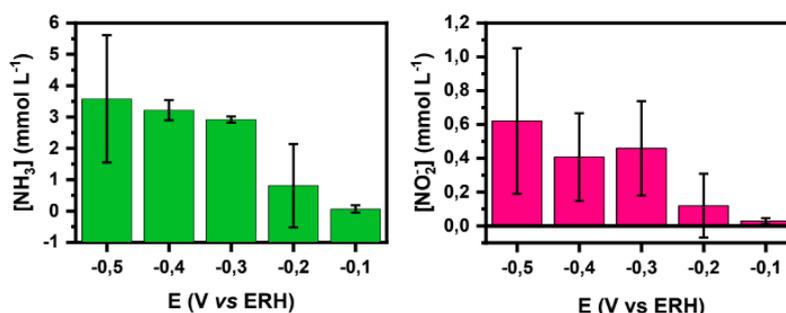
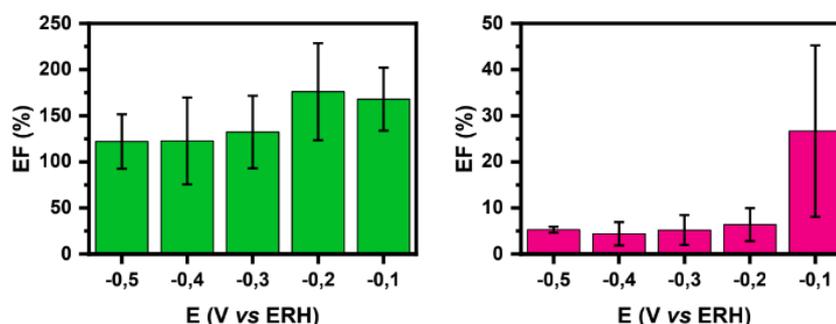


Figura 5: a) Gráfico de eficiência faradáica obtido para amônia em cada potencial. b) Gráfico da eficiência faradáica obtida para nitrito em cada potencial.



Os resultados acima mostram que a geração de amônia está ocorrendo, acompanhada de uma baixa formação de nitrito, indicando boa perspectiva para o projeto. Entretanto, durante a realização das quantificações, se encontrou um grande desafio, uma vez que, como mostram os dados acima, os valores de eficiência faradáica ultrapassam os 100%. Para tanto, pensando na equação para o cálculo de FE apresentada acima, é possível concluir que uma possível causa do problema mencionado estava nas curvas de calibração. Isso, pois este é o único valor que varia, e ao se ajustar os pontos, a slope (cof.ang.) faz os resultados ficarem muito altos. Assim, uma nova curva foi feita e repetiu-se as eletrólises (duplicata para cada potencial), em que se obteve os resultados abaixo, tabela 2. Observou-se mais uma vez que os erros relacionados a eficiência maiores que 100% persistiram e entendeu-se que a última fonte de erro poderia estar relacionada a reações não eletroquímicas de formação de amônia, já que neste caso mais amônia está sendo produzida para uma mesma carga fornecida. Também se avaliou como possível fonte do erro a presença de vestígios de nitrato no meio reacional.

Tabela 2: Cálculo da Eficiência Faradáica para amônia com a nova curva de calibração

Amônia		
Potencial	Amostra	F.E. (%)
-0,1 V vs RHE	1	-1121,7
	2	169,28
-0,2 V vs RHE	1	258,38
	2	203,5
-0,3 V vs RHE	1	-10,38
	2	286,5
-0,4 V vs RHE	1	369,48
	2	120,69
-0,5 V vs RHE	1	116,26
	2	100,19

CONCLUSÕES

Foi possível por meio deste projeto concluir que a utilização de nanofios de óxido de cobalto (Co_3O_4) como catalisador para a ERNA apresenta resultados promissores. Isso devido a boa produção de amônia, acompanhada de baixa produção de nitrito, juntamente com alta conversão de nitrato. Há a necessidade de mais estudos relacionados, já que o projeto em questão não trouxe medidas conclusivas de eficiência faradáica, ao passo que foram obtidos resultados que ultrapassaram os 100%, fruto de reações paralelas não eletroquímicas de formação de amônia e a resquícios de nitrato advindos dos ácidos de limpeza das células. Apesar disso, devido ao número amplo de replicatas realizados e resultados altos em diversas medidas, conclui-se que o projeto trás indícios de que nanofios de óxido de cobalto podem ser catalisadores eficientes para a reação estudada e devem ser mais investigados.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. Jia, Y. Wang, C. Wang, Y. Ling, Y. Yu and B. Zhang, *ACS Catalysis*, 2020, **10**, 3533–3540.
- 2 Y. Wang, W. Zhou, R. Jia, Y. Yu and B. Zhang, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2020, **59**, 5350–5354.
- 3 J. Li, G. Zhan, J. Yang, F. Quan, C. Mao, Y. Liu, B. Wang, F. Lei, L. Li, A. W. M. Chan, *J Am Chem Soc*, 2020, **142**, 7036–7046.
- 4 J. M. McEnaney, S. J. Blair, A. C. Nielander, J. A. Schwalbe, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**, 2672–2681.
- 5 G.-F. Chen, Y. Yuan, H. Jiang, S.-Y. Ren, L.-X. Ding, L. Ma, T. Wu, J. Lu and H. Wang, *Nature Energy*, 2020, **5**, 605–613.
- 6 Y. Wang, A. Xu, Z. Wang, L. Huang, J. Li, F. Li, J. Wicks, *J Am Chem Soc*, 2020, **142**, 5702–5708.
- 7 V. Smil, *Enriching the Earth*, The MIT Press, 2000
- 8 A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David and P. J. Bowen, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018
- 9 S. Suzuki, H. Muroyama, T. Matsui and K. Eguchi, *Journal of Power Sources*, 2012, **208**, 257–262.
- 10 R. Lan, J. T. S. Irvine and S. Tao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 1482–1494.
- 11 N. v. Rees and R. G. Compton, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 1255.
- 12 W. L. Zhang, Z. X. Tian, N. Zhang and X. Q. Li, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 1996, **59**, 223–231.
- 13 M. Duca and M. T. M. Koper, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 9726.
- 14 P. H. van Langevelde, I. Katsounaros and M. T. M. Koper, *Joule*, 2021, **5**, 290–294.
- 15 I. Katsounaros, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, **28**, 100721.
- 16 H. Liu, J. Li, F. Du, L. Yang, *Green Energy & Environment*, DOI:10.1016/j.gee.2022.03.003.
- 17 Xiaohui Deng, Yongpeng Yang, Lei Wang, Xian-Zhu Fu,* and Jing-Li Luo*, *Adv. Sci.* 2021, **8**, 2004523
- 18 Xingmei Lu, Haoqiang Song, Jinmeng Cai, *Electrochemistry Communications* 129, 2021, 107094
- 19 Lei An,^a Li Yu,^b Yunjiu Cao,^{ac} Wenyao Li,^{ad} Kaibing Xu,^a Tao Ji,^{ac} Rujia Zou^{ae} and Junqing Hu^{*a}, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 377
- 20 Thiago Vasconcelos de Barros Ferraz. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.
- 21 Amien Voiry, Manish Chhowalla, Yury Gogotsi, Nicholas A. Kotov, Yan Li, *ACS Nano* **2018** *12* (10), 9635–9638