



ELETROSSÍNTESE DE AMÔNIA VIA REDUÇÃO DE NITRATO CATALISADA POR ÁTOMO ISOLADO DE COBALTO

Palavras-Chave: AMÔNIA, ELETRÓLISE, CATALISADOR DE ÁTOMO ISOLADO, COBALTO

Autores(as):

MONIQUE LOPES DE PAULA, IQ – UNICAMP

Prof^(a). RAPHAEL NAGAO, IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A síntese industrial da amônia se classifica como uma inovação técnica fundamental ocorrida no século XX, isso se dá pelo fato de que o número da população mundial está em constante crescimento, resultando em uma maior procura por alimentos e consumos energéticos. Considerando esses entre outros fatores, essa expansão populacional não seria possível sem a síntese da amônia. Porém, sincronicamente em que procuramos intensificar as sínteses para as áreas de fertilizantes e outras áreas industriais, como têxtil e medicinal, devemos nos preocupar com a contaminação de nitrito e nitrato no meio ambiente devido ao desequilíbrio gerado no ciclo do nitrogênio, além de ocorrer emissão de CO₂ em consequência dos combustíveis fósseis utilizados no processo Haber-Bosch. Em virtude disso, o objetivo desse projeto é buscar formas alternativas para produção de amônia verde, uma vez que se trata de um composto com uma alta densidade energética e sendo uma alternativa propícia para energia sustentável e limpa.

A utilização de catalisadores de átomos isolados (*Single Atoms Catalysts* – SAC), podem resultar em uma maior eficiência do processo da síntese, devido a maior área ativa desses materiais. O SAC a ser estudado nesse projeto será o de Cobalto suportado em *poly (heptazine imide)*.

METODOLOGIA:

1. Reação de eletrólise.

Em primeiro lugar, será realizada a preparação da tinta SAC de Cobalto suportado em PHI, para ser aplicada no carbono vítreo agindo como substrato para o eletrodo de trabalho, assim como mostrado na figura 1 ao lado.

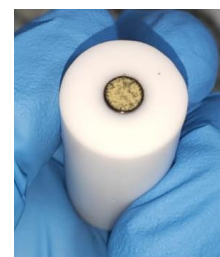


Figura 1: Carbono vítreo com SAC Co.

O processo da eletrólise será desempenhado em uma célula eletrolítica “H”, com eletrólito NaOH 1 mol·L⁻¹ e 20 mmol·L⁻¹ de NaNO₃, com gás Argônio para remover N₂ e O₂ da solução, entre outros gases que podem estar presentes e interferir no experimento. Analisando a figura 2, o lado esquerdo da célula se trata de um eletrodo reversível de hidrogênio como referência, esse mesmo foi preparado com solução NaOH 1 mol·L⁻¹. Ao meio, se encontra o eletrodo de trabalho (cátodo) em que situa-se o carbono vítreo com a tinta SAC de Co-PHI, esse eletrodo proporciona a superfície onde ocorre a redução eletroquímica do nitrato. A direita da célula (ânodo) se encontra um fragmento de Grafite que atuará como contra-eletrodo.



Figura 2: Célula H para a eletrólise.

Será utilizado um potenciostato, no qual serão realizados experimentos de capacitância para o cálculo da área eletroquimicamente ativa do material, voltametria cíclica para identificação do potencial em que se inicia a produção de amônia, conseqüentemente, a redução do nitrato, e análise de corrente em potenciais mais negativos, além disso, serão realizados experimentos de cronoamperometria por 1 hora nos potenciais de -0,1 V a -0,6 V.

2. Quantificação: Espectroscopia de absorção de raios-X.



Figura 3: Quantificação amônia.

Com a ajuda de um aparelho de UV-Vis, mediremos os valores de absorbância da NH₃, NO₂⁻ e NO₃⁻. Com leituras entre 500-800 nm; 400 - 650 nm; 190 - 300 nm, respectivamente.

Para a quantificação da amônia, iremos utilizar o método de adição padrão (devido a matriz complexa obtida na eletrólise, que impossibilita a quantificação por método da curva de calibração analítica), serão utilizadas 5 concentrações conhecidas de NH₃, sendo 0,0; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 ppm, como mostrado na figura 3 ao lado. A concentração da amostra será determinada por extrapolação da reta obtida por regressão linear.

Para a quantificação do NO₃⁻ e NO₂⁻, utilizaremos o método da curva de calibração analítica.

A figura 4 está apresentando a quantificação do nitrato para os potenciais -0,1 V, -0,3 V e -0,6 V a partir de 1 ml de HCl 1 mol·L⁻¹, 50 uL de ácido sulfâmico 0,8% e 40 uL da amostra. O HCl servirá para manter o meio ácido, para que assim, o ácido sulfâmico converta o nitrito em N₂ e o nitrito não interfira na medida.

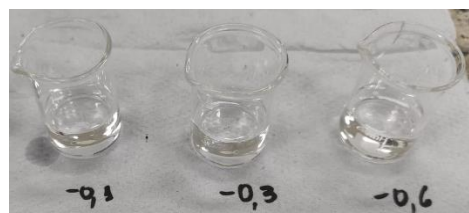


Figura 4: Quantificação nitrato.

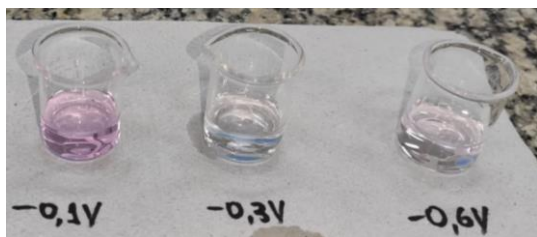


Figura 5: Quantificação nitrito.

Para a quantificação de nitrito nos mesmos potenciais comentados, foi utilizado 1 ml de água milli-q, 400 μ L da amostra e 1 mL do reagente de Griess. O máximo de absorção é encontrado em 543 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

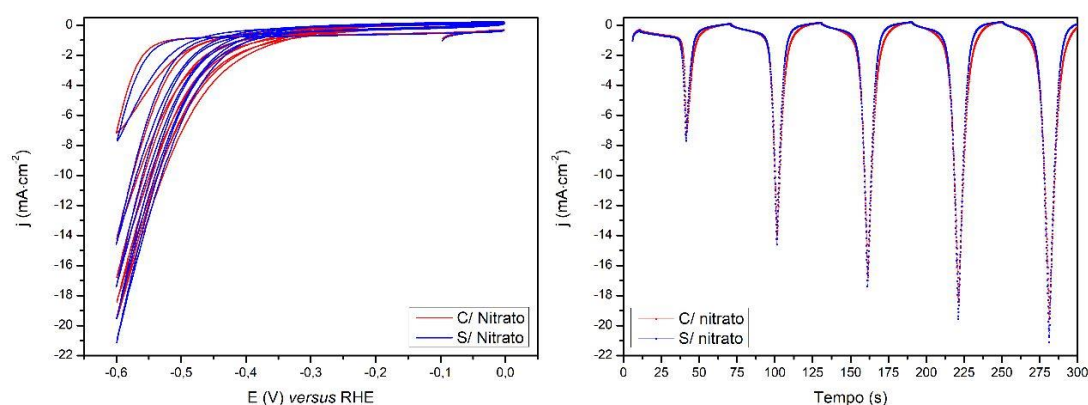


Figura 6: voltametria cíclica com e sem nitrito.

A voltametria cíclica nos apresenta que a reação de redução do nitrato se inicia em torno do potencial $-0,3$ V vs RHE no qual aponta que o material é ativo para o nitrato. Também somos capazes de ver a tendência do aumento da corrente, em cada ciclo, a partir do $-0,4$ V, indicando uma ativação do nosso material.

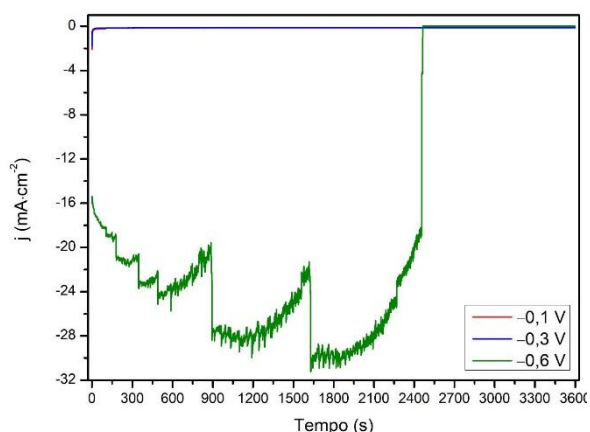


Figura 7: cronoamperometria em $-0,1$ V; $-0,3$ V; $-0,6$ V

A cronoamperometria, apresentada na figura 7 ao lado, nos indica o comportamento da corrente *versus* o tempo devido aos potenciais $-0,1$ V, $-0,3$ V e $-0,6$ V. Os potenciais $-0,1$ e $-0,3$ V não apresentam densidade de corrente tão altas, enquanto o $-0,6$ V apresenta um máximo de densidade de corrente em 32 mA cm^{-2} , com diversas oscilações durante a eletrólise, possivelmente devido a formação de H_2 , que gera bolhas e age como um isolante.

Abaixo se encontram as curvas de calibração para identificação dos comprimentos de ondas nos valores máximos de absorbância de cada composto e potencial:

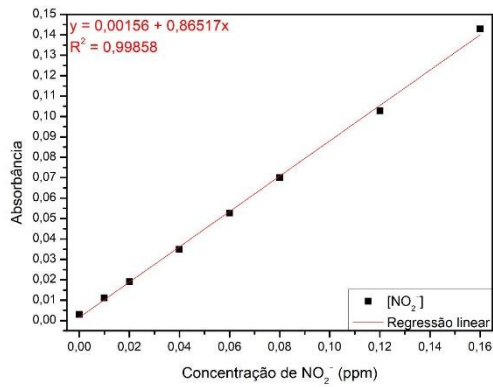


Figura 8: Regressão linear Abs vs concentração nitrito

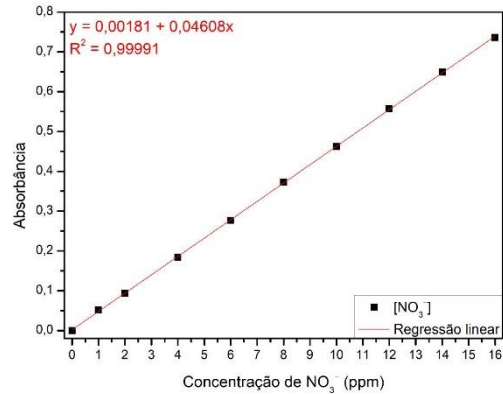


Figura 9: Regressão linear Abs vs concentração nitrato

Através dos valores máximos de absorbância da amônia, nitrito e nitrato, usamos a equação da reta da curva de calibração correspondente a cada composto (figura 8 e 9) para encontrarmos a concentração real em ppm, e a partir dessa informação, somos capazes de descobrir o valor da taxa de conversão (yield rate – YR) através da fórmula $YR = \frac{n}{\text{Área} \times \text{tempo}}$.

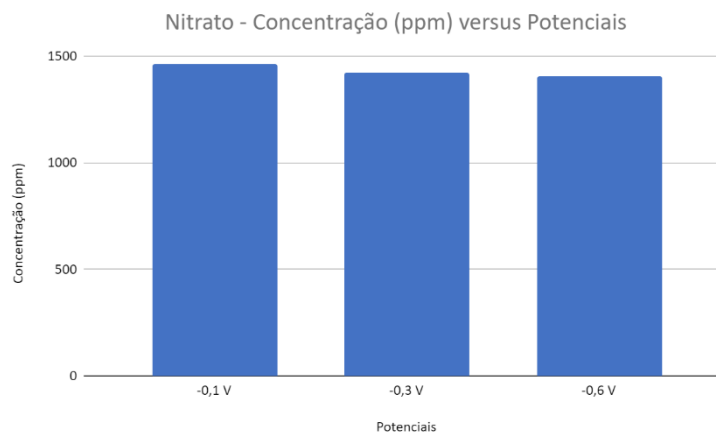


Figura 10: Nitrato - Potenciais vs concentração (ppm)

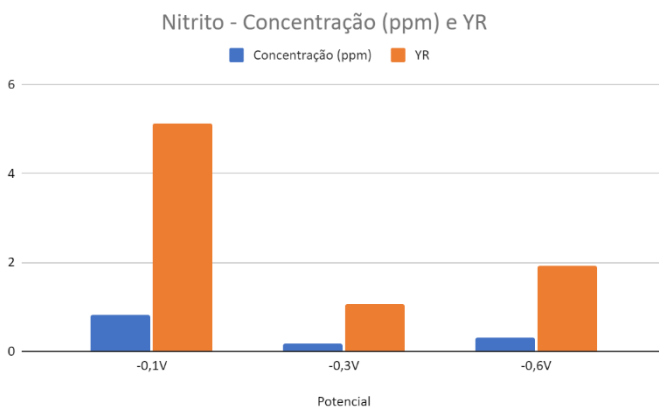


Figura 12: Nitrito - Potenciais vs Concentração (ppm) e YR

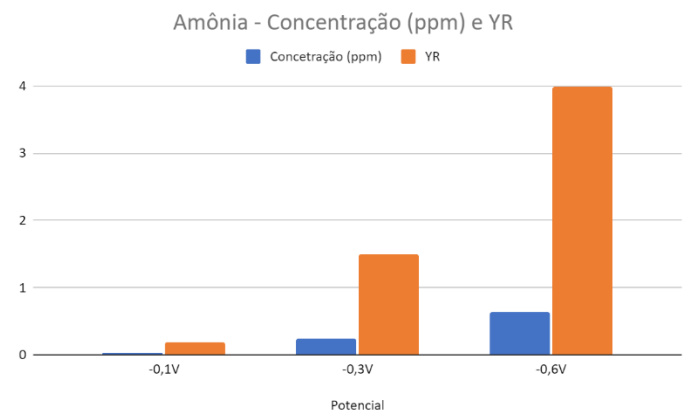


Figura 11: Amônia - Potenciais vs Concentração (ppm) e YR

A seletividade abaixo é calculada a partir da fórmula $\frac{c}{\Delta[\text{NO}_3]} \cdot 100\%$ e nos indica o quanto o SAC Co-PHI é seletivo da reação do nitrato ao nitrito e do nitrato a amônia.

Tabela 1: Seletividade do material indo do nitrato ao nitrito ou amônia.

Potencial	Seletividade nitrato ao nitrito(%)	Seletividade nitrato a amônia (%)
-0,1 V	4,4325	0,1561
-0,3 V	0,2866	0,4033
-0,6 V	0,4107	0,8467

CONCLUSÕES:

Após a eletrólise, a concentração de nitrito e amônia são inversamente proporcionais em cada potencial separadamente, e a concentração de nitrito vai diminuindo conforme vai do potencial -0,1 V até o potencial -0,6 V. Conclui-se que no potencial -0,1 V quando há a redução do nitrato para o nitrito, a maior parte da reação se encerra, não ocorrendo reação do nitrito em amônia. Já no potencial -0,6 V quando ocorre a redução de nitrato, há uma formação muito maior de amônia, havendo o consumo maior de intermediário, sendo ele o nitrito.

Essa forma de produção de amônia verde, gera menos impactos ambientais do que comparado ao processo de Haber-Bosch.

BIBLIOGRAFIA:

MacFarlane, D. R.; Cherepanov, P. V.; Choi, J.; Suryanto, B. H. R.; Hodgetts, R. Y.; Bakker, J. M.; Ferrero Vallana, F. M.; Simonov, A. N. A Roadmap to the Ammonia Economy. *Joule* 2020, 4 (6), 1186–1205. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.004>.

Theerthagiri, J.; Park, J.; Das, H. T.; Rahamathulla, N.; Cardoso, E. S. F.; Murthy, A. P.; Maia, G.; Vo, D. N.; Choi, M. Y. Electrocatalytic Conversion of Nitrate Waste into Ammonia: A Review. *Environ Chem Lett* 2022, 20 (5), 2929–2949. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01469-y>.

Li, Y.; Zhang, Q.; Mei, Z.; Li, S.; Luo, W.; Pan, F.; Liu, H.; Dou, S. Recent Advances and Perspective on Electrochemical Ammonia Synthesis under Ambient Conditions. *Small Methods* 2021, 5 (11), 2100460. <https://doi.org/10.1002/smtd.202100460>.

Erismann, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. How a Century of Ammonia Synthesis Changed the World. *Nature Geosci* 2008, 1 (10), 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>.