



# ELETROCATÁLISE DA PRODUÇÃO DE AMÔNIA PARA GERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS VERDES.

**Palavras-Chave:** Redução do Nitrito, Eletrocatalise, Amônia, Óxido de Cobalto.

**Robson Pinheiro, IFGW, Unicamp**

**Matheus Sales, IQ, Unicamp**

**Prof.<sup>(a)</sup> Dr. Raphael Nagao, IQ, Unicamp**

## INTRODUÇÃO:

A crescente busca por fontes de energia limpas e sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de geração elétrica. Matrizes energéticas como a eólica, solar e ondomotriz têm surgido como alternativas promissoras para a redução das emissões de gases de efeito estufa. No entanto, um desafio persiste: a interligação eficiente desses sistemas. A necessidade de um vetor energético para conectar grandes polos de energia tornou o hidrogênio verde uma opção atraente, apesar dos desafios de transporte e armazenamento. Nesse contexto, a amônia emergiu como uma solução promissora devido à sua melhor capacidade de ser armazenada na forma líquida com menor pressão, viabilizando seu uso em longas distâncias.

Desse modo, o objetivo deste trabalho é explorar a produção de amônia por meio de eletrólise, utilizando um catalisador eficiente, barato, seletivo e estável. Nessa ótica, o óxido de cobalto surge como um candidato promissor para essa aplicação, dada sua facilidade de fabricação, custo comparativamente baixo em

relação a metais nobres e o potencial catalítico promissor para a reação de redução de nitrito.

Além disso, abordaremos a importância do uso do nitrito como matéria-prima, uma vez que é um resíduo industrial poluente, agregando valor a processos que buscam a sustentabilidade energética. Sendo assim, o estudo desses aspectos visa contribuir para o avanço e adoção da amônia verde, ou seja, a amônia obtida por meio da utilização de processos limpos e renováveis, como vetor energético eficiente, alinhando-se aos esforços globais na transição para uma matriz energética mais limpa e ambientalmente responsável.

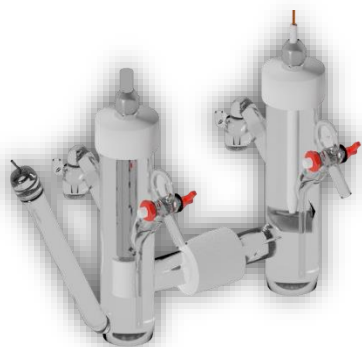
## METODOLOGIA:

Para realizar o experimento, iniciamos o experimento começamos com os testes termogravimétrico (TG) e DTA. Para isso, analisamos e submetemos a amostra de  $\text{Co(OH)}_2$  a um aquecimento gradual, com uma taxa de aumento de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, abrangendo um intervalo de 50 a 800 graus Celsius. Durante todo o processo, garantimos um fluxo contínuo de ar sintético sobre a amostra, mantendo uma vazão constante de 10 mililitros por minuto.

Logo após, a preparação do catalisador iniciou-se com o uso de carbono vítreo como

substrato, sobre o qual foi aplicada duas gotas de 5  $\mu\text{L}$  de tinta de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em etapas separadas, com intervalos de 15 minutos para secagem. A tinta foi obtida pela mistura de óxido de cobalto com 480  $\mu\text{L}$  de isopropil, 20  $\mu\text{L}$  de nafion (117) e 5 mg de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Para a eletrólise, realizamos o experimento em uma célula H como mostra na figura 1, onde foram utilizados eletrodos de grafite, no contra eletrodo; de hidrogênio como eletrodo o de referência (ERH) e para o eletrodo de trabalho foi depositado a tinta de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no substrato.



**Figura 1:** célula eletroquímica H utilizada nos experimentos de eletrólise.

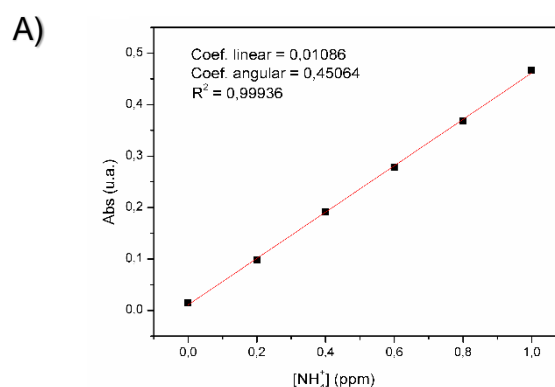
Após essa etapa, o compartimento de trabalho foi preenchido com 15 ml de eletrólito contendo  $\text{NaNO}_2$  20 mM e NaOH 1M e no compartimento do contra eletrodo foi adicionado 15 mL de NaOH 1M. Após 15 minutos de borbulhamento de argônio em sistema fechado, o eletrodo de trabalho foi inserido, dando início à cronoamperometria para os potenciais selecionados por meio de voltametria cíclica. A duração da cronoamperometria foi de 60 minutos, após esse período o católito foi coletado para posterior análise.

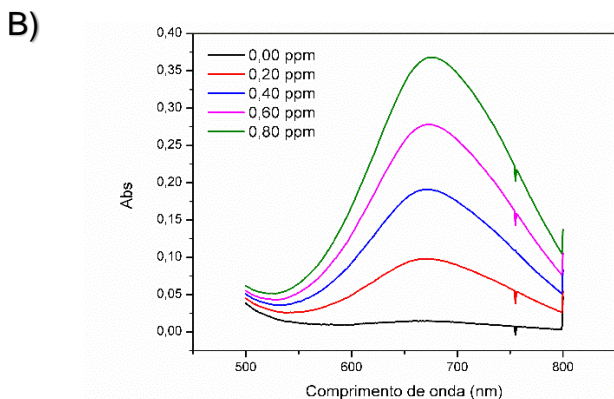
A quantificação de amônia foi realizada pela técnica de adição de padrão baseado no método do salicilato, preparando-se cinco soluções em balões volumétricos de 10 ml com volumes de reagentes especificados na tabela 1, completando os volumes com água milliQ ultrapura após adicionar os reagentes: Cloreto de amônio 10 ppm, salicilato 0,4 M, nitroprussiato de ferro III 1% ( $\text{mv}^{-1}$ ), solução oxidante (25 mL de solução, com citrato 160 ppm, NaOH 1M e NaClO 1%) e a amostra do eletrólito, conforme proporções indicadas.

N°	Volume ( $\mu\text{L}$ )				
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	Prussiato	Sol. Oxidante	Eletrólito
01	0	-	160	400	400
02	400	-	160	400	400
03	800	-	160	400	400
04	1200	-	160	400	400
05	1500	-	160	400	400

**Tabela 1:** com a descrição de volumes de reagentes para o método de dição de padrão.

Passado 60 minutos, as soluções presentes nos balões foram analisadas através de método espectrofotômetro através do UV-VIS. Vale salientar que os comprimentos de onda analisados nessa metodologia foram de 500 nm até 800 nm, com step de 1 nm e medindo a absorbância em 673 nm para construir a curva analítica como ilustra a figura 2 A) e B).



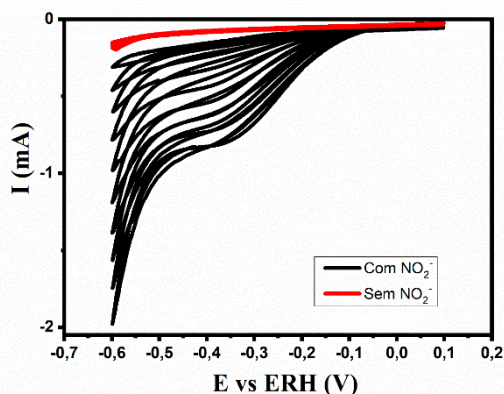


**Figura 2:** A) Demonstração do método adição de padrão e B) Amostragem da técnica foto-analítica.

A análise permitiu determinar as características das amostras coletadas, auxiliando na avaliação da quantidade de amônia produzida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

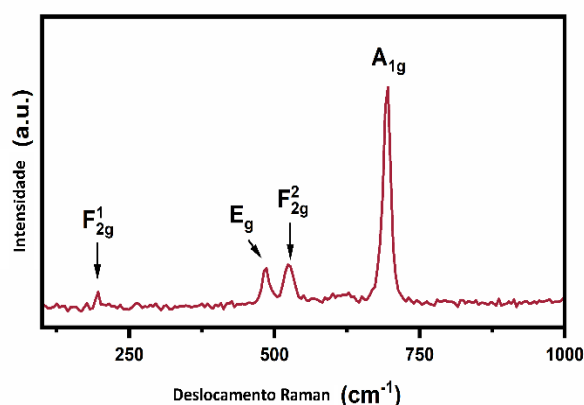
A análise dos voltamogramas dos eletrodos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi conduzida com uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , enfocando a redução do nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Foram realizados 10 ciclos de voltametria consecutivos, abrangendo potenciais desde aproximadamente 0,1 V até -0,6 V, medidos em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio (ERH), que pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3:** Contendo a voltametria cíclica que abrangendo os potenciais de -0,6V até 0,1V para a redução de nitrito em meio alcalino (PH 14).

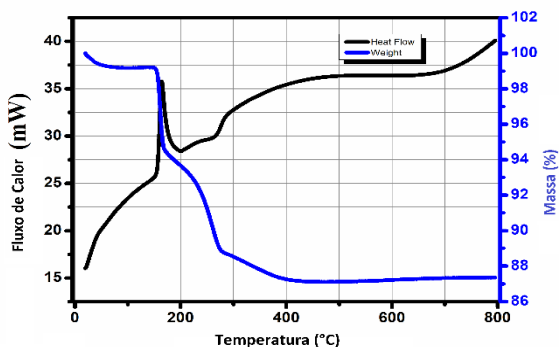
Dessa forma, podemos dizer que na ausência de nitrito não houve atividade considerável. Por outro lado, com a presença do nitrito houve atividade eletroquímica a partir de -0,05V.

Além disso, antes das eletrólises, o espectro Raman demonstra uma alta atividade do catalisador frente à eletrólise, assim como altas intensidades em suas transições que pode ser visto na Figura 4.



**Figura 4:** Contendo o espectro Raman.

Uma outra discussão muito importante é sobre o método termogravimétrico que foi aplicado em nossas amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e se encontra na figura a baixo. Note que a redução relativa de massa em torno de 14%, próximo do valor teórico esperado de 13,6%, parece indicar que o hidróxido se converteu em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Esse processo ocorre em duas etapas: a primeira é a desidratação do hidróxido e, em seguida, a oxidação dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ . Essas etapas acontecem simultaneamente em um processo exotérmico, conforme mostrado pela curva em negrito na análise de DTA. Isso sugere que a conversão foi bem-sucedida e alinhada com o esperado teoricamente.



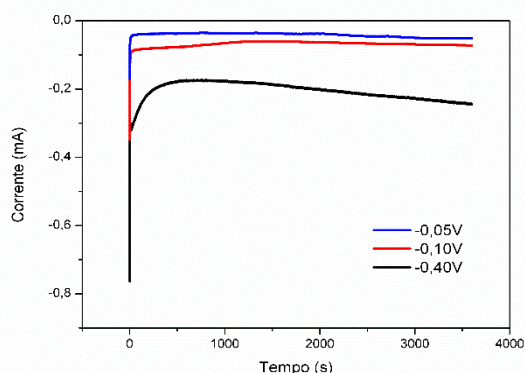
**Figura 5:** Contendo os testes termogravimétrico (TG) e DTA para amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Por fim, é evidente no gráfico subsequente, obtido durante a cronoamperometria, que o potencial de  $-0,4 \text{ V}$  vs ERH resultou em uma maior produção de amônia em comparação com os potenciais mais elevados, conforme demonstrado pelos resultados obtidos através do método da adição de padrão na Tabela 2.

Potencial(V)	-0,05	-0,10	-0,40
$[\text{NH}_4^+]$ no católito ( $\mu\text{M}$ )	4,06	8,44	35,57

**Tabela 2:** Contendo resultados do método da adição de padrão.

Esses resultados estão de acordo com o esperado dos dados da voltametria cíclica realizada que se encontra Figura6.



**Figura 6:** Contendo os resultados das cronoamperometrias.

## Conclusões:

- O trabalho ainda está em andamento, mas já é possível observar resultados promissores para o óxido de cobalto em relação à produção de amônia. Esses primeiros indícios apontam para um desenvolvimento positivo do estudo, o que é encorajador para as etapas subsequentes da pesquisa.
- Além disso, fontes de energia limpas e sustentáveis podem ser empregadas como impulsionadoras no procedimento de eletrólise, resultando em um reduzido impacto ambiental e uma pegada de carbono praticamente inexistente quando contrastado com o processo Haber-Bosch vigente para a fabricação desse composto. Essa perspectiva é altamente promissora, pois alinha-se com as preocupações ambientais atuais e com a busca por alternativas mais ecologicamente responsáveis.
- Observou-se uma produção significativa de amônia utilizando potenciais mais baixos, o que sugere que seria necessária uma menor quantidade de energia para a formação de amônia a partir do nitrito. Essa descoberta indica um processo mais favorável do ponto de vista ambiental.

## BIBLIOGRAFIA

- ZHANG, B. et al. **Nitrate electroreduction: mechanism insight, in situ characterization, performance evaluation, and challenge.** Chem. Soc. Rev., 2021, 50, 6720.
- KOPER, M. et al. **Electrocatalytic Nitrate Reduction for Sustainable Ammonia Production.** Joule, 2021, 5, 290–294.
- LU, S. et al. **Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review.** Electrochemistry Communications, 2021.