



Estudos Sobre Síntese de Amônia Verde partindo da Redução de Nitrato por Catalise utilizando Catalisador de Liga de Átomos Isolados de Cobre

Palavras-Chave: AMÔNIA, ELETROCATÁLISE, SINGLE – ATOM

Autores(as):

VALNEI MONTEIRO DE AMORIM, IQ – UNICAMP

Prof. Dr. RAPHAEL NAGAO DE SOUSA, IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A geração de energia sempre se mostrou uma necessidade vital para a existência humana, resultando em uma busca constante por fontes energéticas que fossem capazes de suprir a necessidade global. Nesse parâmetro, diversos tipos de combustíveis acenderam ao longo dos séculos como promissores agentes geradores de energia, tais como fontes lipídicas, carvão e mais recentemente o petróleo e seus derivados. Entretanto, a queima desses combustíveis promove geração de gases nocivos e poluentes, como o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂), responsáveis por causar, além do efeito estufa, diversos fenômenos como o smog fotoquímico e as chuvas ácidas.^[1, 2]

Com isso, pautado no objetivo de diminuir a geração de poluentes despejados na atmosfera, o hidrogênio surge como uma promissora fonte de energia verde, visto a ausência de geração de gases poluentes por meio do seu processo de combustão, assim como seu grande potencial energético. Nesse cenário, visto as condições extremas de temperatura e pressão necessárias para o armazenamento do hidrogênio, a amônia tem sido apontada como um promissor vetor energético e transportador de hidrogênio, tendo benefícios diversos, como: custo razoável para sua produção, baixa reatividade e a capacidade de ser decomposta em hidrogênio através de métodos catalíticos, além de possibilitar o armazenamento de hidrogênio em condições menos extremas como aquelas observadas no método de estocagem de hidrogênio líquido e gasoso.^[3]

Atualmente, o método mais empregado para a síntese de amônia é o método Haber – Bosch, desenvolvido no início do século XX. Entretanto, a produção de amônia por Haber – Bosch demanda condições extremas de pressão e temperatura (cerca de 200 bar e 500 – 600°C). Além de proporcionar um grande consumo de energia global e contribuir de forma ativa para uma grande emissão de CO₂ antropológico, sendo ela de cerca de 1,2% da emissão mundial.^[4, 5]

Por conta disso, métodos eletroquímicos como a catalise tem sido cada vez mais explorados com o objetivo de sintetizar amônia verde de uma forma mais eficiente. Uma dessas linhas de estudo são aquelas que exploram os catalisadores de átomos isolados, do inglês *single – atom catalysis* (SAC), como uma resposta a demanda de unir em um catalisador, de forma simultânea, as vantagens da catálise homogênea e heterogênea.

O uso dos *single – atom* possibilita diversas vantagens associadas a estrutura dos SAC, como: (i) 100% de utilização atômica da fase ativa; (ii) sítios ativos uniformes, levando a seletividade exclusivamente dependentes do mecanismo reacional; (iii) baixo número de coordenação dos sítios ativos, o que acarreta em adsorções mais fortes e atividade catalítica maior. Por essas razões, os *single - atom* passaram a ser cada vez mais utilizados em processos em campos da catalise laboratorial. [5]

METODOLOGIA:

Para que o processo de síntese de amônia através da redução de nitrato de sódio seja realizado, são empregados métodos envolvendo cronoamperometria e posteriormente processos de espectrofotometria a fim de quantificar o produto gerado.

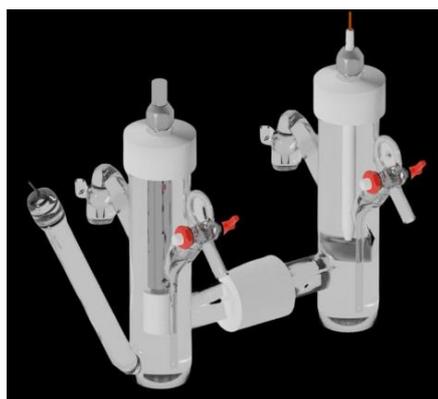


Figura 1 - Esquema de montagem da célula H.

A cronoamperometria é realizada em célula H, como mostrado na Figura 1. No compartimento anódico da célula, são adicionados 15mL da solução de NaOH (1M) e no compartimento catódico 15mL NaOH (1M) + NaNO₃ (20mmol/L). Ainda no compartimento catódico são posicionados os eletrodos de referência (eletrodo de hidrogênio) e o eletrodo de trabalho que consiste em uma tinta preparada usando *single - atom* de cobre sobre um substrato condutor de carbono vítreo, como mostrado na Figura 2. O contra eletrodo é posicionado no compartimento anódico e consiste em um cilindro de grafite.

Com a montagem feita, uma cronoamperometria é aplicada durante 3600 segundos (1h), sob agitação constante da solução no compartimento catódico. Ao findar os 3600 segundos, o produto contido no compartimento catódico é separado e estocado. A etapa da síntese da amônia é realizada em um intervalo de potencial entre -0,1V e -0,6V a fim de observar o potencial ideal para a geração do produto. [7]

Tendo sido realizada a síntese, no processo de quantificação da amônia são adicionados em um béquer os reagentes na seguinte ordem: (1°) 2,37mL de NaOH 1M; (2°) 430μL de NaClO 0,05M; (3°) 860μL da solução de NaOH (1M) + C₆H₅Na₃O₇*2H₂O (0,5M) + C₇H₅NaO₃ 0,5M; (4°) 250μL da amostra obtida na síntese; (5°) 86μL da solução 1% de nitroferriicianeto de sódio dihidratado. Posteriormente, a solução é mantida em repouso por 1 hora para que a reação ocorra completamente e em seguida é submetida a leitura em espectrofotômetro entre 800 e 500nm.

Para a quantificação do nitrito, são adicionados em um béquer os reagentes na seguinte ordem: (1°) 1mL de reagente de Griess; (2°) 50μL da amostra obtida na síntese; (3°) 2,85mL de água ultrapura. Diferente do processo de quantificação da amônia a reação é instantânea e logo em seguida a solução pode ser submetida a leitura em espectrofotometria entre 650 e 450nm.



Figura 2 - Suporte condutor de carbono vítreo com ausência da tinta de cobre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

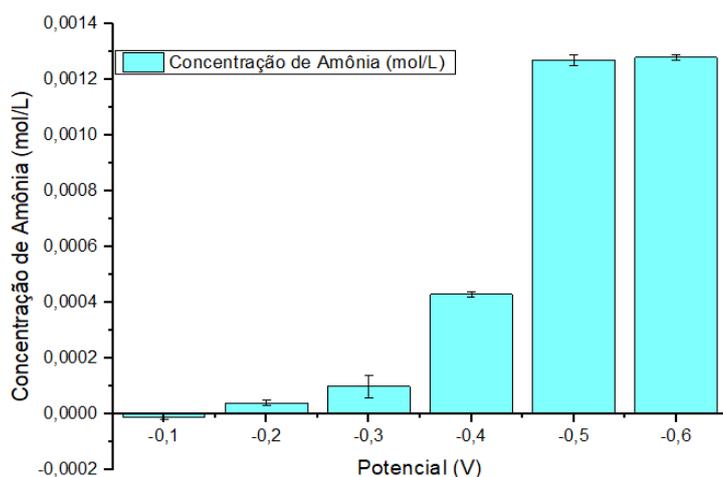


Gráfico 1 - Concentração média de amônia.

Com os dados obtidos partindo do espectro de absorvância das amostras, é possível determinar a concentração média de amônia obtida em cada um dos diferentes potenciais, como mostrado no Gráfico 1.

Pelo gráfico, é possível notar uma tendência de aumento da concentração de amônia em potenciais mais negativos, sendo os potenciais -0,4V, -0,5V e -0,6V os que apresentam maior geração de amônia, o que é devido a redução de nitrato em nitrito e posteriormente em amônia. A evidência da geração do produto da síntese, também pode ser observada de forma

visual ao analisarmos as soluções após 1 hora de reação antes da leitura em espectrofotometro. Nessa etapa, os reagentes indicadores adicionados possibilitam a observação de uma mudança na coloração da solução de amarelo para verde ou azul dependendo da concentração de amônia contida na solução. Nesse cenário, a presença de valores negativos para a concentração de amônia em -0,1V indica uma concentração muito baixa de produto o que acarreta um valores negativo de absorvância.

Para o nitrito, os resultados preliminares referentes a concentração em diferentes potenciais estão expressos no Gráfico 2, onde é possível observar uma menor concentração de nitrito em comparação a amônia entre -0,1V e -0,4V com uma queda perceptível na concentração de nitrito em -0,5V e -0,6V. Essa queda possivelmente está associada com a grande quantidade de amônia gerada nesses dois potenciais, dessa forma o nitrito obtido partindo da redução do nitrato rapidamente é reduzido para amônia. Entretanto, novas análises devem ser realizadas visto que em potenciais mais positivos como -0,1V e -0,2V, eram esperados valores maiores para a concentração de nitrito uma vez que ao analisar o gráfico referente a eficiência faradaica (Gráfico 4), nota-se um maior valor em -0,2V. O que indica que nesse potencial, uma maior porcentagem da energia empregada no sistema é destinada para a redução de nitrato à nitrito.

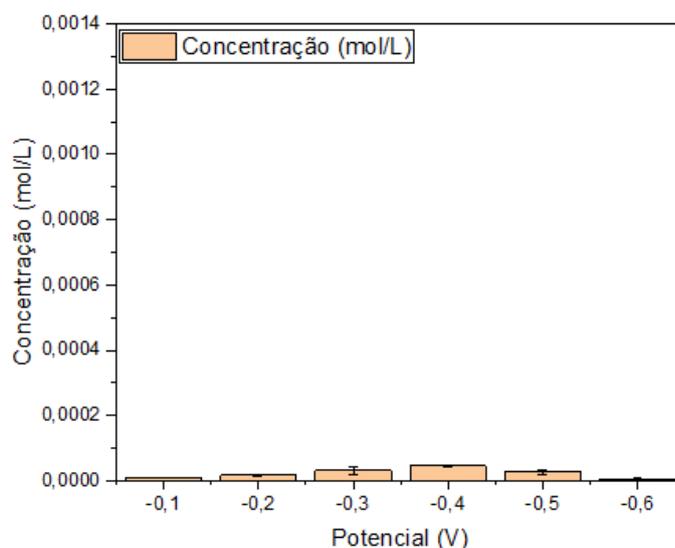


Gráfico 2 - Concentração média de nitrito.

Analisando ainda a eficiência faradaica para a amônia no Gráfico 3, nota-se um perfil de crescimento à medida que os potenciais vão ficando mais negativos, o que condiz com a geração máxima de amônia entre -0,4V e -0,6V e ainda é condizente com a eficiência faradaica pequena para o nitrito nesses mesmo potenciais indicando que a energia empregada no sistema passa a ser mais destinada para o processo de redução de nitrito à amônia. Entretanto, os valores de eficiência para a amônia ultrapassam 100%, o que

indica um erro muito provavelmente atrelado ao estado de conservação dos reagentes usados nas soluções destinadas a quantificação da amônia.

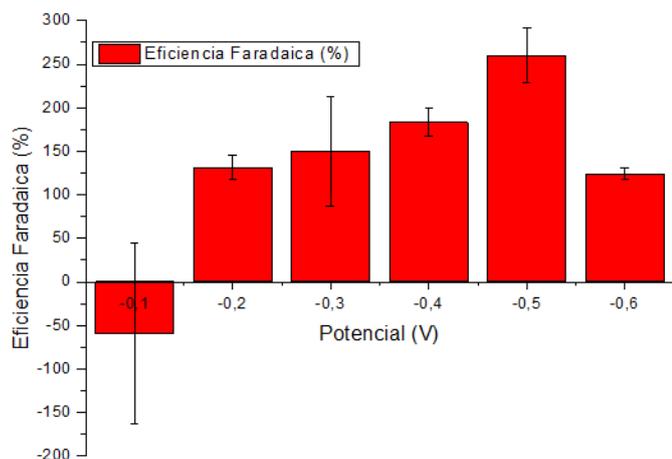


Gráfico 3 – Eficiência faradaica para a amônia.

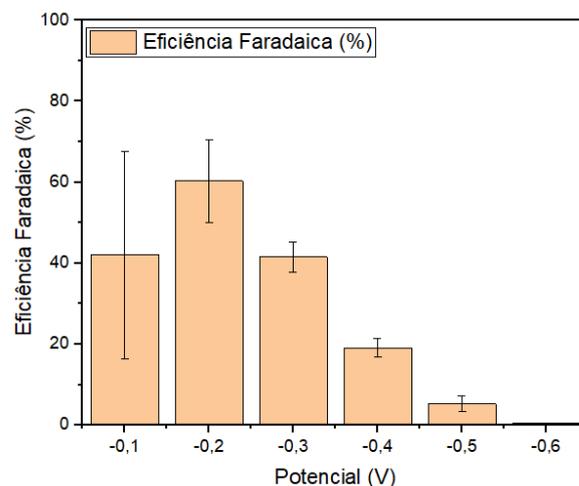


Gráfico 4 – Eficiência faradaica para o nitrito.

Outras etapas serão submetidas ao método com o intuito de obter dados que indiquem a eficiência do catalisador, como: observações referentes ao comportamento do catalisador em método de voltametria cíclica, análises de cronoamperometria sem o uso do catalisador a fim de comparar os valores de concentração de amônia obtidos na presença do catalisador e testes de durabilidade do catalisador.

CONCLUSÕES

- Com os dados apresentados na discussão é possível concluir que o catalisador de *single – atom* de cobre apresenta comportamento promissor para a geração de amônia, visto o comportamento animador da eficiência faradaica para o nitrito e concentrações altas de amônia em potenciais próximos de -0,5V.
- Os dados de eficiência faradaica obtidos para a amônia, indicam um erro no processo de quantificação muito provavelmente associado com a conservação e estados dos reagentes empregados nesse método, o que demanda novas análises.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUARIEIRO, Lilian LN; VASCONCELLOS, Pérola C.; SOLCI, Maria Cristina. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. 2011.
- [2] DRUMM, Fernanda Caroline et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 66-78, 2014.

- [3] CARDOSO, João Sousa et al. Ammonia as an energy vector: Current and future prospects for low-carbon fuel applications in internal combustion engines. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126562, 2021.
- [4] HUMPHREYS, John; LAN, Rong; TAO, Shanwen. Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, n. 1, p. 2000043, 2021.
- [5] SMITH, Collin; HILL, Alfred K.; TORRENTE-MURCIANO, Laura. Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. **Energy & Environmental Science**, v. 13, n. 2, p. 331-344, 2020.
- [6] FERREIRA, Luanne EM et al. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, v. 45, p. 194-206, 2022.
- [7] PÉREZ-GALLENT, Elena et al. Electrocatalytic reduction of Nitrate on Copper single crystals in acidic and alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 227, p. 77-84, 2017.