

ESTUDO DA SINERGIA ENTRE ÓXIDOS DE COBALTO E COBRE PARA REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE NITRATO À AMÔNIA

Palavras-Chave: AMÔNIA, ELETROCATÁLISE, ENERGIA VERDE

Autores(as):

EVELIN MEDEIROS – IQ, UNICAMP

Prof. Dr. RAPHAEL NAGAO – IQ, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Na sociedade atual a demanda por fontes de energia limpa tem crescido de maneira exponencial. Simultaneamente, o consumismo inerentemente grande de uma população global em crescimento implica em produções em escalas cada vez maiores. As indústrias têxtil, farmacêutica, cosmética, plástica e sobretudo agrícola apresentam destaque nesse cenário, sendo responsáveis pela utilização de quantidades exorbitantes reagentes nitrogenados para produção e tendendo a inevitavelmente gerar ao ambiente uma quantidade de resíduos que ultrapassam o limite de fixação das bactérias presentes nos solos de cultivo e em águas residuais. Esse uso exacerbado acaba por causar um desequilíbrio no ciclo natural do nitrogênio, produzindo excessivamente compostos dentre os quais encontra-se como principal o nitrato (NO_3^-).

A busca por fontes de energia renováveis tem sido uma prioridade do setor energético. A dependência da sociedade de uma fonte esgotável de combustíveis, tal qual é o petróleo, não será sustentável a longo prazo, não somente pela tendência de se tornar um produto cada vez mais escasso como também pela liberação de gases do efeito estufa decorrentes de sua queima, impactando diretamente na qualidade de vida e no futuro da humanidade e as diversas espécies que coexistem na Terra. Assim, nos últimos anos tem-se dado prioridade cada vez maior à busca por uma fonte de combustível que permita a geração de energia de uma forma sustentável, que não cause prejuízos ambientais e também não comprometa os hábitos já estabelecidos da vida moderna. Diante disso surge o interesse pela molécula de H_2 , cuja oxidação por via eletroquímica gera como subproduto apenas água e elétrons, sendo capaz de produzir energia de forma menos danosa ao meio ambiente. Entretanto, o transporte dessa substância em sua forma pura ainda é um desafio devido à alta reatividade e instabilidade que possui sob altas pressões. Outro desafio é o valor elevado de catalisadores para se obter o hidrogênio diretamente da água. Portanto, surge a necessidade pela busca de outras moléculas

que possam atuar como transportadoras de hidrogênio, mas que possuam além de boa estabilidade um valor reduzido de produção e um gasto menor de energia para a geração de hidrogênio verde.

A amônia aparece como uma possível solução diante desse cenário, sendo um composto que contém 3 átomos de hidrogênio por molécula e que exigiria uma menor quantidade de energia do que a água para ser quebrada. Porém, ao ser elegida como fonte de hidrogênio verde para geração de energia limpa, o atual processo para obtenção de amônia não conseguiria suprir a necessidade da indústria, já que a amônia também é o principal fertilizante utilizado no mundo. Assim, o processo Haber-Bosch, apesar de já bem estabelecido, não seria uma fonte de amônia consumir 2% da energia produzida globalmente e ser responsável por emitir cerca 1% do CO₂, além de se basear em uma reação que utiliza 50% da produção global de H₂, não fazendo sentido utilizá-lo com o intuito final de se produzir hidrogênio.

A produção de amônia a partir do nitrato residual gerado pelas indústrias de diversos seguimentos e como produto da fertilização em grande escala no setor agrícola solucionaria dois problemas de uma única vez, auxiliando na restauração do ciclo do nitrogênio e se tornando uma alternativa vantajosa economicamente para os grandes fornecedores de energia. Porém, para que seja possível produzir amônia em grande escala de forma a torna-la mais acessível, é necessário que ocorra a busca por catalisadores baratos e de alta eficiência.

Diversos catalisadores vêm sendo pesquisados para viabilizar a produção de amônia a partir do nitrato. Dentre estes, óxidos de cobalto e de cobre ganharam destaque devido suas características eletrônicas. O cobalto atua como um regulador para reação de catálise, já que sua alta seletividade para produção de amônia inibe a reação de redução do hidrogênio (HER) enquanto o cobre tem capacidade de reagir com o nitrato pela interação entre seus orbitais d altamente preenchidos com os orbitais antiligantes mais baixos do nitrato. Assim, dadas as características desses metais frente a catálise, o estudo em questão se propõe a explorar o efeito de óxidos de cobalto e cobre na reação de redução eletrocatalítica do nitrato à amônia.

METODOLOGIA:

- **Preparo do Catalisador**



Figura 1: Eletrodeposição de cobre e cobalto sobre a placa de titânio

O preparo do catalisador inicia-se com o tratamento do suporte, no caso, a limpeza de placas de titânio com dimensões de 1,5 x 0,5 cm com etanol e acetona. Segue-se com a deposição de cobalto e cobre metálicos a partir de uma solução contendo acetato de cobalto (Co(CH₃COO)₂) 0,5 mol L⁻¹, acetato de cobre (Cu(CH₃COO)₂) 0,1 mol L⁻¹, ácido bórico (H₃BO₃) 0,25 mol L⁻¹, em um sistema utilizando eletrodos de platina ligados entre si como contra-eletrodos, com a placa de titânio entre eles para que ocorra a deposição dos metais da solução em ambas as faces da placa.

Ao fim da deposição as placas são calcinadas em forno tubular em rampa de 10°C/min até atingir a temperatura de 400°C, que é mantida por 2 horas.



Figura 2: Material depositado antes de passar pela calcinação em forno tubular



Figura 3: Catalisador pronto para uso após passar pelo processo de calcinação

• Eletrólises

O catalisador preparado foi então utilizado como eletrodo de trabalho, a fim de analisar suas características eletroquímicas e o impacto na reação. Utiliza-se uma célula H com eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) como referência e eletrodo de grafite como contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ e nitrato de sódio (NaNO₃) 20 mmol L⁻¹.

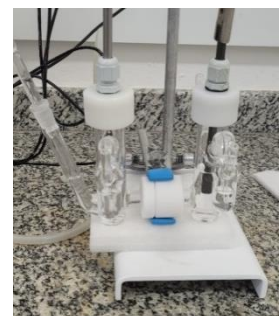


Figura 4: Célula H durante o procedimento de eletrólise

• Quantificações

Por fim, foi quantificada a quantidade de amônia e nitrito que o catalisador produz na reação, o que foi analisado através de análise espectrofotométrica das amostras, possibilitando assim determinar a eficiência do catalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

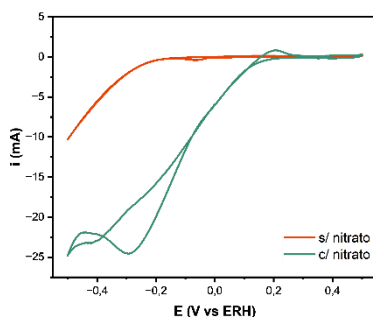


Figura 5: voltamograma óxidos mistos de cobalto e cobre em meios de hidróxido de sódio com e sem nitrato

Foram realizadas voltametrias cíclicas a 20 mV s⁻¹ em NaOH 1,0 mol L⁻¹ e em NaOH 1,0 mol L⁻¹ com NaNO₃ 14,0 mmol L⁻¹. O voltamograma demonstrou que o catalisador de Co_xO_y/CuO provoca uma reação de redução do NO₃ tem início em baixos potenciais, em aproximadamente 0,1 V vs RHE.

As medidas de capacitância analisando a variação de corrente em diversas velocidades de varredura demonstraram uma baixa resistência do material, além de permitir a realização do cálculo de área ativa do catalisador, resultando em 13,6 cm².

As análises de quantificação atestaram a formação de uma quantidade significativa de amônia, em proporções maiores quando comparada a quantidade de nitrito formada. Isso demonstra que o catalisador estudado apresenta

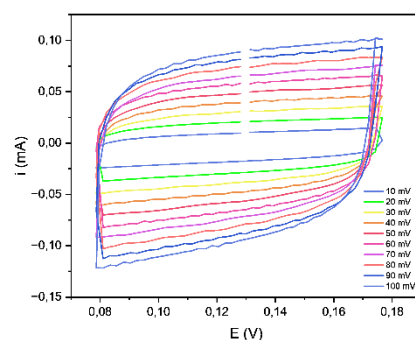
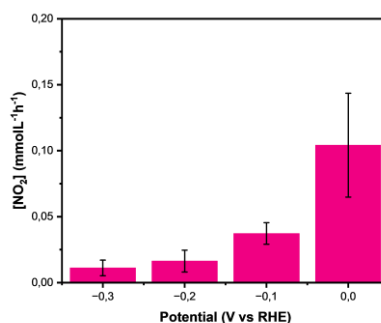
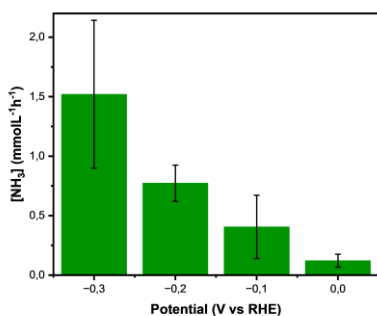


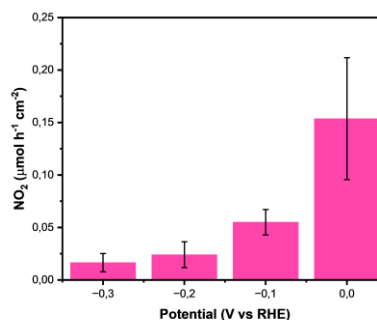
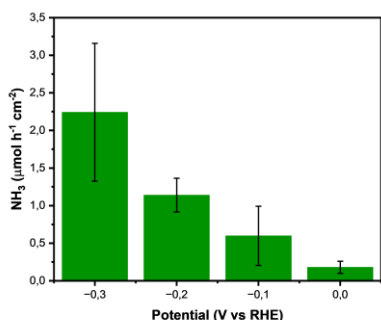
Figura 6: voltamograma óxidos mistos de cobalto e cobre em velocidades de varredura de 10 mV/s a 100 mV/s

influência direta na reação de redução do nitrato, possuindo uma seletividade relevante para a formação de amônia.



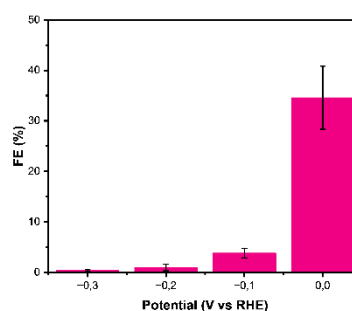
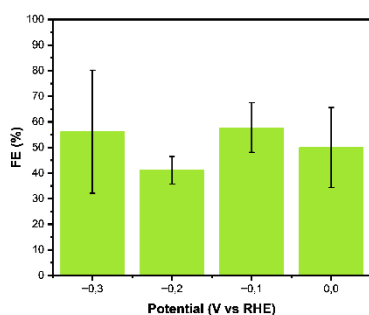
Figuras 7 e 8: Concentrações de amônia e nitrito, respectivamente, produzidas após eletrólise de 1 hora utilizando como catalisador o eletrodo de óxidos mistos de cobre e cobalto

Com a área ativa calculada a partir das medidas de capacitância do substrato puro (titânio) e do substrato com o catalisador depositado, foi possível calcular a taxa de rendimento (yield rate) do catalisador de estudo para a formação dos produtos de interesse.



Figuras 9 e 10: Taxa de rendimento na formação de amônia e nitrito respectivamente, ao utilizar o catalisador de óxidos de cobalto e cobre

Por fim, fora calculada a eficiência faradaica para cada composto de interesse, notando-se que apesar de haver um aumento na produção de amônia com o aumento de negatividade do potencial, a eficiência faradaica para essa reação mantém uma proporção relativamente estável, enquanto o nitrito tem tanto sua formação quanto eficiência faradaica diminuídas com o aumento da negatividade do potencial aplicado.



Figuras 11 e 12: Eficiências faradaicas por potencial aplicado, calculadas para amônia e nitrito, respectivamente

CONCLUSÕES:

- A partir da análise dos dados obtidos, foi possível atestar uma baixa seletividade do catalisador para a formação de nitrito. Em contra partida, a formação de amônia foi favorecida com a aplicação de potenciais mais negativos, havendo aumento das concentrações formadas mesmo com a eficiência faradaica não apresentando grandes variações entre os potenciais.
 - O catalisador apresentou baixas variações de eficiência faradaica ao longo da variação dos potenciais estudados. Entretanto, houve aumento da taxa de rendimento com a maior negatividade do potencial aplicado mesmo com a eficiência faradaica se mostrando relativamente constante.
 - Nota-se que é possível formar amônia com baixos gastos de energia ao utilizar o catalisador de óxidos mistos de cobre e cobalto, dessa forma, seu uso pode servir como alternativa para suprir as futuras demandas desse produto no setor energético já que o material estudado baseia-se em metais de baixo custo e fácil acesso em maior escala.
 - Por se tratar de uma reação não espontânea e dependente da aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo contendo o catalisador, o uso de energias renováveis como fonte poderia tornar este processo ainda mais sustentável, acarretando uma geração de energia limpa e que não possui emissão de gases do efeito estufa durante sua produção.
-

BIBLIOGRAFIA

BAHAR, Jihane. Electrochemical deposition and characterization of copper-cobalt oxide layers by electrodeposition. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, p. 1-6, 2023.

CHEN, Ye. Highly dispersed face-centered cubic copper-cobalt alloys constructed by ultrafast carbothermal shock for efficient electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion. **Materials Today Energy**, v. 29, p. 1-7, 2022.

LANGEVELDE, Phebe. Electrocatalytic Nitrate Reduction for Sustainable Ammonia Production. **Joule**, v. 5, p. 290-294, 2021.

LI, Jun. Boosting electrochemical nitrate-to-ammonia conversion by self-supported MnCo_2O_4 nanowire array. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 629, p. 805-812, 2023.

LIU, Hui. A core-shell copper oxides-cobalt oxides heterostructure nanowire arrays for nitrate reduction to ammonia with high yield rate. **Green Energy & Environment**, p. 1-11, 2022.

LU, Xingmei. Recent development of electrochemical nitrate reduction to ammonia: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 129, p. 1-8, 2021. IRIAWAN, Haldrian. Methods for nitrogen activation by reduction and oxidation. **Nature Reviews Methods Primers**, v. 56, p. 1-26, 2021.

NIU, Zhaodong. Bifunctional copper-cobalt spinel electrocatalysts for efficient tandem-like nitrate reduction to ammonia. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, p. 1-6, 2022.

WANG, Chaochem. In Situ Loading of Cu_2O Active Sites on Island-like Copper for Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, p. 6680-6688, 2022.

WANG, Zixuan. Recent discoveries in the reaction mechanism of heterogeneous electrocatalytic nitrate reduction. **Catalysis Science & Technology**, v. 11, p. 705-725, 2021.

ZHANG, Xi. Recent advances in electrocatalytic nitrite reduction. **Chemical Communications**, v. 58, p. 2777-2787, 2022.