

## Eletro-redução de nitrato sobre platina a altos sobrepotenciais.

Adriano L. Santos(IC), Hamilton Varela(PQ)\*

\*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

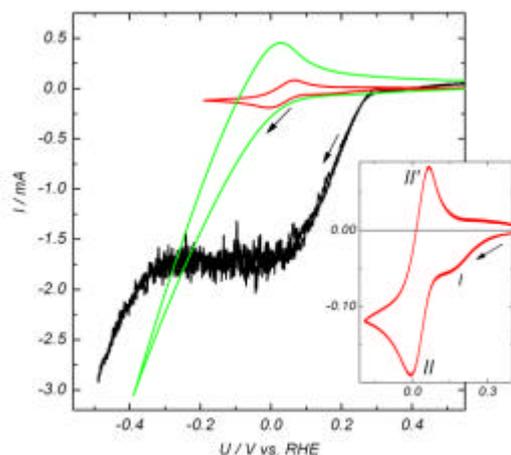
Palavras Chave: *redução de nitrato, mecanismo, eletrocatalise.*

### Introdução

Em termos fundamentais, a reação de eletro-redução catalítica de nitrato é considerada um dos protótipos mais importantes no estudo de problemas como seletividade em cinética eletrodica. Sob o ponto de vista prático ou aplicado, essa reação encontra relevância em problemas ambientais como, por exemplo, no processo de denitrificação de água potável, assim como na produção de alguns compostos importantes para a indústria química. A reação de eletro-redução de nitrato em meio ácido sobre platina policristalina é o objeto de estudo da presente contribuição.

### Resultados e Discussão

Perfis voltamétricos da redução eletrocatalítica de nitrato são dados na Figura 1 sob diferentes condições.



**Figura 1:** Perfis voltamétricos a  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$  de um eletrodo de platina em  $83 \text{ mM NaNO}_3 + 0,83 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  com (linha preta) e sem agitação (linha vermelha, e linha verde, numa faixa estendida de potencial).

O voltamograma dado em vermelho ilustra dois diferentes processos na eletro-redução de nitrato. A região de baixos sobrepotenciais correspondente ao pico assinalado como (I) é bastante estudada e reflete uma etapa irreversível e de ordem de reação positiva. Por outro lado, a região em altos sobrepotenciais é caracterizada pela presença do pico de redução (II) e de re-oxidação (II') dos produtos formados na varredura catódica. Nesse caso, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

observou-se ordem de reação negativa, i.e., a diminuição do pico (II) seguindo o aumento da concentração de nitrato, culminando com seu desaparecimento quando  $[\text{NO}_3^-] > 5 \text{ mM}$ . Análises cinéticas preliminares com baixas concentrações de nitrato indicam um processo quase-reversível segundo os critérios: (a) decréscimo da corrente de pico com  $v^{1/2}$ ; (b) Aumento de  $\Delta E_p (> 59/n \text{ mV})$  com  $v$ ; e (c) deslocamento do potencial de pico catódico para valores mais negativos com o aumento de  $v$ . Experimentos mais detalhados estão em andamento para elucidação mais conclusiva do mecanismo em questão.

Os dados mostrados nas linhas preta e verde foram obtidos através de transporte de massa facilitado pela formação de um vórtice gerado por agitador magnético/pulga simetricamente posicionado abaixo do eletrodo de trabalho. Correntes da ordem de dez vezes maiores foram obtidas e a região de redução de hidrogênio totalmente inibida numa grande faixa de potencial. As irregularidades observadas no *plateau* de corrente devem-se a imperfeições no transporte ou ainda, eventualmente, à formação de produtos gasosos na redução de nitrato.

### Conclusões

Motivados pelo interesse em investigar processos afastados do estado de equilíbrio termodinâmico, estudou-se nesse trabalho a reação de eletro-redução de nitrato sobre platina a altos sobrepotenciais. Basicamente duas regiões distintas foram observadas: (I) processo irreversível com ordem de reação positiva, e (II) processo quase-reversível com ordem de reação negativa com respeito à concentração de nitrato. Adicionalmente, experimentos com transporte de massa facilitado mostram que intermediários adsorvidos na região do pico (II) deslocam a região de hidrogênio numa faixa de potencial significativa.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio e bolsas concedidas, HV: 04/04528-0 e 05/52788-4, e ALS: 05/04024-5.