

Estudo da eletro-redução de nitrato em eletrodos de Pd/Cu suportados em carbono de alta área.

Janaína de Souza Garcia¹ (PG)*, Francisco Carlos Nart¹ (PQ) – janaina@iqsc.usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos – Av Trabalhador São-carlense, 400 - CP 780 - São Carlos, SP - BRASIL

Palavras Chave: eletro-redução, nitrato, paládio

Introdução

A.C.A. de Vooy et al, estudando a eletro-redução de nitrato, observaram uma relação entre a seletividade do metal em produzir N_2 a partir de NO e sua atividade em reduzir N_2O , sugerindo que o N_2 é formado pela redução de N_2O [1, 2]. Foi observado que somente houve formação de N_2O e N_2 quando NO estava presente na solução [1] e que a atividade do catalisador é inversamente proporcional à estabilidade da ligação NO -metal [3].

Em catalisadores de Pd com uma monocamada de Cu é possível observar a redução de NO a N_2O (Cu reduz rapidamente o nitrato a NO e libera este na solução e o Pd, que é o catalisador mais seletivo para a redução de NO e N_2O a N_2 , atua quando o NO é liberado na solução) [3].

Pensando em comprovar este mecanismo, decidimos estudar eletrodos de Pd e Cu suportados em carbono, usando eletrólitos contendo $HClO_4$.

Resultados e Discussão

Pelos estudos de voltametria cíclica, é possível observar um aumento na corrente catódica quando a solução de nitrato é adicionada ao sistema o que indica que a redução do nitrato ocorre. Quando a concentração de nitrato é aumentada, a corrente catódica aumenta ainda mais, indicando maior redução devido à maior concentração (Figura 1).

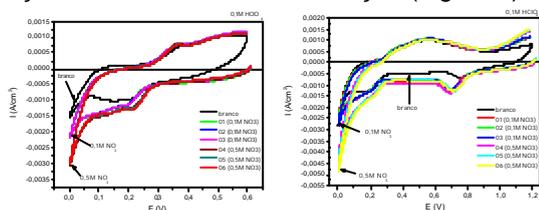


Figura 1. voltamogramas do eletrodo de Pd 75% e Cu 25%, em $HClO_4$ 0,1M com e sem nitrato (0,1M e 0,5M).

Quando o ciclo foi iniciado em 1,2V as correntes catódicas foram maiores (Figura 1). Provavelmente o eletrodo é limpo quando aplicamos potenciais mais altos, o que muda o perfil do eletrodo e a atividade do mesmo.

Após vários ciclos, variando o potencial entre 1,2V e 0, foi observada uma mudança no perfil do voltamograma, até atingir uma estabilidade. Esta tendência à estabilidade mostra o possível rearranjo

dos metais no eletrodo além da limpeza deste. Isso também pode ser observado quando analisamos os resultados dos estudos de DEMS (Figura 2).

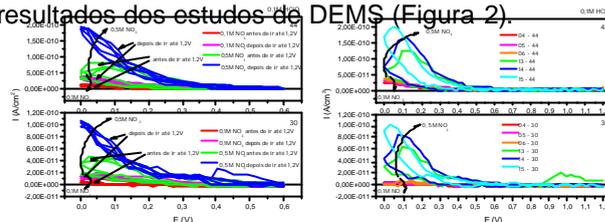


Figura 2. variação das massas 44 (N_2O) e 30 (NO) em função do potencial aplicado.

Notamos uma maior produção destas massas quando trabalhamos com concentração de 0,5M de nitrato, tanto quando variamos o potencial a partir de 0,6V quanto a partir de 1,2V.

Quando o eletrólito usado foi $HClO_4$ 1M a variação foi ainda maior na região da reação de hidrogênio, tanto na redução como na oxidação, indicando que houve um deslocamento do potencial da reação. Uma maior quantidade de hidrogênio pode ter penetrado na estrutura do eletrodo, mudando o perfil do voltamograma (Figura 4).

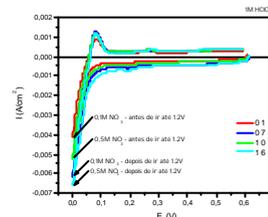


Figura 3. voltamogramas do eletrodo de Pd 75% e Cu 25%, em $HClO_4$ 1M com e sem nitrato (0,1M e 0,5M).

Na Figura 4 também é possível observar que depois de ter sido aplicado um potencial de 1,2V, as correntes catódicas são maiores possivelmente devido ao eletrodo estar mais limpo.

Conclusões

O catalisador de Pd e Cu reduz o nitrato a N_2O e NO , mas nas condições estudadas não forma N_2 .

Agradecimentos

Ao IQSC, à FAPESP e ao CNPq.

1 A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Journal of Catalysis* **202** (2001) 387.

- ² A.C.A. de Vooy, G.L. Beltramo, B. van Riet, J.A.R. van Veen, M.T.M. Koper, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1307.
- ³ G.E. Dima, A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003) 15.