

Redução eletrocatalítica de nitrato em baixas concentrações de próton.

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, eletrocatalise, mecanismo reacional.

Introdução

A reação de eletro-redução de nitrato apresenta importância tanto em modelos eletroquímicos, pois é um protótipo importante em seletividade eletródica, quanto em aplicações industriais e ainda na área de meio-ambiente (processo de desnitrificação de água potável). No presente trabalho são discutidos aspectos cinéticos dessa reação utilizando eletrodo de platina policristalina em condições em que o eletrólito de suporte, ácido sulfúrico, se encontra em concentrações baixas.

Resultados e Discussão

Inicialmente a caracterização cinética foi feita através de voltametrias cíclicas, nas quais foi possível notar a ocorrência de dois picos de redução com o eletrólito de suporte sendo ácido sulfúrico 1 mM: um pico na região de potenciais em torno de 120 mV (pico I), bastante conhecido e previamente caracterizado¹, o que não ocorre com o segundo pico observado em sobrepotenciais mais catódicos (pico II).

A seguir, variando a concentração de nitrato e mantendo-se constante a concentração de ácido sulfúrico, foram realizados experimentos cronoamperométricos quase-estacionários, nos quais tomou-se como medida de corrente quase-estacionária a corrente ocorrida duzentos segundos após o salto de potencial, partindo sempre de 500 mV. Os destinos destes saltos foram potenciais na região de potenciais dois picos de redução observados (como, por exemplo, os potenciais representados na Figura 1, em (a), $U = 0,16$ V, em (b), $U = 0,08$ V, para o pico I, e em (c) $U = -0,13$ V, para o pico II). Nesta figura é possível notar de que forma a corrente estacionária varia com a concentração de nitrato.

Na figura, nas três situações de potencial, em termos do logaritmo do módulo da corrente catódica em função da concentração de nitrato para os picos I e II, é possível inferir sobre a ordem de reação com relação a nitrato (n , onde, $\log(-I) = n \log([\text{NO}_3^-]) + k$). O primeiro pico apresenta ordem de reação positiva, pois a velocidade da reação (interpretada através da corrente catódica, I) aumenta com o aumento da concentração de nitrato, até o valor limite igual a 1 M,

a partir daí ocorre ordem de reação negativa (velocidade da reação diminui com o aumento da concentração). No segundo pico, ocorre ordem de reação negativa em toda a faixa de concentrações estudada.

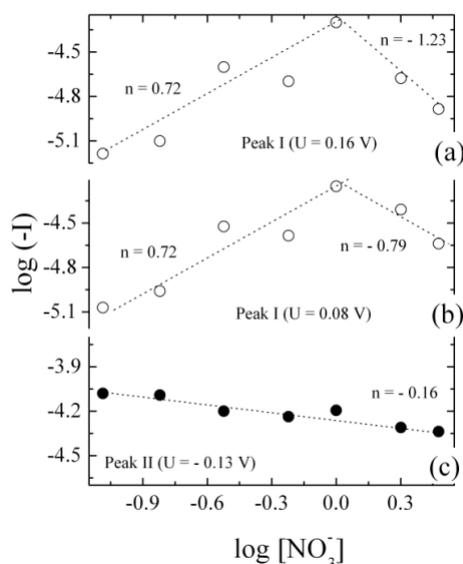


Figura 1. Estimativa da ordem de reação nos dois picos observados na eletro-redução de nitrato em solução 1 mM de ácido sulfúrico.

Os processos na região de potenciais em torno de -0,10 V, são fortemente dependentes da competição com prótons por sítios superficiais disponíveis, de forma que a partir de 10 mM, o aumento adicional da concentração de H_2SO_4 acarreta uma supressão completa do pico II.

Conclusões

Foram observados dois picos de redução de nitrato em baixas concentrações de ácido sulfúrico, i.e. $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 10$ mM. Para o pico I observa-se inversão de ordem de reação a partir do valor crítico de concentração de nitrato igual 1 M. Já para o pico mais catódico, ordem de reação negativa foi observada em toda a faixa de concentrações estudada. Ambos os processos são coniventes com o mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

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

¹ M. T. de Groot, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,
562, 81.