

Eletrorredução de nitrato em Pt(111) com multicamadas de Pd.

Janaína Souza-Garcia(PG)^{1*}, Camilo A. Angelucci (PQ)², Edson A. Ticianelli¹ (PQ), Juan M. Feliu³ (PQ)- janaina@iqsc.usp.br

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

²Universidade Federal de Sergipe – Avenida Vereador Olímpio Grande, s/n, Itabaiana – Sergipe - BRASIL

³Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante E-03080, ESPANHA

Palavras Chave: nitrato, platina, paládio, monocristal, multicamadas.

Introdução

Embora a Pt seja o catalisador mais estudado para a redução de nitrato, catalisadores contendo Pd apresentam maior seletividade para a formação de N_2 . Devido à limitação da absorção de hidrogênio pelos eletrodos monocristalinos de Pd, o estudo da eletrorredução de nitrato em estruturas ordenadas de Pd fica comprometido. Uma opção é trabalhar com depósitos de Pd em monocristais de Pt¹.

Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da reação de redução de nitrato em Pt(111) com multicamadas de Pd, em H_2SO_4 0,1M e $HClO_4$ 0,1M.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os voltamogramas de redução de nitrato em Pt(111) com multicamadas de Pd a $2mVs^{-1}$. Os perfis em $HClO_4$ (Figura 1a) e em H_2SO_4 (Figura 1b) são semelhantes, com bloqueio dos picos de adsorção de hidrogênio e ânions e um processo de redução na varredura catódica a partir de 0,3 V.

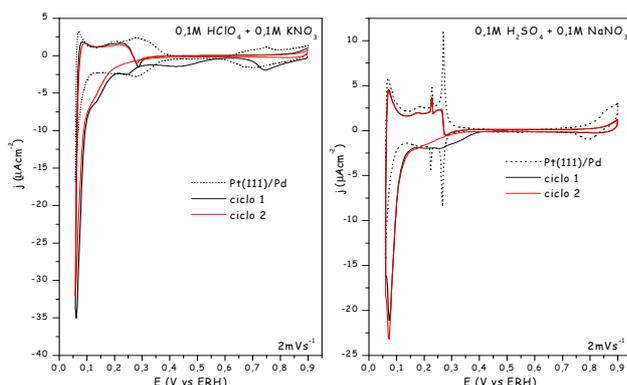


Figura 1: Redução de nitrato em Pt(111) com multicamadas de Pd. (a) $HClO_4$ 0,1M + KNO_3 0,1M e (b) H_2SO_4 0,1M + $NaNO_3$ 0,1M. Velocidade de varredura: $2mVs^{-1}$. Curva pontilhada: branco sem nitrato.

A partir dos resultados espectrométricos mostrados na Figura 2 é possível confirmar que a redução de nitrato em Pt(111) com multicamadas de Pd ocorre a partir de 0,3 V, quando a banda de consumo de nitrato, em 1370 cm^{-1} aparece.

Os picos que apareceram entre 1500 e 1750 cm^{-1} em H_2O (Figura 2a) estão também presentes em D_2O (Figura 2b), o que indica que são espécies não hydrogenadas, uma vez que estas

teriam seu número de onda deslocado com a substituição de H por D². Dentre os produtos esperados, NH_4^+ e NO são as espécies que apresentam vibração nessa região, mas por não ser uma espécie hydrogenada, conclui-se que existe a formação de NO . Com luz “s” não foi observada a presença de picos nesse mesmo número de onda, o que indica tratar-se de $NO_{(ads)}$.

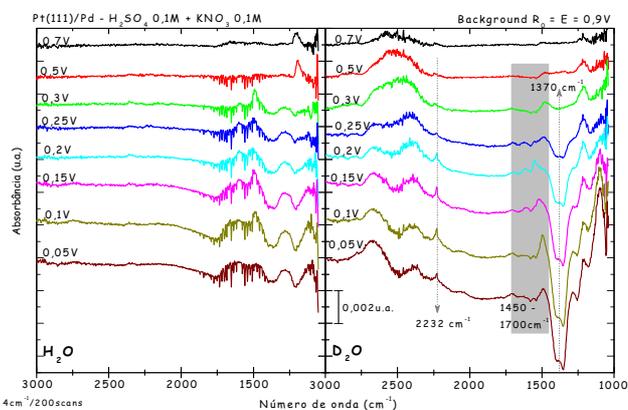


Figura 2: FTIR da redução de nitrato em Pt(111)/Pd em H_2SO_4 0,1M e KNO_3 0,1M. (a) H_2O e (b) D_2O . Referência 0,9V. Espectros compostos por 200 scans com resolução de 4cm^{-1} . Luz “p”.

Quando o solvente é D_2O , ocorre a formação de N_2O (pico em 2232 cm^{-1} Figura 2b). A formação deste não deveria ser influenciada pelo solvente, mas os resultados sugerem que a troca de H por D leva a uma mudança no mecanismo de reação, que favorece a formação de N_2O .

Conclusões

A redução de nitrato em Pt(111)/Pd leva a formação de $NO_{(ads)}$. Quando o solvente é D_2O ocorre possivelmente uma mudança no mecanismo de reação favorecendo a formação de N_2O .

Agradecimentos

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

¹ Souza-Garcia, J.; Ticianelli, E. A.; Climent, V.; Feliu, J. M. *Electrochimica Acta* **2009**. No prelo.

² Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* New York: John Wiley & Sons, **1986**.