Flavio Vargas Andrade

Redução de íons nitrato em eletrodos de Paládio suportados em carbono

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Nart

São Carlos
2006

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha namorada Iara pela compreensão, carinho e paciência, aos meus pais, Francisco e Ieda e a meus irmãos Tânia e Léo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Nart, pela paciência e oportunidade concedida para realizar o mestrado sob sua orientação.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela infraestrutura e respeito.

Aos professores Ernesto Rafael Gonzalez e Germano Tremiliosi.

Aos técnicos: Jonas, Janete, Bento e Valdecir.

Aos amigos de laboratório: Kleber, Gustavo, Jay, Janildo, Janaína Gomes, Marcela, Luciano (Birigui), Melina, Fábio, Glauco, Eduardo, Elki, Giuseppe, Márcia e Érika, Roberto, Júnior, Camilo, Demetrius e Fernando.

Aos amigos: Sebastião, Thiago, Pedro, Marcos, Rodrigo, Marcone, José e Anderson.

Ao CNP e FAPESP pelo apoio financeiro ao grupo de eletroquímica do IQSC-USP.

“...Cansado de deitar-se na luz do sol
De ficar em casa observando a chuva
Você é jovem e a vida é longa
Há tempo de viver o hoje
E depois, um dia você descobrirá
Que dez anos ficaram para trás
Ninguém te disse quando correr
Você perdeu o tiro de partida...”

Roger Waters, David Gilmour

RESUMO

A eletroredução de íons nitrato foi estudada em eletrodos de Paládio suportados em carbono, preparados através de ultra-som, com diferentes tamanhos de partículas. Para tanto, foi necessária a caracterização do catalisador de Pd/C através de DR-X, MET, EDX. Após a caracterização dos catalisadores, preparou-se os eletrodos através de pintura dos catalisadores em tecido de carbono que foram caracterizados por voltametria cíclica. Os estudos de redução de íon nitrato foram realizados utilizando a técnica de DEMS. Foi realizada a normalização dos eletrodos através da porcentagem de paládio obtidas em análise de EDX, o que possibilitou realizar comparações entre os eletrodos. Os estudos foram realizados alterando condições como a temperatura e a concentração de íon nitrato e verificou-se a formação de N_2O e NO . Durante os experimentos também foram observadas formações de produto $m/z = 33$ que no início eram atribuídos a hidroxilamina, mas resultados com compostos marcados isotopicamente mostraram que esta substância é atribuída a espécies não nitrogenadas. Os eletrodos de Paládio mostraram-se eficientes para a redução de íons nitrato, embora não seletivo para a formação de nitrogênio, destacando o eletrodo preparado com catalisador de menor tamanho de partícula. Deste modo espera-se maiores valores de corrente para a formação dos produtos monitorados pois para nanopartículas de menor tamanho há aumento significativo da área do catalisador.

ABSTRACT

The eletroredução of nitrate ions was studied on carbon supported Palladium electrodes, prepared by the ultrasound method, with different sizes of particles. The characterization of the Pd/C catalysts was carried out by DR-X, MET, EDX. After the characterization of the catalysts, the electrodes were prepared through the painting procedure in carbon cloth that had been characterized by cyclic voltammetry. The studies of ion reduction nitrate have been carried through the DEMS technique. The normalization of the electrodes was performed by the percentage of palladium determined by EDX analysis. The studies have been carried out modifying experimental conditions such as temperature and concentration of nitrate ions and verifying the formation of N_2O and NO . During the experiments, the product formation were detected by $m/z = 33$ that in the beginning it was attributed to hydroxylamine, but resulted with composites marked had isotopes shown that this substance is attributed the species without not nitrogenous. The electrodes with Palladium have revealed efficient for the reduction of nitrate ions, however do not selective for the nitrogen formation, detaching the electrode prepared with smaller particle size. In this way, it is expected larger values of current for the formation of the monitored products, because for smaller nanoparticles, there is a significant increase of the catalyst surface area.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Desenho esquemático similar ao sistema de ultra-som utilizado.....	8
Figura 02– Desenho esquemático do sistema DEMS utilizado.....	10
Figura 03: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos.....	12
Figura 04: Componentes da célula eletroquímica: (A) tampa; (B) corpo da célula(C) suporte metálico, fio de ouro e ao centro eletrodo de trabalho; (D) contra-eletrodo; (E) eletrodo de referência reversível ao hidrogênio; (F) borbulhador; (G) saturador.....	13
Figura 5: Difratoograma característico de Paládio em Carbono (Pd/C) contendo 20% em massa de Paládio. Velocidade de Varredura: 2 graus/minuto.....	14
Figura 6 : Difratoograma de Paládio em Carbono (20% de Paládio massa de Carbono), velocidade de varredura: 0.02 graus/minuto.....	15
Figura 07: Micrografias de MET do catalisador 01; Esquerda, campo claro, direita, campo escuro.....	17
Figura 08: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 01.....	18
Figura 09: Micrografias de MET do catalisador 02; (A) campo claro; (B) campo escuro; (C) Padrão de Difração.....	19
Figura10: Micrografias de MET do catalisador 02; (A) campo claro; (B) campo escuro; (C) Padrão de Difração.....	20
Figura 11: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 02.....	20
Figura 12: Micrografias de MET do catalisador 01; Esquerda, campo claro, direita, campo escuro.....	21
Figura 13: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 03.....	22
Figura 14: Voltamograma cíclico de Pd/C usando HClO_4 1mol.L ⁻¹ : velocidade de varredura: 10 mV.s ⁻¹	26
Figura 15: Voltamogramas cíclicos de massa mostrando a formação dos produtos através das intensidades de corrente: m/z = 44 ; m/z = 33; m/z = 30 ; m/z = 28 para $[\text{NO}_3^-]$ igual a 0.5 mol.L ⁻¹ e tamanho de partículas de 2,7 nm. As comparações foram feitas em relação ao produto majoritário m/z = 44. Quando m/z = 33 (x 20), ou outras massas, evidenciam que a intensidade de corrente é 20 vezes menor que àquela observada para m/z = 44.....	27

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

RESUMO

ABSTRACT

1.INTRODUÇÃO	1
1.1- Relevância do tema	1
1.2-Revisão da literatura	4
1.2.1-Redução e íons nitrato	4
2.PARTE EXPERIMENTAL	8
2.1-Reagentes e Soluções	8
2.2-Preparo do catalisador	8
2.3-Preparação do eletrodo	9
2.4- DEMS	10
2.5- Célula Eletroquímica	12
2.6- Caracterização dos Catalisadores	14
2.6.1- Difração de Raios-X	14
2.6.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	16
2.6.2.1- Catalisador 01 (DRX = 9,52nm)	17
2.6.2.2- Catalisador 02 (DRX = 13,53nm)	19
2.6.2.3- Catalisador 03 (DRX = 15,13 nm)	21
2.6.3- Análises de energia dispersiva de Raios-X (EDX)	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1- Caracterização eletroquímica	24
3.2- Experimentos de Redução de Íon Nitrato	26
3.3- Redução de Nitrato em eletrodos de Pd/C preparados com catalisador 01	27
3.3.1-Redução de Nitrato com a variação da concentração	28
3.3.2-Redução de Nitrato com a variação da temperatura	30
3.4- Redução de Nitrato em eletrodos de Pd/C preparados com catalisador 02	32
3.4.1-Redução de Nitrato com a variação da concentração.	32
3.4.2-Redução de Nitrato com a variação da temperatura	34

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância do tema

A eletro-redução de íons nitrato é estudada há bastante tempo. Estes estudos se iniciaram no começo da década de 70 e estavam relacionados com a utilização de fontes abundantes e de baixo custo para produzir matérias primas derivadas de produtos nitrogenados.

Como exemplos pode-se mencionar a hidroxilamina (NH_2OH), que é um intermediário na produção de Nylon; nitrato de hidroxilamônio (NH_3OHNO_3), usado como propelente líquido e a amônia (NH_3)¹, que é uma das principais fontes de nitrogênio em fertilizantes. Por outro lado, a redução de nitrato também encontrava interesse na questão de eliminação de nitratos em efluentes de usinas nucleares (nitrato de urânio utilizado como precursor do combustível).

Mais recentemente, a preocupação com a contaminação ambiental tem suscitado renovado interesse nesta reação, uma vez que o uso intensivo de adubos inorgânicos tem aumentado o índice de contaminação de águas superficiais por lixiviação de dos compostos nitrogenados que geram nitratos. O nitrato no organismo humano pode ser convertido a nitrito por ação bacteriana em recém nascidos (até 3 meses de idade) e o nitrito é tóxico porque se liga fortemente à hemoglobina, dificultando o transporte de oxigênio.

Em adultos o nitrato é convertido, no sistema intestinal, a nitrosaminas que são substâncias carcinogênicas. O índice de nitrato em águas superficiais para uso humano é regulado e a quantidade permitida depende de cada país. Na Europa o índice permitido é de 50 mg L^{-1} . No Brasil a Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) fixou em 10 mg L^{-1} em águas para uso público e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ em nitrogênio ($\approx 5 \text{ mg L}^{-1}$ em nitrato) e 0.08 mg L^{-1}

de nitrogênio amoniacal (0.09 mg L^{-1} em amônio) (Resolução CNNPA no. 12 de 1998). Em geral em área de intensa atividade agrícola na Europa este índice pode chegar a 200 mg L^{-1} . Portanto, os usos de mananciais próximos a estas regiões necessitarão, de forma crescente, promover processos de desnitrificação durante o tratamento de água para uso humano.

Os processos de desnitrificação mais comumente utilizados constituem uma tecnologia em desenvolvimento. Basicamente dois processos são mais comumente utilizados, a desnitrificação por ação de bactérias e o a desnitrificação catalítica em fase líquida.

A desnitrificação microbiológica em geral apresenta boa eficiência e boa seletividade, gerando apenas pequenas quantidades de sub-produtos como nitrogênio amoniacal. No entanto, o uso de bactérias pode causar infecção da água, difícil de ser completamente eliminada e este tipo de processo não tem sido recomendado para tratamento de águas para consumo humano.

A remoção catalítica de nitrato é feita em um reator de fase líquida utilizando um catalisador de paládio cobre sob pressão de 7 bar em temperaturas que variam de 278 K a 298 K sob fluxo de hidrogênio. Uma vez que estes processos exigem condições muito específicas de funcionamento, a redução eletroquímica de nitrato pode apresentar como vantagem o fato do maior controle do processo, pois alterando variáveis como eletrodo, pH, potencial e eletrólito suporte, pode-se selecionar os produtos da reação².

No trabalho atual, realizou-se um estudo de propriedades eletrocatalíticas de nanopartículas de Paládio suportadas em carbono em uma variedade de concentrações e de temperaturas das soluções de nitrato.

Pode-se investigar diferentes eletrocatalisadores com variedades no tamanho de partícula, e fazer um exame das vantagens das propriedades catalíticas incomuns das nanopartículas, um fenômeno documentado bem em estudos em ultra-alto vácuo³ e explorado mais recentemente na relação de sólido/líquido⁴. Espera-se que para alguma escala do

tamanho de partícula o paládio retenha sua seletividade raramente elevada para a formação do N_2 ⁵ ao ganhar a habilidade de realizar a redução inicial do nitrato ao nitrito.

Através de técnicas de DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectrometry), Difração de Raios-X, EDX (Energia Dispersiva de Raios-X), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), é possível conhecer, respectivamente, os produtos voláteis obtidos na reação de redução de íon nitrato, a média de tamanho de cristalitos, a composição do material em estudo, a morfologia da superfície do catalisador e a distribuição das partículas sobre o catalisador.

Encontrar um catalisador monometálico que apresentasse um contrapeso melhor de atividade/seletividade a os catalisadores bimetálicos atuais, seria uma tática nova e surpreendente para a redução de nitrato em soluções aquosas. Encontrou-se que as nanopartículas de paládio suportadas em carbono são catalisadores eficazes para a redução NO_3^- , rendendo o NO e o N_2O .

Uma concentração mais elevada do nitrato e uma mais alta temperatura conduzem ao rendimento maior do produto, como esperado das considerações cinéticas. Rendimentos mais elevados do produto da redução para tamanhos de partículas menores concordam com o que se esperaria dos argumentos da área de superfície. Isto indica que a estrutura eletrônica e/ou geométrica das partículas feitas sob medida menores otimiza a redução NO_3^- .

1.2 - Revisão da Literatura

1.2.1 - Eletro-redução de íons Nitrato

A cinética da redução de íons nitrato em eletrodos de platina monocristalina foi objeto de vários estudos^{6,7,8,9,10}. Schmid e colaboradores^{6,7,8,9} foram os primeiros a propor um mecanismo para a redução do ácido nítrico na presença de ácido nitroso sobre platina. Eles verificaram, por meio de experimentos potencioestáticos, que na presença de ácido nitroso a redução do ácido nítrico procedeu facilmente em decorrência de uma reação autocatalítica do ácido nítrico com o NO formado pela redução do ácido nitroso.

O mecanismo é válido somente para meios fortemente ácidos⁹. A partir de experimentos espectroscópicos¹¹, verificou-se que o ácido nitroso num meio fortemente ácido e livre de ácido nítrico estava praticamente todo na forma de NO^+ . Baseado nesse pressuposto, um novo mecanismo foi proposto¹⁰, também utilizando experimentos de saltos potencioestáticos. Esse mecanismo foi obtido por meios indiretos (eletroquímicos) não havendo, portanto a determinação inequívoca dessas espécies.

Van der Plas e Barendrecht¹² sugeriram que o processo de redução do ácido nítrico ocorreria através de um processo de adsorção não dissociativa do ácido nítrico, sofrendo redução pela ação do hidrogênio co-adsorvido sobre a superfície do eletrocatalisador de platina, e verificando ainda a inibição da redução na região de intensa adsorção de H. Em meio alcalino¹³ também se observou a inibição da redução do nitrato na região de adsorção de H, reforçando a idéia de que a reação inicia-se por um processo de adsorção.

Em eletrodos de ródio, verificou-se¹⁴ que a eletro-redução do nitrato ocorreu através de um processo de transferência de carga única envolvendo uma espécie adsorvida, sendo esta a etapa determinante do processo. A natureza do adsorbato não foi determinada, mas foi

sugerido que possivelmente o ânion $[\text{NO}_3^-]_{\text{ads}}$ não dissociado pudesse ser o intermediário adsorvido.

Outros estudos utilizando metais de transição na eletrólise do íon nitrato em meio alcalino mostram que dependendo do metal, diferentes produtos podem ser obtidos. Eletrodos de, Zn e Cd¹⁵ e Ni¹⁶ levam a formação de N_2 e NH_3 , enquanto que em eletrodos de Ag ocorre formação de NO_2^- , mostrando que a redução do nitrato é uma reação fortemente dependente do material do eletrodo.

A dependência do material do eletrodo pode também ser verificada quando se utilizam ad-átomos sobre superfícies. Cátions metálicos, em regime de subtensão (upd) para catalisar a redução do íon nitrato, podem tanto promover como inibir a reação, dependendo do cátion utilizado. Por exemplo, Pb¹⁷ promoveu a redução do nitrato no caso do Au policristalino em meio básico e não provocou reação em meio ácido; Cd promoveu a reação do íon nitrato sobre Pt policristalina¹⁸; Ni promoveu a reação sobre Pt¹⁸; Co promoveu a reação sobre Pt¹⁸; Ge promoveu a reação sobre Pt¹⁵, Pd¹⁷ e Pt + Pd¹⁷.

A extensão dos estudos da eletro-redução para superfícies monocristalinas mostrou a dependência da reatividade com a face cristalográfica. Um estudo realizado para a redução do nitrato em meio ácido nas três faces da prata monocristalina e a influência do Tl e Pb nesse processo¹⁹, encontrou-se que, na ausência desses cátions, a reação ocorreu mais facilmente na sequência $\text{Ag (100)} > \text{Ag (111)} > \text{Ag (110)}$, produzindo íon nitrito.

Na presença de ad-átomos de Pb e Tl, a reação foi fortemente inibida. Este e vários outros trabalhos como por exemplo o que empregaram eletrodos monocristalinos²⁰ indicaram a dependência da reatividade e da composição dos intermediários com a face cristalográfica do metal.

A redução catalítica mais eficaz do nitrato foi observada nos catalisadores bimetálicos suportados, compostos geralmente de um metal precioso ativado por um segundo metal do

grupo 11, 12, 13, ou 14^{21,22}. Pd/Cu era o primeiro bimetálico cuja eficácia para a redução do nitrato foi provada⁴. Utilizando catalisadores bimetálicos de Pd/Cu, tem-se encontrado recentemente que Pd/Sn e Pd/In têm a atividade superior e a estabilidade em longo prazo²³.

Os estudos eletrocatalíticos correspondentes confirmam a eficácia relativa dos bimetálicos. Sn/Pt mostrou a atividade elevada para a redução NO_3^- a NH_3 . Os elétrodos depositados de Sn/Pd/Au reduzem o NO_3^- a N_2O e/ou a N_2 ²⁴. Encontrou-se subsequente que os elétrodos de Pd/Sn/Au têm uma atividade comparável aos elétrodos Sn/Pt e de Paládio e uma seletividade para uma produção do N_2 de 37%, comparável aos melhores elétrodos Pd/Cu²⁵.

Em estudos químicos e eletroquímicos de catalisadores bimetálicos do grupo 10, o metal do grupo 11, 12, 13 ou 14 deve catalisar a primeira etapa da redução do NO_3^- a NO_2^- . Após esta etapa inicial da ativação, o metal da transição pode catalisar eficientemente as reduções subsequentes^{22,26,27}. Uma desvantagem destes sistemas bimetálicos é o fato que a adição do promotor, quando necessária para a etapa inicial da ativação, tende a conduzir a uma seletividade mais baixa para a formação de N_2 ²⁷.

Além das explorações de sistemas bimetálicos, há estudos de eletrocatalisadores que focalizam sistemas monometálicos. Por exemplo, um estudo nos diferentes elétrodos de Cu, Ag, Au e de metais de transição (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) revela que a maioria de metais da transição reduz nitratos a NH_3 e hidroxilamina quando o Cu catalisa ligações da redução do nitrato primeiramente a NO ²⁸.

Estudos adicionais indicam que a Pt pode produzir na maior parte NH_3 entre 0.4 e 0.1 V e formar também quantidades pequenas de N_2 e N_2O . Em 0.9 - 0.5 V ocorre também redução do nitrato pela platina e há produção de grandes quantidades de NO através de um mecanismo autocatalítico. A produção do NO e de N_2O na Pt e no Rh foi observada somente

durante a varredura catódica, pode-se ver durante as varreduras anódica e catódica para a redução NO_3 nos elétrodos da liga de Pt/Rh².

Eletrodepósitos de Rh em substratos de titânio podem ser eletroquimicamente ativados para produzir a redução direta do nitrato a N_2 ²⁹. Apesar do corpo extensivo do trabalho que avalia catalisadores possíveis da redução do nitrato, ainda há muito que fazer. No exemplo do catalisador de Pd/Cu, há liberação elevada de intermediários indesejáveis como NO_2 e NO conseqüentemente, a formação relativamente baixa do N_2 ²². Os catalisadores de Pd/Sn e de Pd/In ligeiramente melhor neste respeito, exibem demasiada seletividade N_2 e a produção elevada de NH_3 ³⁰.

A investigação de diferentes eletrocatalisadores de paládio suportados em carbono para a redução de íons nitrato, é uma forma de abordagem nova em que a o efeito da variação de tamanho de partículas ocasiona alterações nas quantidades de produtos e assim é possível verificar as vantagens de utilizar este tipo de material.

É desejável que para algum tamanho de partícula, o paládio seja seletivo para a redução inicial de íon nitrato a nitrito.

2 - PARTE EXPERIMENTAL:

2.1 – Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água do sistema Millipore-Milli-Q e os reagentes utilizados foram: Cloreto de Paládio (Alfa Aesar, 99.98%); Carbono (240 m²/g Vulcan, XC - 72, Cabot); Náfion[®] (sol. a 5,5% em isopropanol, Aldrich); Ácido Perclórico (Alfa Aesar, 70% HClO₄, pureza de 99.9985%); NaNO₃ (Mallinckrodt, 100%); K¹⁵NO₃ (Aldrich, 98% ¹⁵N); DClO₄ (Aldrich, 98%) e D₂O (Cambridge Isotope Laboratories, Inc, 99.8%).

Os gases utilizados foram: Gás Hidrogênio (AGA, 99.999%) e Argônio (AGA, 99.999%).

2.2 – Preparo do catalisador

Os catalisadores foram preparados por redução direta com gás hidrogênio de uma solução de PdCl₂ e uma quantidade conhecida de carbono. A fim de se obter um ancoramento efetivo do metal paládio em carbono (Pd/C), utilizou-se ultra-som de sonda. O equipamento utilizado (Unique, Disruptor) consiste em um ultra-som de sonda como esquematizado na figura abaixo:

Figura 01: Desenho esquemático similar ao sistema de ultra-som utilizado³¹

Durante o experimento, a temperatura foi controlada através de um banho termostático da marca Haake modelo K 20. Gás hidrogênio é borbulhado na solução. O uso deste tipo de equipamento é muito apropriado para as sínteses dos catalisadores dispersos uma vez que é possível obter um pó fino aumentando assim a área superficial.

O catalisador foi preparado da seguinte maneira: Todos os catalisadores foram preparados com a mesma carga metálica (20 % de Paládio em Carbono). Preparou-se uma solução de PdCl_2 , que em seguida foi deixada em repouso por duas horas a fim de permitir maior solubilidade do sal em água. Pesou-se uma quantidade conhecida de Carbono a qual foi transferida para a célula de vidro do equipamento de ultra-som e em seguida adicionou-se paulatinamente a solução de PdCl_2 a célula de vidro. Em seguida, adicionou-se água para completar o volume e esta foi fechada.

O ultra-som foi ligado, tomando o cuidado de abrir simultaneamente o fluxo de gás hidrogênio a fim de reduzir os íons Pd^{2+} . O tempo de síntese foi de 36 minutos. Vale lembrar que o ultra-som utilizado possui 150 W de potência e esta pode ser controlada de 20% a 95% da potência total do aparelho. Após este período, a solução foi filtrada e seca em estufa a 55^o C por 20 minutos. Em seguida, o catalisador foi submetido à análise de difração de raios-X para estimativa de média de tamanho de cristalito como será mostrado adiante.

2.3 – Preparação do Eletrodo

O eletrodo foi preparado através do método de “pintura” que consiste em depositar o catalisador sobre o tecido de carbono. Para tanto, foi necessário pesar 2.3 mg de do catalisador (Pd/C) em um pequeno tudo de ensaio e adicionar 21 μL de náfion[®] (sol. a 5,5% em isopropanol) mais uma pequena quantidade de álcool isopropílico que em seguida foi submetido a um sistema ultra-sônico de banho por 10 minutos. O náfion[®] permite o contato

iônico entre as partículas metálicas e são necessários aproximadamente 35 % de náfon[®] na massa total do catalisador³². O uso do ultra-som tem como finalidade deixar mais homogêneo o catalisador em náfon[®]. Deixou-se evaporar o excesso de isopropanol e em seguida adicionou novamente álcool isopropílico para realização da pintura sobre o tecido de carbono. O eletrodo, após a pintura foi posto em estufa por 1 hora a 80⁰ C e após o resfriamento, foi pesado para um eventual controle de massa.

2.4 – DEMS

A técnica “Differential Electrochemical Mass Spectrometry” (DEMS) possibilita a elucidação de processos de oxidação ou redução ao ter acesso aos produtos gasosos ou voláteis da reação e estimativa de compostos intermediários. A conexão entre a célula eletroquímica e o alto vácuo, necessário às medidas de espectroscopia de massa tradicionais, se faz através de uma membrana de teflon que é utilizada como interface entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massas. O desenho esquemático do sistema é detalhado na figura abaixo:

Figura 02– Desenho esquemático do sistema DEMS utilizado³³

A célula eletroquímica, a qual será mostrada posteriormente, é acoplada a entrada **(a)** do sistema de câmaras. Vale ressaltar que nesta célula eletroquímica a membrana porosa de PTFE (politetrafluoretileno) já está inserida na parte interior da célula. As substâncias na interface se difundem para a pré-câmara **(b)** a qual está sob pressão de 10^{-3} torr. Esta pressão é mantida por uma bomba turbomolecular **(e)** que está acoplada a uma bomba mecânica (não consta na figura). Nesta câmara, a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas, principalmente moléculas de água, são eliminadas e uma porção mais restrita entra para a segunda câmara **(c)** onde está o analisador de massas quadrupolar do espectrômetro de massas (MKS instruments) e os componentes estão destacados na parte superior da figura 02. Uma segunda bomba turbomolecular **(f)** evacua esta câmara e a pressão pode ser controlada variando a abertura da válvula presente entre as câmaras **(b)** e **(c)**. Esta válvula possibilita um controle sobre a pressão da câmara **(c)**.

O analisador de massas consiste em uma fonte de íons de 70 eV aproximadamente, um filtro de massa quadrupolar e um detector do tipo “Faraday Cup”. A função do “faraday cup” é converter a mudança de carga proveniente do íon que colide com o detector em corrente. Os sinais obtidos são processados pela unidade eletrônica **(d)** que está conectada a um computador **(h)** onde são processados. As correntes são registradas em função do tempo e posteriormente convertidas em função do potencial gerando voltamogramas cíclicos de massas (VCM).

Um número considerável de íons de diferentes m/z pode ser detectado durante o experimento possibilitando estudar vários possíveis produtos. Dependendo do tipo de detector usado e de alguns parâmetros operacionais, o espectrômetro de massas pode demorar algum tempo para mudar de um sinal de massa para outro.

2.5 – Célula Eletroquímica

Para o uso de catalisadores metálicos dispersos em carbono, foi necessário utilizar uma célula com desenho especial a qual permitiu obtenção de bons resultados durante as medidas eletroquímicas. O fato do eletrodo de trabalho ser disperso, acarreta em alguns problemas como a falta de desoxigenação do eletrodo e a resistência ôhmica. Estes problemas foram minimizados com a introdução de um borbulhador muito próximo a superfície do eletrodo de trabalho o que permite eficiente desoxigenação do eletrodo e o uso de um anel de ouro que faz o contato através de um fio de mesmo material que permite conectar externamente o eletrodo de trabalho ao potenciostato (SOLARTRON, Modelo 1285).

O contra-eletrodo é feito de platina platinizada formando um semicírculo próximo à superfície do eletrodo de trabalho e ao eletrodo de referência reversível ao hidrogênio. A figura 03 mostra a célula completamente montada.

Figura 03: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos

Na figura anterior, observa-se que a célula é “encamisada” o que permite controle de temperatura durante os experimentos. Há uma válvula que controla a entrada de gás na célula e permite borbulhar gás na solução (próximo ao eletrodo de trabalho) e portanto mantém a temperatura constante ou passar o gás sobre a solução. Na figura abaixo, os componentes são exibidos:

Figura 04: Componentes da célula eletroquímica: (A) tampa; (B) corpo da célula (C) suporte metálico, fio de ouro e ao centro eletrodo de trabalho; (D) contra-eletrodo; (E) eletrodo de referência reversível ao hidrogênio; (F) borbulhador; (G) saturador.

A membrana de teflon (hidrofóbica) é cortada no mesmo tamanho do eletrodo de trabalho e serve de interface entre o eletrodo e o espectrômetro de massas. Para evitar falta de contato elétrico entre o eletrodo de trabalho e o anel de ouro e o mau contato entre o eletrodo de trabalho e a membrana de teflon, é necessário pressionar o eletrodo de trabalho através do suporte metálico. Com este procedimento, evita-se vazamentos durante os experimentos.

O eletrodo de referência reversível ao hidrogênio é preparado no momento do experimento e consiste em uma bolha de hidrogênio gerada no momento da eletrólise do eletrólito a ser empregado em uma junta *macho*. Posteriormente, acopla-se a junta *macho* a

junta *fêmea* previamente prendida com eletrólito suporte. Em seguida o eletrodo de referência reversível ao hidrogênio é inserido na célula de DEMS.

2.6 – Caracterização dos catalisadores:

2.6.1 – Difração de Raios-X

Todos os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X . Para tanto, utilizou-se um difratômetro universal de raios-X (Rigaku, modelo RU200B). A figura abaixo exibe o difratograma de paládio suportado em carbono:

Figura 5: Difratograma característico de Paládio em Carbono (Pd/C) contendo 20% em massa de Paládio. Velocidade de Varredura: 2 graus/minuto

Os picos mais intensos são referentes a os planos característicos numa estrutura cúbica de face centrada (fcc) e o pico (002) é referente à face do carbono suporte³⁴. No entanto para a determinação de tamanho de cristalito é necessário utilizar varredura em baixa velocidade e selecionar o pico (220) situado em $2\theta = 68.36^\circ$ em radianos onde não há contribuição de outras faces cristalinas. Na figura 6 o difratograma é exibido com num intervalo de 60 a 80 deg. e baixa velocidade de varredura.

Figura 6 : Difratoograma de Paládio em Carbono (20% de Paládio massa de Carbono), velocidade de varredura: 0.02 graus/minuto.

Utilizando a equação de Scherrer é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos. A equação está representada na abaixo:

$$t = 0.9\lambda / B\cos\theta_B$$

onde **t** é o tamanho de cristalito; λ é o comprimento de onda da radiação de Cobre e equivale a 1.5406Å; **B** é a largura da meia altura do pico (rad.); **0.9** constante de proporcionalidade que depende das formas dos cristalitos, assumida como esférica.

A área específica dos catalisadores foi calculada através da equação (assumindo morfologia esférica)³⁵.

$$S = 6.10^4 / \rho.d \quad \text{onde}$$

S é a área específica, ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ Pd); **d** é o tamanho do cristalito, ρ é a densidade do Paládio ($\rho = 12.023\text{g}.\text{cm}^{-3}$).

A tabela abaixo mostra os tamanhos de cristalitos obtidos por DR-X e suas respectivas áreas geométricas:

Tabela 01: Comparações entre tamanhos de cristalitos e áreas geométricas

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	Área Geométrica (m².g⁻¹)
01	9.52	52.42
02	13.53	36.88
03	15.13	32.98

2.6.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia da superfície dos catalisadores de Pd suportados em carbono e o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partículas podem ser obtidos através de microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica consiste basicamente de um feixe de elétrons que incide sobre lentes e posteriormente é focalizado sobre o material em estudo. Como o feixe atravessa o material e coleta seus elétrons, então através de outras lentes é possível projetar uma imagem da superfície de estudo em uma tela fluorescente.

Os experimentos de MET foram realizados em um microscópio da marca Philips modelo CM120 de 120 KV. As amostras foram preparadas através de uma pequena massa do catalisador a qual foi solubilizada em etanol e posteriormente gotejada sobre a grade de Cu (3 mm de diâmetro e 300 mesh) recoberta por grafite. Para a determinação do tamanho de partículas as imagens foram obtidas em diferentes regiões das amostras.

Com a finalidade de verificar a distribuição de partículas sobre a superfície do catalisador, foram realizadas análises de MET. As imagens foram obtidas em campo claro e

campo escuro. Os valores obtidos para tamanho de partícula foram comparados com a difração de raios-X. A seguir os resultados são analisados:

2.6.2.1 - Catalisador 01 (DRX = 9,52 nm)

Para este catalisador as medidas de MET mostram-se bem distantes daquelas obtidas por difração de raios-X. Abaixo temos a imagem obtida por MET:

Figura 07: Micrografias de MET do catalisador 01; Esquerda, campo claro, direita, campo escuro.

As figuras de campo escuro que são mostradas na figura 07 foram obtidas usando reflexões dos primeiros e segundos anéis de difração que correspondem ambos as (111) e (200) reflexões de paládio (JCPDS 46-1043). As partículas observadas nas imagens de campo escuro estavam distribuídas de maneira bem uniforme.

Isto é confirmado quando é feita a contagem de partículas e posterior comparações com outras partículas.

Na figura abaixo, um histograma de distribuição de partículas é plotado :

Figura 08: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 01.

Na figura 08 percebe-se claramente que partículas na ordem de 2,7 nm são majoritárias com uma ampla faixa percentual. Estes valores, porém, divergem fortemente daqueles apresentados por difração de raios-X. Isto pode ser justificado devido à pequena região abrangida nas análises de MET.

Esta nova configuração de tamanho leva também a uma mudança elevada na área específica do eletrodo, uma vez que segundo a equação exibida na página 16, $S = 6.104 / \rho.d$ onde d é o tamanho do cristalito, há um aumento expressivo da área levando em consideração este tamanho de partícula observado em MET.

2.6.2.2- Catalisador 02 (DRX = 13,53 nm)

As imagens de MET exibidas na figura 09 para o catalisador 02 são exibidas abaixo e demonstram claramente uma distribuição heterogênea de tamanhos de partículas.

Figura 09: Micrografias de MET do catalisador 02; (A) campo claro; (B) campo escuro; (C) Padrão de Difração.

Na figura 09, a imagem de campo escuro exibe que há poucos cristalitos de Pd sendo, portanto, necessário captar uma nova imagem para que as contagens de cristalitos fossem feitas com um grande número de cristalitos. A imagem de campo escuro (A) mostra a nanoestrutura do material e a imagem (C) exibe o padrão de difração para o paládio de face cúbica.

A figura 10 mostra a mais uma imagem do catalisador 02 . As imagens foram feitas em uma região distinta àquela da figura 09.

Figura10: Micrografias de MET do catalisador 02; (A) campo claro; (B) campo escuro; (C) Padrão de Difração.

A figura 10 exibe partículas de diferentes tamanhos e alguns aglomerados. O histograma que será exibido na figura 11 mostra a distribuição das partículas para o catalisador 02.

Figura 11: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 02.

A figura 11 mostra que a composição do material é muito heterogênea e sendo predominante cristaltos de paládio na ordem de 9,5 nm (32,5 %). Este valor mais uma vez diverge daqueles obtidos por difração de raios-X os quais foram de 13,53 nm. Porém, é importante ressaltar que, diferente do caso anterior (catalisador 01 em que os tamanhos de cristaltos são da ordem de 2,9 nm (82,2 %) e há apenas 3 % de cristaltos com tamanhos na ordem de 8,5 nm próximos portanto de 9,3 nm) há uma percentagem razoável de catalisador na ordem de 14,3 nm (22,2 %), próximos portanto aos valores obtidos por difração de raios-X.

2.6.2.3 - Catalisador 03 (DRX = 15,13 nm)

As imagens de MET para este catalisador são exibidas na figura12:

Figura 12: Micrografias de MET do catalisador 01; Esquerda, campo claro, direita, campo escuro.

Na figura acima há vários aglomerados e algumas partículas que passam sobrepostas o que dificulta a contagem de partículas. O histograma que será apresentado na figura 13 mostra de que maneira está feita a distribuição de partículas no catalisador.

Figura 13: Histograma de distribuição de partículas para o catalisador 03.

A figura 26 exhibe a distribuição de partículas de paládio e é possível notar que para este caso também há uma grande diferença entre os valores apresentados em MET e difração de raios-X. O tamanho de partícula predominante é de 7,14 nm (46,4 %). Mais uma vez isto pode ser justificado devido à pequena área de onde a imagem foi feita. Neste caso os valores que corresponderiam ao tamanho mais próximo em relação ao obtido em difração de raios-X representam somente 3,6%.

2.6.3 - Análises de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) é uma técnica que permite identificar e conhecer a composição do material em estudo. Para tanto a espécie em questão é bombardeada por um feixe de raios-X. Os elétrons então colidem com os átomos da própria espécie e ocasiona retirada desde elétron mais interno deixando uma espécie de vacância que é ocupada por um elétron exterior de elevada energia. No entanto para haver esta ocupação é necessário que o elétron perda energia e isto ocorre na forma de emissão de raios-X. Esta quantidade de energia depende do elemento e assim, medindo as quantidades de energias emitidas dos raios-X que estão sendo liberadas, é possível conhecer a identidade do átomo em questão e o espectro obtido de EDX é exibido para cada nível de energia e é característico para cada átomo.

As análises foram feitas em um equipamento da empresa Oxford, modelo WDX-400, com quatro cristais alinhados, o qual é possível detectar o carbono.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo os objetivos deste trabalho, os experimentos realizados tiveram como meta verificar a influência de tamanho de partículas assim como a influência da concentração e temperatura na reação de redução de íons nitrato em eletrodos dispersos de paládio em carbono. A seguir serão exibidas as etapas que foram primordiais para a execução e interpretação deste trabalho.

3.1 - Caracterização Eletroquímica

Todos os catalisadores foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram registrados a partir de soluções de ácido perclórico 1 mol.L⁻¹ (HClO₄). A necessidade utilização de HClO₄ ao invés de H₂SO₄ reside no fato de haver competição entre íons nitrato e sulfato além do pH influenciar fortemente a reação²⁷.

Um grande problema encontrado durante a realização dos experimentos foi à determinação da área ativa do catalisador. Este problema surgiu quando se tentou calibrar o equipamento³⁶. Este procedimento consiste em obter perfil voltamétrico do eletrodo e em seguida borbulhar monóxido de carbono sobre o eletrodo polarizado em 0.2 V (vs. ERH) durante 20 minutos e depois borbulhar mais 20 minutos argônio e depois realizar varredura anódica. Através das cargas faradáicas e iônicas (obtidas no DEMS) é possível obter a constante de calibração do equipamento e conseqüentemente determinar a área do eletrodo.

Durante os experimentos, ao realizar o borbulhamento de monóxido de carbono e posteriormente obter o perfil voltamétrico para determinação da constante de calibração do equipamento através das cargas envolvidas, o eletrodo apresentou perfil totalmente distinto

àquele obtido somente com eletrólito suporte e mostrava claramente que havia monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície, além de intensos sinais de massa $m/z = 44$, observados no DEMS, indicando a presença de CO sendo oxidado a CO_2 . Mesmo em potenciais superiores a 1.05 V (vs. ERH) os sinais de massa continuavam presentes o que impossibilitou o uso do eletrodo.

Em outros experimentos, ciclou-se o eletrodo somente em eletrólito suporte para verificar em que potencial ocorre a oxidação do substrato de carbono pois era necessário saber se os potenciais aplicados influenciariam e conseqüentemente mostrariam falsos resultados. Os sinais de massa eram acompanhados para a formação de $m/z = 44$ que corresponde à formação CO_2 . Verificou-se que o potencial para a oxidação do carbono suporte é de 1.05 V (vs. ERH). Desta forma tornou-se impossível determinar a constante de calibração do equipamento e conseqüentemente determinar a área ativa do eletrodo utilizando esta técnica.

Em vários trabalhos da literatura, como por exemplo³⁷, há métodos para a determinação da área ativa em eletrodos de paládio. Porém, estes métodos geralmente são aplicados somente em eletrodepósitos e monocristais. Através da área de óxido é possível determinar a área do eletrodo e seria muito conveniente neste trabalho se não fosse pelo fato de exigir elevados potenciais o que inviabiliza a determinação de área em eletrodos dispersos.

Os voltamogramas foram obtidos na faixa de potencial que varia de 0 a 1 volt (vs. ERH) e durante os experimentos usou-se esta mesma faixa de potencial. Evitou-se utilizar potenciais negativos devido a possíveis problemas com a adsorção de hidrogênio. Vale mencionar que para todos os eletrodos foram obtidos perfis muito próximos em eletrólito suporte. Após os experimentos com redução de íons nitratos, foram realizadas várias voltametrias cíclicas e os eletrodos retornaram ao perfil original. Na figura 14 tem-se o perfil deste eletrodo:

Figura 14: Voltamograma cíclico de Paládio disperso em Carbono usando HClO_4 1 mol.L^{-1} ; Velocidade de varredura: 10 mV.s^{-1} .

3.2 - Experimentos de Redução de Íon Nitrato

Todos os experimentos foram realizados com soluções de NaNO_3 com concentrações que variam de 0.05 mol.L^{-1} a 0.5 mol.L^{-1} . Os sinais de massas monitorados foram: $m/z = 28$, referente ao Nitrogênio (N_2); $m/z = 30$ referente ao monóxido de mononitrogênio (NO); $m/z = 33$ referente à supostamente a hidroxilamina (NH_2OH) e $m/z = 44$ atribuída ao N_2O . Estas massas foram monitoradas depois de uma busca cuidadosa em torno do aparecimento de outras massas.

3.3 - Redução de Nitrato em Eletrodos de Pd/C Preparados com Catalisador 01

Os experimentos foram realizados variando a temperatura e a concentração do nitrato. As temperaturas utilizadas foram de 10⁰C; 25⁰C; 40⁰C e 55⁰C. As concentrações foram de 0.05 mol.L⁻¹; 0.1 mol.L⁻¹ e 0.5 mol.L⁻¹. Todos os valores de corrente são assumidos em comparação com o produto m/z = 44 (N₂O). Isto se deve ao fato do produto mencionado ser formado em maior quantidade. Atribui-se o valor de escala de 2 x 10⁻⁷ para a diferença entre a maior e a menor corrente para que todos os valores fossem comparados com a massa m/z = 44. Abaixo é mostrado um exemplo de como as massas são comparadas:

Figura 15: Voltamogramas cíclicos de massa mostrando a formação dos produtos através das intensidades de corrente: m/z = 44 ; m/z = 33; m/z = 30 ; m/z = 28 para [NO₃⁻] igual a 0.5 mol.L⁻¹ e tamanho de partículas de 2,7 nm. As comparações foram feitas em relação ao produto majoritário m/z = 44. Quando m/z = 33 (x 20), ou outras massas, evidenciam que a intensidade de corrente é 20 vezes menor que àquela observada para m/z = 44.

3.3.1 Redução de nitrato a com a variação da concentração:

Figura 16: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da concentração de íons Nitrato: (—) 0.05 mol.L⁻¹; (—) 0.1 mol. L⁻¹; (—) 0.5 mol. L⁻¹; (A) 10⁰C; (B) 25⁰C; (C) 40⁰C; (D) 55⁰C. As linhas correspondem à concentração de íons nitrato em solução. Eletrólito suporte: HClO₄ 1 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹ (0.8-0-1-0.8) V.

A figura 16 mostra a formação de vários produtos em função da variação da concentração. O aumento de intensidade de corrente para todas as massas observadas é muito evidente. Isto pode ser explicado pelo aumento no número de espécies que estão próximas ao eletrodo e portanto ocupando os sítios ativos. O produto $m/z = 44$ (N₂O) é muito dependente do aumento de concentração.

Em baixas concentrações de nitrato os sinais de massa são muito tímidos e indicam que é necessária alta concentração da espécie nitrato para que sejam observados sinais de massa $m/z = 44$ apreciáveis.

A formação do produto $m/z = 33$ apresenta uma tendência diferente daquelas observadas para outras massas, ou seja, o aumento da massa $m/z = 33$ diminui com o aumento da concentração. Este fato inusitado aparentemente mostra que para a formação do produto $m/z = 33$ é necessário que haja sítios livres para que aconteça a redução do íon nitrato.

Em relação ao produto $m/z = 30$ (NO), este apresenta a mesma tendência observada para os outros produtos com exceção do produto $m/z = 33$, ou seja, a quantidade de produtos é dependente da concentração. Neste caso, o produto $m/z = 30$ é observado em duas regiões distintas de potencial, um no intervalo de 0,2 V a 0 V durante a varredura catódica e outra no intervalo de 0,8 V a 1 V durante a varredura anódica. A presença deste produto é possivelmente atribuída a oxidação de alguma espécie adsorvida durante a redução de nitrato que ocorre em baixos potenciais ou aprisionadas na estrutura porosa do eletrodo de Pd/C.

Para o produto $m/z = 28$ (N_2), mesmo em baixos potenciais durante a varredura catódica não foram observados sinais de massa levando em consideração que os produtos foram corrigidos devido à fragmentação do gás N_2O . Esta informação é muito importante pois mostra que eletrodos de Pd dispersos em carbono não são seletivos para a formação de N_2 sem a presença de outros metais. Alguns autores mostram que em eletrodos de paládio eletrodepositados ou em folhas de paládio, há formação de N_2 fato que é bem diferente dos produtos observados durante os experimentos.

3.3.2 Redução de nitrato com a variação da temperatura.

Figura 17: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da temperatura (—) 10⁰C; (—) 25⁰C; (—) 40⁰C; (—) 55⁰C; (A) 0.05 mol.L⁻¹; (B) 0.1 mol.L⁻¹; (C) 0.5 mol.L⁻¹ em íons nitrato. Eletrólito suporte: HClO₄ 1 mol.L⁻¹ a 10⁰C. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹ (0.8-0-1-0.8) V.

Neste caso, observa-se um efeito muito grande da variação da temperatura. A variação que ocorre é muito grande e mostra seletividade de produtos com o aumento da temperatura. O único caso que apresenta exceção é novamente o produto $m/z = 33$.

Para esta massa, há tendência inversa daquelas observadas para outros produtos. Para o produto $m/z = 44$ (N_2O) os sinais de massa são crescentes quando a temperatura aumenta. Se comparados às concentrações, nota-se que o valor da escala é o dobro para cada experimento. Isto pode ser atribuído ao número de espécies nitrato que estão presentes em solução. Sendo assim, é realmente de se esperar que haja aumento nas quantidades de produtos quando são feitas comparações entre os gráficos da figura 17.

Para altas concentrações de nitrato ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) o efeito de aumento de temperatura em relação ao produto $m/z = 44$ não é tão pronunciado, principalmente quando se compara valor de intensidades de corrente iônica acima de 25°C . Isto é importante pois este aumento da intensidade de corrente não é observado para as outras concentrações ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Em relação ao produto $m/z = 33$, quando se compara o gráfico da figura 10 em relação à concentração, é possível observar que as escalas permanecem constantes quando se compara o aumento de temperatura em relação às concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons nitrato. No caso da concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o valor da escala diminui pela metade. Este fato será discutido mais detalhadamente adiante.

Para o produto $m/z = 30$, o aumento das intensidades de corrente iônica são bem evidentes e acentuados. Diferente do que acontece com o produto $m/z = 44$, influência do aumento de temperatura para a formação do produto $m/z = 30$ é muito grande para todas as concentrações de íon nitrato. Para o produto $m/z = 28$, observa-se que não há formação desta espécie, em nenhuma temperatura.

3.4 - Redução de Nitrato em Eletrodos de Pd/C Preparados com Catalisador 02

3.4.1 Redução de nitrato a com a variação da concentração

Figura 18: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da concentração de íons Nitrato: (—) 0.05 mol.L^{-1} ; (—) 0.1 mol.L^{-1} ; (—) 0.5 mol.L^{-1} ; (A) 10°C ; (B) 25°C ; (C) 40°C ; (D) 55°C . As linhas correspondem à concentração de íons nitrato em solução. Eletrolito suporte: HClO_4 1 mol.L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV.s^{-1} (0.8-0-1-0.8) V.

Os experimentos foram realizados de maneira similar àqueles preparados com catalisador 01. Na figura 18, observa-se tendências muito similares àquelas observadas para cristaltos de 9,52 nm. Novamente o aumento de produto $m/z = 44$ durante a varredura catódica é muito forte quando há aumento na concentração de íon nitrato. Como já foi exposto, este fato pode ser associada a maior concentração de espécies nitrato na superfície do eletrodo.

Para o produto $m/z = 33$, o efeito do aumento da concentração não é muito evidente para este tamanho de cristalito. A figura 18 mostra que os valores de corrente são muito próximos o que minimiza o efeito de variação da concentração.

A formação de produto $m/z = 30$ ocorre na mesma faixa de potenciais observados durante os experimentos com catalisador 01. As tendências observadas são as mesmas quando comparadas os produtos $m/z = 44$, ou seja, há aumento considerável de corrente quando a concentração aumenta. Quando as escalas são observadas, comparando-se o aumento de concentração com a temperatura, os valores praticamente dobram quando se compara os gráficos (A), (B), (C) e (D) da figura 18.

A formação do produto $m/z = 28$ mais uma vez não é observada durante os experimentos com este tamanho de cristalito. Isto reforça que em paládio disperso em carbono, não há formação deste produto.

3.3.2 Redução de nitrato a com a variação da Temperatura

Figura 19: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da temperatura (—) 10°C ; (—) 25°C ; (—) 40°C ; (—) 55°C ; (A) 0.05 mol.L^{-1} ; (B) 0.1 mol.L^{-1} ; (C) 0.5 mol.L^{-1} em íons nitrato. Eletrólito suporte: HClO_4 1 mol.L^{-1} a 10°C . Velocidade de varredura: 10 mV.s^{-1} (0.8-0-1-0.8) V.

Nos experimentos da figura 19, observa-se que a influência da temperatura é muita elevada. No caso do produto $m/z = 44$, há um aumento significativo dos valores de corrente iônica. Para os três gráficos, o aumento das intensidades de corrente são muito distintos, diferente das observações para o catalisador 01 em que o valor de corrente para o produto $m/z = 44$ é praticamente constante quando comparados à influência da temperatura sendo a concentração de íons nitrato é igual a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

No caso do produto $m/z = 33$, o efeito de temperatura é muito curioso pois as maiores correntes observadas são para temperatura em torno de 25°C em concentrações de íons nitrato de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quando a concentração de íons nitrato é de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o efeito de temperatura é mais intenso. Nesta mesma concentração, observa-se novamente o efeito de diminuição da escala observado em eletrodos com cristalitos de $9,52 \text{ nm}$ em que o aumento de concentração diminui os valores de corrente.

O produto $m/z = 30$ apresenta comportamento interessante pois durante a varredura anódica há um aumento significativo nas correntes referentes ao produto $m/z = 30$ a 55°C . Este aumento se inicia em $0,4 \text{ V}$ (vs. ERH) e se estende até 1 V (vs. ERH) durante a varredura anódica. Estes fatos são observados somente para concentrações baixas de nitrato ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) mas inesperadamente não ocorre em concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Com a concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, há um pequeno aumento da massa $m/z = 30$ durante a polarização do eletrodo em $0,8 \text{ V}$ (vs. ERH) a 55°C . Este fato era observado sempre durante a polarização que durava sempre 60 segundos.

Os sinais de massa para $m/z = 28$ não foram observados durante os experimentos.

3.5 - Redução de Nitrato em Eletrodos com Cristalitos de Pd de 15.13 nm

3.5.1 - Efeito da concentração

Figura 20: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da concentração de íons Nitrato: (—) 0.05 mol.L⁻¹; (—) 0.1 mol.L⁻¹; (—) 0.5 mol.L⁻¹; (A) 10⁰C; (B) 25⁰C; (C) 40⁰C; (D) 55⁰C. As linhas correspondem à concentração de íons nitrato em solução. Eletrolito suporte: HClO₄ 1 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹ (0.8-0-1-0.8) V.

A figura 20 exhibe os experimentos realizados com eletrodos de Pd com cristalitos de 15,13 nm em que a concentração é variada. Concordando com os outros experimentos com diferentes tamanhos de cristalitos, as tendências observadas são as mesmas. O intervalo de potencial em que ocorre a formação do produto $m/z = 44$ é sempre bem definida e o efeito da mudança de concentração é muito evidente.

Quando são comparados efeitos de concentração quando a temperatura de 10^0 C, figura 13 (A), para o produto com $m/z = 33$, nota-se que o efeito de concentração é bem distinto, o que concorda com a afirmação da necessidade de sítios ativos para que ocorra a reação de formação deste produto

Em relação ao produto $m/z = 30$ é interessante notar que os sinais de massa são observados com destaque somente em concentrações de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Durante a varredura anódica a formação deste produto é muito intensa a partir de 0,8 V (vs. ERH).

Não há formação de N_2 durante estes experimentos.

3.5.2 - Efeito da temperatura

Figura 21: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação da temperatura (—) 10⁰C; (—) 25⁰C; (—) 40⁰C; (—) 55⁰C; (A) 0.05 mol.L⁻¹; (B) 0.1 mol.L⁻¹; (C) 0.5 mol.L⁻¹ em íons nitrato. Eletrólito suporte: HClO₄ 1 mol.L⁻¹ a 10⁰C. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹ (0.8-0-1-0.8) V.

O efeito de temperatura também é bem visível nestes experimentos. A figura 21 exibe alguns perfis muito interessantes para a produção de produto $m/z = 44$. Quando em concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, o efeito de temperatura é bem pronunciado e exibe grande diferença entre as demais, principalmente quando as temperaturas são comparadas com valores de 55°C . Para as demais concentrações ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), o efeito de temperatura parece não ser tão forte.

É interessante também o fato de haver formação de produtos de massa $m/z = 44$ durante a varredura anódica. Isto é observado somente nos experimentos de variação de temperatura em concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (figura 21, “a” e “b”). Se os sinais de massa de produtos de redução de íons nitrato durante a varredura anódica se devem a íons aprisionados na estrutura do eletrodo, o sinal de massa $m/z = 44$ é uma indicação de que produtos mais reduzidos que o N_2O devem se formar na varredura catódica. Como não se observa a produção de nitrogênio pois não há sinais de massa $m/z = 28$, o produto deve ser algum composto não volátil, possivelmente íon amônio.

Para o produto $m/z = 33$, a comparação entre as temperaturas somente em 10°C que são observadas diferenças apreciáveis. Quando as concentrações são comparadas, o efeito também não é evidente, uma vez que os produtos estão na mesma escala de comparação.

A formação do produto $m/z = 30$ é muito dependente da temperatura, porém isto não é muito evidente durante a varredura catódica, mas na varredura anódica há grande diferenciação seguindo uma tendência também observada em outros tamanhos de cristalitos. Em baixas temperaturas os sinais de corrente iônica são muito baixos há aumentos significativos quando a temperatura aumenta. Comparando-se as concentrações nota-se que praticamente os valores de escala dobram quando há aumento de temperatura.

O produto $m/z = 28$ não apresentou sinais de corrente iônica.

3.6 - Efeito do Tamanho de Partículas

Nesta seção, serão comparados os efeitos de diferentes tamanhos de partículas durante a redução de íons nitrato com a variação da concentração.

3.6.1 – Comparações entre partículas para redução de íon nitrato ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

Figura 22: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação do tamanho de partículas e concentração de íons nitrato de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$: (—) 2,7 nm; (—) 9 nm; (—) 7 nm; (A) 25°C ; (B) 40°C ; (C) 55°C . Eletrólito suporte: HClO_4 1 mol.L^{-1} . Velocidade

de varredura: 10 mV.s^{-1} (0.8-0-1-0.8) V.

Para os experimentos em que envolvem comparações entre diferentes tamanhos de partículas é necessário observar que há uma distribuição heterogênea nos catalisadores 02 e 03. Este assunto será discutido posteriormente. Na figura 22 é importante observar que não há experimentos a 10°C . Este fato se deve a grande quantidade de ruídos o que inviabilizava as observações de possíveis tendências. Na figura 15 (A), o experimento foi realizado a 25°C e apresenta pouca formação de corrente iônica pra o produto $m/z = 44$. Em (B) e (C), há formação mais intensa do produto mencionado.

É importante observar que durante a varredura catódica em (B) os sinais de massa são praticamente equivalentes o que significa que não há diferenciação entre efeitos de tamanho de partículas em baixos potenciais, o que está em contraste com a varredura anódica, na qual há formação de produto $m/z = 44$ em maior ou menor quantidade dependendo dos tamanhos de partículas. Quando a temperatura está em 55°C , o efeito em relação às outras temperaturas é similar mas com grande produção de produto $m/z = 44$, durante a varredura catódica, mas poucos produtos na varredura anódica.

O produto $m/z = 33$ mostra comportamentos interessantes em temperatura de 25°C indicando que a maior corrente é obtida em partículas de 2,7 nm. Em outras temperaturas esta tendência não é muito evidente.

O produto $m/z = 30$ apresenta tendências semelhantes àquelas observadas para $m/z = 44$ sendo mais visível durante a varredura anódica. Na temperatura de 55°C (C) é interessante notar que há formação de muitos produtos $m/z = 30$ durante praticamente toda a faixa de potencial na varredura anódica. Este fato pode mascarar uma possível tendência de que partículas de 2,7 nm produzem maior corrente iônica.

Como não foi observado sinal de massa 28, durante todas as medidas, não é possível fazer comparações de efeito de tamanho de cristalitos.

3.6.2 – Comparações entre cristalitos para redução de íon nitrato ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Figura 23: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação do tamanho de

Cristalitos e concentração de íons nitrato de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: (—) 2,7 nm; (—) 9 nm; (—) 7 nm; (A) 10°C ; (B) 25°C ; (C) 40°C ; (D) 55°C . Eletrólito suporte: HClO_4 1 mol.L^{-1} . Velocidade de varredura: 10 mV.s^{-1} (0.8-0.1-0.8) V.

Na figura 23, os experimentos incluem medidas realizadas a 10⁰C. Como os valores de concentração de íons nitrato são maiores, os sinais de massa se apresentam com menos ruídos o que facilita a interpretação. Os experimentos mostram que para o produto $m/z = 44$, as correntes iônicas são muito semelhantes durante a varredura catódica para valores de temperatura de 10⁰C e 25⁰C, diferente dos experimentos com temperatura mais alta, onde é possível observar sinais de corrente distintos.

Somente no experimento (A) da figura 23 é possível observar uma pequena quantidade de sinal de corrente iônica pra o produto $m/z = 44$ durante a varredura anódica. É possível observar que durante o aumento de temperatura há um considerável aumento no valor das escalas de corrente o que indica que mais produto $m/z = 44$ é formado.

Os sinais de corrente iônica para o produto $m/z = 33$ são relativamente distintos e exibe certa tendência em que cristalitos menores apresentam maiores sinais de corrente, com exceção da temperatura de 55⁰C.

As correntes iônicas para os produtos $m/z = 30$ são muito interessantes. Embora durante a varredura catódica não mostrar tendência para os diferentes tamanhos de partículas, a varredura anódica permite visualizar tendências em relação ao tamanho de partículas e se observa facilmente que para os menores tamanhos, há maior formação de produtos $m/z = 30$. Comparando (A), (B), (C) e (D) na figura 16, observa-se que o aumento dos valores de correntes duplicam quando a temperatura é aumentada.

3.6.3 – Comparações entre cristalitos para redução de íon nitrato ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$)

Figura 24: Produtos de redução detectados no DEMS com a variação do tamanho de Cristalitos e concentração de íons nitrato de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$: (—) 2,7 nm; (—) 9 nm; (—) 7 nm; (A) 10°C ; (B) 25°C ; (C) 40°C ; (D) 55°C . Eletrólito suporte: HClO_4 1 mol.L^{-1} Velocidade de varredura: 10 mV.s^{-1} (0.8-0.1-0.8) V.

Nos experimentos mostrados na figura 24, observa-se grande sinal de corrente iônica pra todos os casos. No experimento (A), observa-se que para o produto $m/z = 44$ quanto maior o tamanho de partícula, maior o sinal de corrente. Esta observação diverge dos outros experimentos em que as tendências observadas são inversas às obtidas a 10^0C .

Para todos os tamanhos de partículas, a intensidade de corrente iônica é elevada mostrando mais uma vez que a concentração é uma variável muito importante para que a reação ocorra de forma a produzir maiores quantidades de produtos. Nas temperaturas de 40^0C e 55^0C , os produtos $m/z = 44$ não apresentam diferenças apreciáveis para diferentes tamanhos de partícula.

Em relação ao produto $m/z = 33$ há uma surpresa: Em todos os outros experimentos, em concentrações de nitrato menores, há uma tendência que mostra que para quanto menor o valor de tamanho de partícula, maior o sinal de corrente iônica, o que é um contraste neste experimento.

Para o produto $m/z = 30$, os sinais de corrente são bem intensos. A 10^0C durante a varredura catódica e anódica é possível observar que os valores de intensidade de corrente iônica, são bem distintos, o que acaba por mostrar uma tendência observada em outros experimentos. Esta tendência se refere exatamente a maior quantidade de produtos formadas quando são utilizados eletrodos com Pd com menores tamanhos de partículas. Nos outros experimentos com maior temperatura, observa-se que a tendência descrita está muito presente durante a varredura anódica.

3.7 – Comparações entre valores de Energia de Ativação para o catalisador 01.

Durante os experimentos realizados com os com a finalidade de comparar a atividade para redução de íons nitrato com diferentes tamanhos de partículas, observou-se que os melhores resultados foram obtidos para catalisadores de menores tamanhos de partículas. Neste contexto, as energias de ativação para os produtos $m/z = 44$ e $m/z = 30$ foram calculadas através do uso da equação de Arrhenius e os resultados são exibidos nas figuras, 25, 26, 27 e 28.

Figura 25. Energias de ativação em relação à massa 44 em potencial de 0,1 V.

É interessante notar que as energias de ativação apresentam valores crescentes quando há aumento na concentração de íons nitrato.

Figura 26. Energias de ativação em relação à massa 44 em potencial de 1 V.

Na figura 26 os valores de energia de ativação diminuem com a concentração o que indica que a reação formação do produto $m/z = 44$ é desfavorecida em altos potenciais e elevadas concentrações.

Figura 28: Energias de ativação em relação à massa 30 em potencial de 0,1 V.

A figura 28 mostra os valores de energias de ativação para o produto $m/z = 30$. Há forte diminuição nos valores de energia de ativação, com exceção para baixas concentrações de íon nitrato o que comprova que a reação é muito desfavorável para concentrações maiores de íons nitrato.

3.8 - Redução de Nitrato Marcado Isotopicamente em Solvente Deuterado.

Justificativa: Durante todos os experimentos, observou-se que o produto $m/z = 33$ apresentava algumas peculiaridades durante a sua formação entre as quais:

- a) Quanto maior a concentração de íon nitrato, menor as correntes iônicas, fato que diverge fortemente das tendências observadas para os outros produtos voláteis.
- b) Durante os experimentos de variação de temperatura, mantendo a concentração constante, quando se aumentava a concentração, o valor da escala diminuía indicando que a formação do produto $m/z = 33$ é extremamente dependente da concentração.

Devido a estes fatos foi necessário realizar um experimento com nitrato marcado isotopicamente com ^{15}N , D_2O e DClO_4 para que houvesse confirmação das observações experimentais.

Alguns trabalhos da literatura mostram que o produto $m/z = 33$ é atribuído a hidroxilamina (NH_2OH). Para confirmação deste produto, foi realizado um experimento com a célula eletroquímica cuidadosamente limpa e sem umidade para evitar qualquer tipo de contaminação por água (H_2O).

Os possíveis produtos formados são mostrados na figura 18 que também exhibe os resultados obtidos nesta experiência. Deve-se levar em consideração que as correntes iônicas não estão normalizadas, pois este experimento visava somente diferenciar os produtos obtidos.

Figura 29: Experimento de redução de nitrato (^{15}N) utilizando DClO_4 1 mol.L^{-1}

Na figura 29, nota-se que os produtos obtidos confirma a possibilidade do produto $m/z = 33$ não ser uma espécie nitrogenada. Como o produto $m/z = 33$ é referente à espécie oxigenada O_2D^- é necessário que haja uma explicação plausível para este fenômeno. A possibilidade de explicar este acontecimento está baseada em um estudo sobre catalisadores de platina³⁸. Na figura 30 é mostrado o mecanismo para platina e que possivelmente descreve o comportamento do paládio:

Figura 30: Redução de oxigênio em platina policristalina: (A) Mecanismo via 4 elétrons; (B) mecanismo via 2 elétrons

Na figura 26 é mostrado o mecanismo para redução de oxigênio em platina policristalina por 2 elétrons e por 4 elétrons e que é a possível explicação para os fenômenos que ocorrem no eletrodo de paládio. Para que ocorra o mecanismo via 2 elétrons é necessário que haja competição entre espécies e realmente é o que ocorre nos experimentos de redução de nitrato.

Durante a redução de íons nitrato, há competição entre oxigênio adsorvido, íons nitrato e íons hidrogênio. O fato mais interessante que ocorre durante a formação da possível espécie O_2H^- , é que esta espécie é formada durante a varredura anódica.

A presença de oxigênio no eletrodo fato que é perfeitamente aceitável pois o eletrodo de difusão gasosa é muito espesso e mesmo borbulhando altas quantidades de argônio é muito difícil promover a retirada total do oxigênio adsorvido.

3.9 – Discussão

As imagens de MET mostram uma distribuição de partículas bem distintas exibindo uma distribuição bastante heterogênea. Além da consideração de que o catalisador é bastante heterogêneo e exibe diverso tamanho de partículas bem definidos é importante considerar que em todos os casos há grande divergência com os valores de tamanho encontrados por DR-X e MET. Isto pode ser justificado devido à pequena área que é abrangida pela técnica de MET quando comparada à área que é varrida pelo feixe de raios-X durante a análise por difração de raios-X.

Para tamanhos de cristalitos de 9,52 nm, as imagens de MET e posterior histograma, onde são consideradas as distribuições de partículas, exibe um tamanho característico de partículas em torno de 2,7 nm, ou seja, bem distante do valor de 9,52 nm obtido por DR-X. Para cristalitos de 13,53 nm, o histograma mostra uma distribuição mais heterogênea com partículas de vários tamanhos em que há predominância de tamanho de aproximadamente 9 nm mas com grande contribuição de 4 nm e 14 nm. Em relação aos cristalitos de 15,13 nm, a distribuição mostrada no histograma é bastante heterogênea havendo predominância de cristalitos de aproximadamente 7 nm e 3,5 nm.

As tendências gerais observadas nos produtos de redução durante os experimentos com nitrato em eletrodos suportados mostram o que se esperaria: maior formação de produtos de redução com aumento de temperatura e aumento de produtos com o aumento na concentração.

Para variações na temperatura, pode-se relacionar o aumento de temperatura com a equação de Arrhenius e é de se supor um aumento duplicado na formação de produtos para um aumento de 10 ° C na temperatura.

Para os catalisadores e as condições da reação estudadas, é observado que de os valores de escala duplicam para cada 15°C de acréscimo na temperatura. Isto está certamente dentro do nível aceitável do erro dado a aproximação na energia de ativação que se deve fazer no cálculo de Arrhenius. É notável que a seletividade para a produção de NO em relação a produção de N_2O é relativamente invariável à temperatura para a maioria das combinações de tamanho de partícula e concentração de nitrato estudadas.

Desde que a produção de N_2O requer o acoplamento de N-N e NO precisa da simples produção de NO, é possível concluir que estes dois processos competindo têm quase as mesmas mudanças dependentes quando há variação de temperatura. Isto indica que para a maioria das circunstâncias, o catalisador de paládio suportado em carbono é razoavelmente estável com temperatura.

No exemplo da reação do NO_3^- de 0.5 mol.L^{-1} em partículas de preparadas com o catalisador 01 (2.7 nm aproximadamente), os aumentos de corrente iônica relativos ao produto $m/z = 30$ (NO) e a produção do produto $m/z = 44$ (N_2O) variam com temperatura. Para esta combinação de circunstâncias, a competição entre a liberação de NO e acoplamento de N_2O favorece a liberação de NO em temperaturas mais altas e em elevados potenciais.

As intensidades de corrente iônica mostram que na grande maioria dos casos um aumento quando são comparados tamanhos de partículas. Este fato está relacionado com o aumento de área, pois quanto menor o tamanho de partícula maior a área do eletrodo. Se o único efeito que governa o acoplamento de N-N é a área de superfície então é de se esperar que ocorra este efeito: os tamanhos de partícula menores produzem rendimentos maiores do produto.

É sabido por muito tempo que a reatividade está relacionada ao tamanho de partícula e que acima e abaixo de um tamanho de partícula otimizado, a reatividade diminui. Para PVP (N-vinyl-2-pyrrolidone) estabilizado com nanopartículas de paládio, a atividade catalítica das

partículas para a reação de Suzuki (reação entre haletos de arila ou benzila e ácidos arilborônicos) aumenta com tamanho de partículas menores até um valor crítico. Abaixo deste valor crítico, a atividade catalítica diminui outra vez³⁹.

Quando as partículas de 2,7 nm, 9 nm e 7 nm diferem em sua eficiência para o acoplamento de N-N, os catalisadores divergem em maneiras similares. Como o paládio “bulk” é altamente inativo para a etapa inicial de NO_3^- a NO_2^- , e altamente seletivo para a formação de N_2 ²⁷, os catalisadores do nanopartículas de paládio investigados aumentaram a atividade para a ativação NO_3^- mas a seletividade é menor para a formação de N_2 .

Em função da estrutura eletrônica ou geométrica sofrer mudanças, a reatividade se aproxima de um metal precioso que se espere ser ativo para a redução de NO_3^- a NO_2^- mas não seletivo para a formação do N_2 .

4 – CONCLUSÕES

O método preparo do catalisador de Paládio suportado em carbono utilizando ultrasom de sonda mostrou-se bastante eficiente sendo uma alternativa ao método do ácido fórmico⁴⁰ porém, com a vantagem da redução exigir menores temperaturas e ser mais rápida.

A morfologia do catalisador foi analisada por MET e exibiu uma distribuição de tamanho de partículas heterogênea, porém definida e os resultados obtidos nos histogramas de distribuição de partículas quando comparados àqueles obtidos por DR-X são bem diferentes. Isto pode ser atribuído as pequenas regiões abrangidas que podem ter diferentes tamanhos de partículas.

Os voltamogramas cíclicos do catalisador de paládio suportado em carbono, mostraram-se bastantes característicos para os diferentes tamanhos de partículas e portanto sem diferenças nas regiões de hidrogênio. É importante mencionar que não foi possível determinar a área ativa do catalisador, apesar de haver vários métodos na literatura, nenhum pode ser adotado para este tipo de catalisador suportado.

As nanopartículas de paládio suportadas em carbono reduzem eficazmente o íon mostrando seletividade para a produção dos produtos $m/z = 30$ (NO) e $m/z = 44$ (N₂O). As concentrações crescentes dos íons nitrato, conduzem a rendimentos crescentes de produtos da redução.

Para a maioria de combinações do tamanho de partícula e concentração, o catalisador de paládio suportado em carbono é estável em função da temperatura. Os rendimentos de produto aumentam com temperatura crescente mas a seletividade para produção de N₂O e

NO permanece constante, ou seja não é possível estabelecer uma determinada condição em que a proporção entre os produtos será diferente.

As nanopartículas de paládio suportadas em carbono fornecem rendimentos crescentes de produtos da redução quando o tamanho de partículas diminui. É realmente de se esperar maiores valores de corrente para a formação dos produtos monitorados pois para nanopartículas de menor tamanho há aumento significativo da área do catalisador.

Para o produto $m/z = 33$, as intensidades de corrente iônica mostram uma tendência diferente àquelas observadas para os outros produtos, ou seja, quando são comparados valores de concentração, quanto menor a concentração, maior o sinal de corrente iônica o que evidencia que a produção deste produto depende da disponibilidade de sítios ativos.

Experimentos com nitrato marcado isotopicamente mostram que é verdadeira a afirmação de que o produto $m/z = 33$ não é um produto nitrogenado e sim a substância (O_2H).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-W.F. PLIETH in Encyclopedia of Electrochemistry of the elements (A.J. Bard, ed.), Marcel Dekker, New York, 8 (1978) 321.
- 2- CUNHA, M.C.P.M. DA; SOUZA, J.P.I. DE; NART, F.C. Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes, **Langmuir**, v.16, n.2, p. 771-777, 2000.
- 3-VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. **Science**, v. 281, p. 1647-1650 1998.
- 4-LEIMAENEN, L; TONG, C.; BEGON, V.; BURCH, R.; CHADWICK, D.; Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. **Catalysis Today**, v.75, n. 1-4, p. 43-48, 2002
- 5- HÖROLD, S.; VORLOP, K. -D.; TACKE, T.; SELL, M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. **Catalysis Today**, v.17, n. 1-2, p. 21-30, 1993
- 6 – SCHMID, G.; DELFS, J.; **Bericht Bunsenges fur Physikalische Chemie**, v. 63, p.1192, 1959.
- 7 - SCHMID, G.; **Bericht Bunsenges fur Physikalische Chemie**, v. 65, p. 531, 1961.
- 8 - SCHMID, G.; KRICHEL **Bericht Bunsenges fur Physikalische Chemie**, v. 68, p. 677, 1964.
- 9 - SCHMID, G.; LOBECK, M. A.; **Bericht Bunsenges fur Physikalische Chemie** v.73, p. 189, 1969.
- 10 – HECKNER, H.; SCHMID, G.; Elektrodenkinetische untersuchungen zur NO^+ -bildung aus HNO_2 an blanken platinkathoden im perchlorsauren medium mit hilfe der potentiostatischen einschaltmethode. **Electrochimica Acta**, v.16, n.1, p. 131-141, 1971.
- 11 SINGER, K.; VAMPLEW, P. A.; Oxidation by Nitrous and Nitric Acid. Part IV Spectroscopic Investigation of the Equilibrium between NO^+ and Nitrous Acid in Aqueous Perchloric Acid. **Journal of Chemical Society**, p. 3971-3974, 1956.
- 12 - PLAS, J.F.V.D.; BARENDRECHT, E; Electrocatalytic hydrogenation processes controlled potential. The electrocatalytic reduction of nitric acid. **Electrochimica Acta**, n. 11 v. 25, p.1463-1469, 1980.
- 13 – HORANYI, G.; WASBERG, E.M.; Indirect Radiotracer Study of the Adsorption of NO_3^- Ions on Platinum Metals: A Model process for elucidating the nature of the Passivation by Hydrogen Adsorption. . **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 188, p. 273-279, 1985 265

- 14 - WASBERG, M.; G. Horanyi; Electrocatalytic reduction of nitric acid at rhodized electrodes and its inhibition by chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 5, 615-623, 1995.
- 15 LI, H.; CHAMBERS, J.Q.; HOBBS, D.T.; Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions. **Journal of Electrochemistry Society**, v.18, n.12, p. 454-458, 1988.
- 16 LI, H D.; ROBERTSON, H.; CHAMBERS, J.Q.; HOBBS, D.T.; Electrochemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Concentrated Sodium Hydroxide at Platinum Nickel Electrodes. **Journal of Electrochemistry Society**, v. 135, n. 5, p. 1154-1158, 1988.
- 17 MA, L.; LI, H.; CAI, C.; Electrocatalytic Reduction of Nitrate by Foreign Pb Adatoms **Electrochimica Acta**, v.38, n.18, p.2773-2775, 1993.
- 18 SAFANOVA, T.Y.; PETRI, O. A.; Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 448, n.2, p.211-216, 1998.
- 19 MAYER, C.; JUTTNER, K.; LORENTZ, W.J.; Influence of Lead and Thallium underpotential adsorbates and silver single crystal surfaces on different reaction redox. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.9, n.9, 161-169, 1979.
- 20 OMAR, F.E.; DURAND, R.; Lead deposition and nitric acid reduction on Pt (100) and Pt (111) electrodes in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.178, n.2, p. 343, 1984.
- 21 GAUTHARD, F.; EPRON, F; BARBIER, J.; Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition . **Journal of Catalysis**, v. 220, n.2, p.182-191, 2003.
- 22, PRÜSSE U.; VORLOP, K-D.; Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. **Journal of Molecular Catalysis A**, v.173, n.1-2, p. 313-328, 2001.
- 23 PRÜSSE, U.; HÄHNLEIN, M.; DAUM, J.; VORLOP, K-D. Improving the catalytic nitrate reduction **Catalysis Today**, v.55, n.1-2, p.79-90 2000.
- 24 SHIMAZU, K.; GOTO, R; TADA, K. Electrochemical reduction of nitrate ions on tin-modified platinum and palladium electrodes. **Chemistry Letters**, v.2, p. 204-205, 2002
- 25 TADA, K.; KAWAGUCHI, T.; SHIMAZU, K; High electrocatalytic performance of Pd/Sn/Au electrodes for nitrate reduction . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, n.2, p. 93-99, 2004.
- 26 - PINTAR, A.; BATISTA, J.; LEVEC, J; KAJIUCHI, T.; Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. **Applied Catalysis B**, v.11, p. 81-98, n.1, 1996.

- 27- VOOYS, A.C.A.; SARTEN, R.A.; VEEN, J.A.R.; Electrocatalytic reduction of NO_3^- on palladium/copper electrodes. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 154, n.1-2, p. 203-215, 2000.
28. DIMA,G.E.; VOOYS, A.C.A.; KOPER, M.T.M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.554-555, p. 15-23 2003.
- 29- TUCKER, P.M.; WAITE, M. J.; HAYDEN, B.E.J.; Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Activated Rhodium Electrode Surfaces. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n.8, p.781-796, 2004.
- 30 PINTAR, A.; Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 451-465, 2003.
- 31 Lickiss, P.D. Ultra-som em Síntese Química. In: HALL, N. **Neoquímica**, 1, São Paulo; Bookman, 2004. Cap 4, p. 72-77.
- 32 PEGANIN, V. A; TICIANELLI, E. A; GONZALEZ. E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.26, p. 297-304, 1996.
- 33-SOUZA, J.P.I , **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu. Um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIR in situ e DEMS on-line** 2000. 159f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2000.
- 34 GUO, D-J; LI, H-L; Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surfaces. **Electrochemistry Communications**, v.6, n.10, p. 999–1003, 2004.
- 35-PATTABIRAMAN, R; Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A**, v.153, n.1-2, p. 9-20, 1997.
- 36- SOUZA, J.P.I; QUEIROZ, S.L; NART, F; Uso de espectrometria de massas em medidas eletroquímicas - a técnica de DEMS. **Química Nova**, v.23, n 3, p. 384-391 junho 2000.
- 37-TRASATTI, S; PETRII, O.A, Real Surface Area Measurements In Electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.327, n.1-2, p. 353-376, 1992.
- 38- WAKABAYASHI, N.; TAKEICHI, M.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloy Electrodes. **Journal Physic Chemistry B**, v. 109, p. 5839-5841.
- 39 – Li, Y.; BOONE, E.; EL-SAYED, M.A.; Size Effects of PVP-Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution. **Langmuir**, v. 18, n.12, p. 4921-4925, 2002.

- 40- GONZALEZ, E. R; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. N. L.; PEREZ, J.; **Processo de Obtenção de Catalisador de Platina Dispersa Acorada em Substrato Através de Redução por Ácido**. Brazilian Patent, INPI-SP n. 00321, 1997