

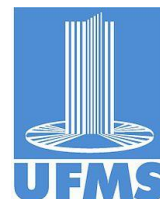
Serviço Público Federal

Ministério da Educação



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO
GROSSO DO SUL**

INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Eletroconversão eficaz de nitrato em amônia usando um
catalisador emaranhado de Co_3O_4 com nanofitas de grafeno**

MARCIÉLLI KAROLINE RODRIGUES DE SOUZA

Campo Grande – MS

2025

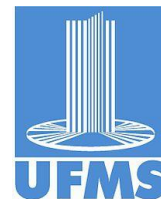
Serviço Público Federal

Ministério da Educação



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MATO GROSSO DO SUL**

INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Eletroconversão eficaz de nitrato em amônia usando um
catalisador emaranhado de Co_3O_4 com nanofitas de grafeno**

MARCIÉLLI KAROLINE RODRIGUES DE SOUZA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como pré-requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Maia

Campo Grande – MS

2025

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e bênçãos recebidas, que permitiram a conclusão de mais um ciclo.

Aos meus familiares, que sempre me incentivaram e me ajudaram a conquistar meus objetivos; em especial aos meus pais Carla e Emerson, e ao meu irmão Matheus, que sempre me apoiaram e dedicaram momentos de suas vidas para me ajudarem em mais uma das minhas empreitadas; e à minha vó Judite (*in memorian*), que sempre foi paz em todos os momentos da minha vida, rezou, me inspirou e torceu por mim. Ao meu sobrinho Rafael, que preenche meu coração de alegria.

Ao meu professor orientador, Gilberto Maia, pela confiança, oportunidade e por todo conhecimento e ensinamento que recebi nesta etapa; figura importantíssima para minha formação como pesquisadora e como pessoa.

Aos meus colegas de laboratório, que tornaram o caminho mais tranquilo com momentos de descontração com conversas e cafés, em especial ao Clauber, Eduardo, Hebert, Letícia e Guilherme, que também contribuíram muito com seus conhecimentos.

Ao Nico vidreiro da UFMS pelo auxílio na construção das células eletroquímicas.

Ao Guilherme, meu noivo, por todo apoio, incentivo, cuidado e pelos momentos de carinho.

Aos meus amigos Suzana, Natalia, Viviane, Poliane, Janaina, Amanda, Dona Maria e Ilza, pelo apoio e orações.

Aos órgãos de fomento Capes (CAPES-PRINT projeto 88881.311799/2018-01 e CAPES – Código Financeiro 001), CNPq (Projetos 465571/2014-0; 302874/2017-8; 427452/2018-0; 303351/2018-7; 405742/2018-5; 380886/2020-0; 303943/2021-1; 302561/2022-6; 151161/2023-2 e 402115/2023-6), Fundect-MS (Projetos 71/020.168/2021, 71/027.195/2022 e 71/039.199/2022), ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) e a Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS/MEC – Brasil) pelas instalações gerais disponibilizadas para a condução dos experimentos.

“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade.”

(Marie Curie)

RESUMO

Tem havido um enorme interesse entre os cientistas na redução eletroquímica de nitrato (NO_3^-) em amônio (NH_4^+) devido a aplicação útil do NH_4^+ em fertilizantes e combustíveis nitrogenados. Para conduzir uma reação de redução tão complexa, que envolve 8 elétrons e 8 prótons, é preciso desenvolver eletrocatalisadores de alto desempenho e estáveis, que favoreçam a formação de intermediários de reação que sejam seletivos para produção de amônia. No presente estudo empregou-se um método hidrotérmico simples, que envolveu a mistura de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ureia e nanofitas de grafeno (GNR), para síntese dos seguintes eletrocatalisadores: Co_3O_4 (Cont.75%), Co_3O_4 (Cont.38%)GNR, Co_3O_4 (Cont.55%)GNR, Co_3O_4 (Cont.53%)GNR e GNR(Cont.0%). O catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR demonstrou a melhor resposta, sendo capaz de converter NO_3^- em NH_4^+ com uma taxa de rendimento de 42,11 $\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, uma eficiência faradaica (EF) de 98,7%, uma eficiência de conversão de NO_3^- de 14,71% e uma seletividade de NH_4^+ de 100%, utilizando apenas 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de catalisador. (20,6 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de Co foi aplicado), confirmado por carregamentos variando de 19 – 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Os resultados altamente satisfatórios obtidos para o catalisador proposto foram favorecidas por altos valores de área eletroquimicamente ativa (ECSA, sigla do inglês) e baixos valores de R_{ct} , juntamente com a presença de vários planos no Co_3O_4 e a ocorrência de uma espécie de “complexo ($\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$)_{1,333}” (emaranhamento envolvendo os elementos Co, C, O e N) na superfície do catalisador, além da migração efetiva de NO_3^- do ramo catódico para anódico, no qual foi confirmado no experimento conduzido usando uma célula H separada por membrana de Nafion 117. Os resultados in situ de FTIR e espectroscopia Raman ajudaram a identificar os intermediários adsorvidos, como, NO_3^- , NO_2^- , NO e NH_2OH , e o produto NH_4^+ , os quais são compatíveis com o mecanismo de eletrorredução. Os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, sigla do inglês) ajudaram a confirmar que o catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR exibiu a melhor performance em termos de eletrorredução de NO_3^- em comparação ao Co_3O_4 (Cont.75%), considerando os intermediários identificados pelos resultados in situ de FTIR e espectroscopia Raman e a etapa determinante da taxa (RDS) observada para a transição do $^*\text{NO}$ para $^*\text{NHO}$ (0,43 eV).

Palavras chaves: Amônia, eletrorredução de nitrato, nanofitas de grafeno, Co_3O_4 , emaranhamento.

ABSTRACT

There has been significant interest among scientists in the electrochemical reduction of nitrate (NO_3^-) to ammonium (NH_4^+) due to the useful application of NH_4^+ in fertilizers and nitrogen-based fuels. To carry out such a complex reduction reaction, which involves 8 electrons and 8 protons, it is necessary to develop high-performance and stable electrocatalysts that favor the formation of reaction intermediates selective for ammonia production. In the present study, a simple hydrothermal method was employed, involving the mixture of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, urea, and graphene nanoribbons (GNR), to synthesize the following electrocatalysts: Co_3O_4 (Cwt.%75), Co_3O_4 (Cwt.%38)GNR, Co_3O_4 (Cwt.%55)GNR, Co_3O_4 (Cwt.%53)GNR, and GNR(Cwt.%0). The Co_3O_4 (Cwt.%55)GNR catalyst exhibited the best performance, capable of converting NO_3^- to NH_4^+ with a yield rate of $42.11 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ catalyst, a Faradaic efficiency (FE) of 98.7%, a nitrate conversion efficiency of 14.71%, and an NH_4^+ selectivity of 100%, using only $37.5 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ of catalyst ($20.6 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ of Co applied), confirmed by loadings ranging from 19 to $150 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$. The highly satisfactory results obtained for the proposed catalyst were favored by high values of electrochemically active surface area (ECSA) and low values of R_{ct} , along with the presence of multiple planes in Co_3O_4 and the occurrence of a "complex ($\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$) $_{1.333}$ " (entanglement involving the elements Co, C, O, and N) on the catalyst surface, as well as the effective migration of NO_3^- from the cathodic branch to the anodic one, which was confirmed in the experiment conducted using a H-cell separated by a Nafion 117 membrane. In-situ FTIR and Raman spectroscopy results helped identify the adsorbed intermediates, such as NO_3^- , NO_2^- , NO, and NH_2OH , and the NH_4^+ product, which are consistent with the electroreduction mechanism. Density Functional Theory (DFT) calculations helped confirm that the Co_3O_4 (Cwt.55%)GNR catalyst exhibited the best performance in terms of NO_3^- electroreduction compared to Co_3O_4 (Cwt.75%), considering the intermediates identified by in-situ FTIR and Raman spectroscopy results and the rate-determining step (RDS) observed for the transition from $^*\text{NO}$ to $^*\text{NHO}$ (0.43 eV).

Keywords: Ammonia, nitrate electroreduction, graphene nanoribbon, Co_3O_4 , entanglement.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Análise Elementar
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectrometry)
CA	Cronoamperometria
C_{dc}	Capacitância da dupla camada
CE	Contra eletrodo
CI	Cromatógrafo de íons
C_s	Capacitância específica
DFT	Teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory)
DRX	Difração de Raios-X
E°	Potencial termodinâmico padrão
ECSA	Área superficial eletroquimicamente ativa (electrochemical active surface área)
EDX	Energia dispersiva de Raios-X
EF	Eficiência faradaica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER	Eletrodo de referência
ERH	Eletrodo de referência de hidrogênio
ET	Eletrodo de trabalho
F	Constante de Faraday
GNR	Nanofitas de grafeno (graphene nanoribbons)
GONR	Nanofitas de óxido de grafeno (graphene oxide nanoribbons)
HER	Reação de evolução de hidrogênio (hydrogen evolution reaction)
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (high resolution transmission electron microscopy)
i	Corrente
I_a	Corrente anódica
I_c	Corrente catódica
j	Densidade de corrente
LSV	Voltametria de varredura linear (Linear sweep voltammetry)
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (multiwalled carbon nanotubes)

η	Sobrepotencial
PC	Papel carbono
PCA	Potencial de circuito aberto
Q	Carga
RDS	Etapa determinante da velocidade (Rate determining step)
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
SEM	Microscopia Eletrônica De Varredura (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopia Eletrônica De Transmissão (Transmission Electron Microscopy)
TCD	Detector de condutividade térmica (Thermal conductivity detector)
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
N	Velocidade de varredura
VC	Voltametria de varredura cíclica
vs.	Versus
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (X-ray photoelectron spectroscopy)
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação dos catalisadores usando metais não nobres reportados na literatura para eletrorredução de NO_3^- em NH_3	31
Figura 2. Vista esquemática da estrutura atômica relaxada do composto Co_3O_4 (a) em <i>bulk</i> , b) octaedro CoO_6 e tetraedro CoO_4	33
Figura 3. Gráfico da variação do potencial aplicado com o tempo, apresentando o potencial inicial como E_1 e o potencial final E_2 . Dado que E_1 é positiva é apenas para ilustração. Adaptado da referência [75].....	39
Figura 4. Diagrama de blocos de um espectrofotômetro de absorção atômica de feixe único. Fonte: adaptado da referência [74].	42
Figura 5. Imagem representativa do esquema de síntese dos compósitos para as diversas variações de óxidos de Co com GNR ou não.	52
Figura 6. Eletrodo de PC em diferentes carregamentos do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $A = 1 \text{ cm}^2$: (a) 19,0; (b) 37,5; (c) 56,0; (d) 75,0; (e) $150 \mu\text{g cm}^{-2}$	53
Figura 7. Imagem representativa do esquema da digestão ácida dos compósitos e padrões para posterior análise no AAS.....	54
Figura 8. Imagem da célula eletroquímica tipo H com compartimento do cátodo e anodo separado por vidro sinterizado; conjunto com três eletrodos: eletrodo de referência (ERH), eletrodo de trabalho (PC com e sem modificação) e contra eletrodo (haste de grafite).	55
Figura 9. Imagem da célula eletroquímica tipo H com compartimento do cátodo e anodo separado por membrana de Nafion 117; conjunto com três eletrodos: eletrodo de referência (ERH), eletrodo de trabalho (PC com e sem modificação) e contra eletrodo (haste de grafite).	56
Figura 10. Potenciostato/galvanostato (A) PGSTAT128N da Autolab com um módulo FRA2.X e (B) AFCEP1 da Pine Research Instrumentation.	57

Figura 11. Imagem de um Cromatógrafo de Íons modelo 930 Compact IC Flex 9componente da direita) e um autoinjeter 915 IC autosampler flex (componente da esquerda), ambos da Metrohm. Fonte: do autor.....60

Figura 12. Imagem de um espectrofotômetro UV–visível da Hitachi (modelo U3000).60

Figura 13. a) espectros de Raman, b) espectros de DRX, e c) espectros de HR–XPS para O 1s e Co 2p para o GNR e Co₃O₄ (puros), as diferentes combinações de Co₃O₄ com GNR (Co₃O₄(.)GNR) e Co₃O₄GNR pós–estabilidade).....69

Figura 14. Espectros de XPS exploratório de Co₃O₄(Cont.75%), GNR(Cont.0%), variações de Co₃O₄(.)GNR e o Co₃O₄GNR pós estabilidade.....71

Figura 15. Espectros de HR–XPS para C 1s para o GNR(Cont.0%), Co₃O₄(Cont.75%), variações de Co₃O₄(.)GNR e Co₃O₄GNR pós–estabilidade.74

Figura 16. Curvas de TG obtidas para os materiais GNR(Cont.0%) e Co₃O₄(Cont.75%) puros, e para as diferentes variações de Co₃O₄(.)GNR.76

Figura 17. Imagens com mapeamento SEM para Co₃O₄(Cont.75%), para as diferentes variações Co₃O₄(.)GNR e para Co₃O₄GNR pós–estabilidade.....78

Figura 18. Imagens de TEM e HR-TEM, usadas para produzir os padrões de difração de elétrons e as imagens do padrão de difração de elétrons para a amostra de Co₃O₄(Cont.75%), variações de Co₃O₄(.)GNR e Co₃O₄GNR pós estabilidade. A amostra GNR(Cont.0%)80

Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de PC modificados com os compósitos, obtidos em solução aquosa de K₂SO₄ 0,1 M saturada em Ar sem a presença de nitrato e com 40 mM de nitrato, com potenciais de varredura de 50 mV s⁻¹. Voltamogramas registrados de 1,65 a – 0,35 V para primeira linha (a – e) e de 0,7 a –0,7 V para segunda linha (f – j).....83

Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com 37,5 µg cm⁻² de Co₃O₄(Cont.55%)GNR em K₂SO₄ 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO₃⁻ (10 – 100 mM). O potencial foi mantido constante durante 10 s em cada vértice das voltametrias. O procedimento se iniciou no

potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE I).....85

Figura 21. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO_3^- (10 – 100 mM). A inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado.....86

Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC puro e PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- . O potencial foi mantido constante durante 10 s em cada vértice das voltametrias. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE I).....87

Figura 23. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC puro e PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- . A inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esses eletrodos puro ou modificados.88

Figura 24. Resultados de EIE (gráfico de Nyquist) para o (a) eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M em diferentes concentrações de NaNO_3 (10 – 100 mM) e (b) diferentes eletrodos em K_2SO_4 0,1 M em 40 mM de NaNO_3 . Faixa de frequência: 100 kHz – 10 mHz usando o valor do PCA como potencial constante para aquisição da EIE. Para ambos os experimentos, o eletrólito foi saturado em Ar.89

Figura 25. Voltamogramas de: Voltametria de varredura linear (LSV) registrados para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, na presença de diversas concentrações de nitrato a taxa de varredura de 5 mV s^{-1} . As varreduras foram iniciadas em 0,2 V.92

Figura 26. Voltamogramas de: Voltametria de varredura linear (LSV) registrados para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ dos diferentes catalisadores ($\text{Co}_3\text{O}_4(.)\text{GNR}$,

Co₃O₄(Cont.75%) e GNR(Cont.0%), e para o PC sem modificação empregado em K₂SO₄ 0,1 M saturado com Ar, na presença de 40 mM de nitrato a taxa de varredura de 5 mV s⁻¹. As varreduras foram iniciadas em 0,2 V.....92

Figura 27. Resultados cronoamperométricos obtidos para os diferentes potenciais (-0,5; -0,6 e -0,7 V vs. ERH) obtidos para o catalisador Co₃O₄(Cont.55%)GNR empregado em K₂SO₄ 0,1M saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO₃. Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.93

Figura 28. Resultados cronoamperométricos obtidos em -0,6 V vs. ERH obtidos para o catalisador Co₃O₄(Cont.55%)GNR empregado em K₂SO₄ 0,1M saturado em Ar na presença de diferentes concentrações de NaNO₃. Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.94

Figura 29. Resultados cronoamperométricos obtidos em -0,6 V vs. ERH para os diferentes catalisadores: diferentes variações de Co₃O₄(.)GNR, Co₃O₄(Cont.75%), GNR(Cont.0%) e PC sem modificação, empregado em K₂SO₄ 0,1M saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO₃. Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.95

Figura 30. Curvas padrão de calibração no UV-visível (figuras da coluna da esquerda) usadas para quantificar NH₄⁺, N₂H₄, NO₃⁻ e NO₂⁻. As figuras da direita apresentam o comportamento linear baseado nas respostas obtidas no UV-visível para cada composto na sua faixa de concentração avaliado com sua respectiva equação linear.96

Figura 31. Curvas padrão de calibração no CI (figuras da coluna da esquerda) usadas para quantificar NH₄⁺, NO₃⁻ e NO₂⁻. As figuras da direita apresentam o comportamento linear baseado nas respostas obtidas no CI para cada composto na sua faixa de concentração avaliado com sua respectiva equação linear.....97

Figura 32. Taxa de rendimento de NH₄⁺ e EF obtidos em três horas de CA, experimentos conduzidos em K₂SO₄ 0,1 M saturado em Ar e nas seguintes condições: catalisador Co₃O₄(Cont.55%)GNR em carregamento de 37,5 µg cm⁻² em 40 mM de nitrato em diferentes potenciais; (b) catalisador Co₃O₄(Cont.55%)GNR em carregamento de 37,5 µg cm⁻² em diferentes concentrações de nitrato aplicando potencial de -0,6 V vs. ERH; (c) para os

diferentes catalisadores em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em 40 mM de NO_3^- aplicando potencial de $-0,6 \text{ V vs. ERH}$98

Figura 33. Resultados obtidos após três horas de CA em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar, aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ na presença de 40 mM de NaNO_3 , em potenciais de $-0,5$, $-0,6$ e $-0,7 \text{ V vs. ERH}$ (a) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (d) migração de NO_3^- ; Aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ na presença de 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 e 100 mM de NaNO_3 (b) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (e) migração de NO_3^- ; Aplicando o PC sem e com modificação das variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em 40 mM de NaNO_3 a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ (c) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 100

Figura 34. Respostas obtidas para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregando K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar: (a) LSV registrada a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ($0,2$ a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados CA ($-0,6 \text{ V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para retirada de alíquotas da solução; (c) resultados do EIE (gráfico de Nyquist); curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ nos ramos anódicos (d) e catódicos (e) da célula H; curvas UV utilizadas para quantificar NO_3^- nos ramos (f) anódicos e catódico (g); curvas do UV-visível usadas para quantificar hidrazina (h) e NO_2^- (i) no ramo catódico da célula..... 102

Figura 35. PC modificado com diferentes carregamentos de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar e 40 mM de NO_3^- : LSVs a taxa de varredura de 5 mV s^{-1} , foram iniciadas em $0,2 \text{ V}$ para os carregamentos de (a)19, (b) 56, (c) 75 e (d)150 $\mu\text{g cm}^{-2}$; resultados cronoamperométricos obtidos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ para os diferentes carregamentos (e)19, (f) 56, (g) 75 e (h)150 $\mu\text{g cm}^{-2}$: Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas..... 104

Figura 36. Resultados obtidos após três horas de experimentos cronoamperométricos – $0,6 \text{ V vs. ERH}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar, aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de 19, 37,5, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$ na presença de 40 mM de NaNO_3 : (a) Taxa de rendimento de NH_4^+ e EF; (b) Eficiência de Conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (c) Migração de NO_3^- 105

Figura 37. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 nos ramos anódico e catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 107

Figura 38. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ da célula H com membrana de Nafion 117: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 109

Figura 39. Espectros de FTIR in situ para o eletrodo de CV modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (como ET) na presença de 40 mM de NaNO_3 e 0,1 M de K_2SO_4 : (a) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, 0,2 a $-0,8 \text{ V vs. ERH}$) e espectro PCA; (b) em diferentes tempos (após 10 min de cronoamperometria em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ para aquisição de cada espectro) e espectro do PCA. 111

Figura 40. Espectro de Raman in situ para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ suportado em carbono em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ (como ET) em 0,1M de K_2SO_4 e 40 mM de NaNO_3 : (a e c) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de 0,6 a $-1,0 \text{ V vs. ERH}$) e espectro de PCA; (b e d) em diferentes tempos (após 10 min de CA em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA. 113

Figura 41. Diagrama de energia livre para produção de NH_3 . Cores dos átomos da estrutura interna: azul escuro = Co, verde = O, azul = N e Branco = H..... 115

Figura 42. Curvas de UV usadas para quantificar nitrato em ambos os ramos da célula H (alíquotas: ânodo, 60 µL; cátodo 20 µL) após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicados a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- 139

Figura 43. Curvas de CI usadas para quantificar nitrato em ambos os ramos da célula H (alíquotas de 500 µL ânodo e cátodo) após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- 139

Figura 44. Curvas no UV usadas para quantificar NO_3^- após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquotas: ânodo, 60 µL; cátodo 20 µL). 140

Figura 45. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 20 µL) 140

Figura 46. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 100 µL)..... 141

Figura 47. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- (alíquota de 20 µL). 141

Figura 48. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- (alíquota de 100 µL). 142

Figura 49. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 20 µL)..... 142

Figura 50. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 100 µL)..... 143

Figura 51. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NO_2^- após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ aplicado ao catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de $100 \mu\text{L}$) usando a Célula H com membrana de Nafion 117.... 143

Figura 52. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$), (b) catódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de $100 \mu\text{L}$) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ no catalisador de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ 144

Figura 53. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$), (b) catódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de $100 \mu\text{L}$) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ no catalisador de PC modificado com $19 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ 144

Figura 54. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$), (b) catódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de $100 \mu\text{L}$) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ no catalisador de PC modificado com $56 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ 144

Figura 55. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$), (b) catódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de $100 \mu\text{L}$) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ no catalisador de PC modificado com $75 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ 145

Figura 56. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$), (b) catódico (alíquota de $20 \mu\text{L}$) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de $100 \mu\text{L}$) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ no catalisador de PC modificado com $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ 145

Figura 57. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $19 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist; (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 147

Figura 58. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $56 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist; (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 148

Figura 59. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $75 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist; (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 149

Figura 60. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist; (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- 150

Figura 61. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos ($19, 56, 75$ e $150 \mu\text{g cm}^{-2}$) de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H. O

procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNCICE I). 151

Figura 62. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos (19, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$) de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com 40 mM de NO_3^- na célula H; a inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado. 151

Figura 63. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H com membrana de Nafion 117. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNCICE I). 152

Figura 64. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H com membrana de Nafion 117; a inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado..... 152

Figura 65. Espectros de FTIR in situ para o eletrodo de CV modificado com 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (como ET) em 0,1 M de K_2SO_4 : (a) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, 0,2 a -0,8 V vs. ERH) e espectro PCA; (b) em diferentes tempos (após 10 min de cronoamperometria em -0,6 V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro do PCA. 154

Figura 66. Espectro de Raman in situ para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ suportado em carbono em carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (como ET) em 0,1M de K_2SO_4 : (a e c) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de 0,6 a -1,0 V vs. ERH) e espectro de PCA; (b e d) em diferentes tempos (após 10 min de CA em -0,6 V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA..... 154

Figura 67. Espectros de Raman in situ em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de 0,6 a -1,0 V vs. ERH) e espectro de PCA para os catalisadores suportados em carbono em carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$, como ET:

Co₃O₄(Cont.75%) em (a) 0,1M de K₂SO₄, (b) 0,1 M K₂SO₄ + 40 mM de NaNO₃ e (c) GNR(Cont.0%); espectros em diferentes tempos (após 10 min de CA em -0,6 V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA para: Co₃O₄(Cont.75%) em (d) 0,1M de K₂SO₄, (e) 0,1 M K₂SO₄ + 40 mM de NaNO₃ e (f) GNR(Cont.0%) 0,1 M K₂SO₄ + 40 mM NaNO₃.
 155

Figura 68. Representação do catalisador Co₃O₄(111)(Cont.55%)GNR após a otimização completa da geometria..... 156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa utilizada de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GNR e Ureia para síntese dos diferentes catalisadores: $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ e diferentes variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$. ..51

Tabela 2. Posições, fatores de sensibilidade relativa (RSF) e porcentagens atômicas e de massa para os catalisadores puros $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e para as amostras nas diferentes variações $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade. 72

Tabela 3. Análise elementar para o $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ 75

Tabela 4. Resultados do AAS obtidos para $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e para as diferentes variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ 77

Tabela 5. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondentes às VCs Figura 20 e valores de ECSA para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO_3^- (10 – 100 mM). 86

Tabela 6. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondente as VCs da Figura 22 e valores de ECSA para os eletrodos de PC puro e PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- 88

Tabela 7. Valores de resistência da solução eletrolítica (R_s) e transferência de carga (R_{tc}) obtidos para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregando K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar na presença de várias concentrações de NaNO_3 . Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIE (Figura 24a). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA. 90

Tabela 8. Valores de resistência da solução eletrolítica (R_s) e transferência de carga (R_{tc}) obtidos para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ dos diferentes catalisadores, empregando 0,1 M de K_2SO_4 saturado com Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 . Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIE (Figura 24b). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA. 91

Tabela 9. Porcentagem de migração de NO_3^- em relação ao tempo obtidos a partir dos resultados de UV para o ramo anódico da célula H. O experimento foi conduzido usando 0,1 M de K_2SO_4 saturado com Ar na presença de 40 mM de NO_3^- (adicionado apenas no ramo catódico), sem aplicação de potencial. 101

Tabela 10. Visão geral de catalisadores, potenciais, eficiência de conversão de nitrato, eficiência faradaicas e seletividade de amônia. 103

Tabela 11. Posição e porcentagens de grupos funcionais ou estados químicos presentes no GNR(Cont.0%), Co_3O_4 (Cont.75%), as diferentes variações de Co_3O_4 (.)GNR e ao Co_3O_4 GNR pós-estabilidade, obtidos a partir do espectro de HR XPS apresentado nas Figuras 13 e 15. 137

Tabela 12. Valores de R_s e R_{tc} obtidos para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos de Co_3O_4 (Cont.55%)GNR empregando K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 na célula H e da célula H com membrana de Nafion 117 Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIS (Figura 38c – Figura 60c). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA..... 146

Tabela 13. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondente as VCs Figuras 62 e 64 e valores de ECSA para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos (19, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$) de Co_3O_4 (Cont.55%)GNR em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com 40 mM de NO_3^- na célula H; e na célula H com membrana de Nafion 117 para o carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ 153

Tabela 14. Taxas médias de rendimento de NH_4^+ após três horas de CA Quantificação obtida a partir de resultados de UV-visível e CI (APÊNDICE B). 157

Tabela 15. Valores de PCA medidos nos experimentos de voltametrias cíclicas obtidos em uma região de potencial não faradaica usados nas Figuras 20, 22, 61e 63..... 158

Tabela 16. Correção de Energia de Ponto Zero e Contribuições entrópicas para as energias Livres..... 159

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. Produção de amônia	25
1.2. Métodos eletroquímicos para síntese de NH₃.....	26
1.2.1. Redução eletrocatalítica de N ₂	27
1.2.2. Redução eletrocatalítica de NO ₃ ⁻	28
1.3. Avanços recentes nas estratégias de projeto e construção de catalisadores.....	29
1.3.1. Metais não nobres	31
1.3.2. Catalisadores a base de Co ₃ O ₄ para produção de NH ₃	33
1.3.3. Nanofitas de grafeno.....	35
2. OBJETIVO GERAL	37
2.1. Objetivos específicos.....	37
3. DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	38
3.1. Técnicas de caracterização eletroquímicas	38
3.2. Técnicas de caracterização física e elemental.....	40
3.2.1. Termogravimetria e Análise Elemental.....	40
3.2.2. Espectroscopia de Absorção Atômica Com Chama	41
3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), e Energia dispersiva de Raios-X (EDX)	42
3.2.4. Difração de Raios-X (DRX)	43
3.2.5. Raman.....	44

3.2.6.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
3.2.7.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio-X (XPS).....	45
3.2.8.	Cromatografia.....	46
3.2.9.	Espectrofotômetro UV-visível.....	47
3.2.10.	Teoria Funcional da Densidade (DFT).....	47
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1.	Limpeza das vidrarias.....	49
4.2.	Materiais e métodos.....	49
4.2.1.	Reagentes.....	49
4.2.2.	Sínteses.....	50
4.2.3.	Preparação do eletrodo.....	52
4.2.4.	Preparo amostra para digestão.....	53
4.2.5.	Preparo das amostras para análise de TEM, HR-TEM, SEM e EDX.....	54
4.3.	Aparatos e medidas eletroquímicas.....	54
4.3.1.	Voltametria de varredura cíclica, voltametria de varredura linear estacionária e cronoamperometria.....	54
4.3.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, determinação da área superficial eletroquimicamente ativa e eficiência faradaicas.....	57
4.4.	Aparatos de medidas físicas e químicas.....	58
4.5.	Aparatos e medidas para quantificação dos produtos formados.....	59
4.8.	Tratamento e equações aplicadas.....	63

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1. Caracterização dos materiais	68
5.1.1. Análise elementar, TG e AAS	75
5.1.2. Caracterizações de SEM e TEM.....	77
5.2. Atividade catalítica para reação de redução de nitrato para produção de amônia usando compósitos sintetizados e depositados na superfície de um eletrodo de papel carbono	82
5.2.1. Perfil eletroquímico, C_{dc} , ECSA e espectroscopia de impedância	82
5.2.2. Estudo eletroquímico de voltametria de varredura linear e cronoamperometria	91
5.3. Análise dos produtos resultantes da eletrorredução de NO_3^-	95
5.3.1. Diferentes carregamentos do catalisador $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$	104
5.3.2. Migração eletroquímica de NO_3^- do ramo catódico para anódico da célula H	106
5.4. Técnicas in situ para identificar os intermediários e produtos gerados durante a eletrorredução de NO_3^-	110
5.4.1. Medições de FTIR in situ	111
5.5. Mecanismo de produção de NH_3 a partir de cálculos de DFT.	114
6. CONCLUSÃO	118
7. REFERÊNCIAS	120
APÊNDICE A – DADOS EXTRAIDOS DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO	137

APÊNDICE B – CURVAS USADAS PARA QUANTIFICAR AMÔNIO, NITRATO E NITRITO	139
APÊNDICE C – DADOS EXTRAIDOS DOS GRÁFICOS DE NYQUIST E MEDIDAS DE PH.....	146
APÊNDICE D – RESPOSTAS OBTIDAS PARA OS DIFERENTES CARREGAMENTOS DO Co₃O₄(Cont.55%)GNR NO PC.....	147
APÊNDICE E – VOLTAMETRIAS CICLICAS USADAS PARA OBTER VALORES DE ECSA.....	151
APÊNDICE F – ESPCETROS <i>IN SITU</i> PARA COMPOR O MECANISMO DE REDUÇÃO DE NITRATO.....	154
APÊNDICE G – REPRESENTAÇÃO DO CATALISADOR Co₃O₄(Cont.55%)GNR APÓS A OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA	156
APÊNDICE H – TAXAS MÉDIAS DE RENDIMENTO DE NH₄⁺	157
APÊNDICE I – VALORES DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	158
APÊNDICE J – VALORES DE VARIAÇÕES NA ENERGIA DO PONTO ZERO E O TERMO ENTRÓPICO.....	159
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	160

1. INTRODUÇÃO

1.1. Produção de amônia

A amônia tem desempenhado um papel essencial na vida humana, visto que tem sido um dos produtos químicos mais utilizados na indústria química como matéria-prima para uma série de produtos contendo nitrogênio, empregado na indústria de fertilizantes, têxtil e farmacêutica [1–4]; além de ser considerado um promissor transportador de energia limpa por ser livre de carbono, devido ao seu alto teor de hidrogênio (17,6% em massa), alta densidade de energia ($4,3 \text{ kWh kg}^{-1}$) [1,3,5], e por permanecer na forma líquida em temperatura ambiente em condição de ~ 10 bar, o que torna seu armazenamento e distribuição relativamente fáceis, além do custo relativamente menor em relação ao gasto energético para comprimir H_2 em 700 bar [6].

O gás N_2 como principal componente do ar (78%) tem sido utilizado para produção de amônia há mais de um século, através da reação industrial de N_2 e H_2 em larga escala pelo método convencional de Haber–Bosch (HB) [7]. Para esse processo, grandes quantidades de consumo de energia são necessárias, cerca de 2% da energia global são utilizadas visto que essa reação ocorre sob elevadas condições de temperatura e pressão ($400 - 500^\circ\text{C}$ e $150 - 300 \text{ atm}$) na presença de catalisadores heterogêneos [8,9]. Para obtenção de NH_3 nesse processo são obtidos rendimento inferiores a $200 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [7]. Além disso, são gerados cerca de 1,5 % de CO_2 da emissão global [3]. Considerando a demanda por NH_3 , há a necessidade de uma abordagem limpa e mais sustentável para sua obtenção, em meio aquoso e em condições ambientais [10].

Várias rotas eletroquímicas estão em desenvolvimento. Por exemplo, o H_2 necessário para a reação HB pode ser obtida da eletrolise da água, ou a síntese de NH_3 por meio da redução eletroquímica de N_2 ou NO_3^- .

1.2. Métodos eletroquímicos para síntese de NH_3

O desenvolvimento de tecnologias de energias sustentáveis para diminuição da dependência dos combustíveis fósseis se torna cada vez mais emergente e a eletroquímica é uma importante conexão com a catálise [11–13]. Este é um ramo da química preocupado com a inter-relação dos efeitos elétricos e químicos, com ênfase na aplicação de métodos eletroquímicos. Existem diversos estudos para a eletrossíntese de amônia, dentre eles a obtenção de NH_3 através da redução eletroquímica de N_2 , NO_2^- e NO_3^- [14–19]. A aplicação desses estudos requer uma compreensão dos princípios fundamentais das reações dos eletrodos e das propriedades elétricas da interface eletrodo-solução, além disso, nesses sistemas os eletrólitos mais utilizados são soluções líquidas contendo espécies iônicas, nas quais devem ser suficientemente condutores e ter baixa resistência [16,20,21].

A influência dos diferentes eletrodos e suas propriedades na análise das taxas de reações também são consideradas, operando não somente como doadores e receptores de elétrons, mas fornecendo sítios ativos para o processo de adsorção de intermediários da reação catalisada [21]. Para isso, um bom eletrocatalisador deve ser estável, ativo e ser altamente seletivo ao produto de interesse [22]. Visando aprimorar a resposta catalítica e diminuir os custos com menores quantidades de metais, os materiais de suporte são fundamentais na construção desses eletrocatalisadores, visto que são usados para suportar e dispersar uniformemente os sítios ativos dos metais utilizados, aumentando a área superficial ativa disponível, devem ter boa condutividade elétrica e boa interação com o substrato e o catalisador, além de serem resistentes a corrosão e de fácil recuperação do catalisador etc. [16,20].

Nessa busca pela obtenção de amônia, a sua síntese eletroquímica fornece uma direção na pesquisa para substituição do método convencional de HB, devido as suas condições de produção moderadas e da capacidade de integração com recursos renováveis [23].

1.2.1. Redução eletrocatalítica de N₂

A síntese eletroquímica de NH₃ pode ser obtida através da redução eletrocatalítica de nitrogênio (RRN). Nesse sistema, a síntese da NH₃ origina-se da redução de N₂ e da dissociação da H₂O, controlada pela tensão aplicada em condições ambientais. Nesse processo, são obtidos 20% a mais de eficiência energética termodinâmica em relação ao método de HB [24]. Mas apesar de fornecer uma rota que possibilita a obtenção de amônia através das reações RRN, são necessárias 941 kJ mol⁻¹ para quebrar as ligações N≡N que são extremamente estáveis bem como a limitada solubilidade de N₂. Além da reação de evolução de hidrogênio (HER) ser bastante competitiva e levar à baixa seletividade [23].

Assim, um projeto específico para geração de catalisadores é necessário não apenas para aumentar a atividade de produção de amônia, mas também para suprimir a HER. Por exemplo, a utilização de nanocristais de Au [17] favoreceu a redução de N₂ devido as facetas nanoestreladas (321) de Au sendo obtidos 10,2% de Eficiência Faradaica (EF) e rendimentos de 2,6 µg h⁻¹ cm⁻² de NH₃. Buscando o aprimoramento da EF, Zhang e colaboradores [25] obtiveram 14,23% de eficiência e atribuíram essa performance aos átomos de Ru dispersos uniforme e regularmente na estrutura de C dopado com N, substituindo os átomos de Zn da estrutura de ZIF-8, uma série de estruturas de imidazolato zeolítico (ZIF, sigla do inglês) é um tipo de estruturas metal-orgânica (MOF, sigla do inglês), com produção de NH₃ de 16,68 µg h⁻¹mg_{cat}⁻¹ a -0,4 V vs. ERH. Apesar de obter melhores EF, o desafio de um sistema sob baixos sobrepotenciais e pequenas densidades de correntes são desejáveis para maior seletividade de NH₃, já que a evolução de hidrogênio domina em altos sobrepotenciais. Os nanorreatores de W₁₈O₄₉ dopados com Fe mostraram que este catalizador otimiza a energia de adsorção do nitrogênio com barreira muito menor na RRN, devido ao aumento das vacâncias de O que expõe mais os sítios ativos de W sendo obtidos 24,7 µg h⁻¹ mg_{cat}⁻¹ e EF de 20% em menor sobrepotencial de -0,15 V vs. ERH [26].

Apesar dos esforços para otimizar o processo eletroquímico, a baixa solubilidade do N₂ e as reações competitivas de HER levaram o processo a obter baixas eficiências faradaicas e taxas de reação inferiores a 10 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ [10]. Esses resultados estão longe de atender as demandas práticas, assim, é importante encontrar outras fontes alternativas de nitrogênio com

alta reatividade e elevada eficiência de transferência de elétrons para promover a produção eletroquímica de NH_3 .

1.2.2. Redução eletrocatalítica de NO_3^-

Como alternativa ao N_2 inerte, o NO_3^- destaca-se como rota promissora devido à energia relativamente menor para dissociação da ligação dupla $\text{N}=\text{O}$ (204 kJ mol^{-1}), [10,27] o que permite uma cinética de reação muito mais rápida para produção de amônia. Os íons nitrato são amplamente disponíveis em águas residuais, sendo um dos poluentes de maior ocorrência nas águas superficiais e subterrâneas, oriundos de resíduos industriais e nucleares líquidos, excremento de gado e fertilizantes químicos. Além disso, o nitrato ameaça diretamente a saúde humana, contribuindo para várias doenças como cancro, problemas no fígado e síndrome do bebê azul que estão ligados diretamente a ânions de nitrito (NO_2^- , produto de transformação de NO_3^-) [28–31]. É recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) que o limite de NO_3^- em água potável não deve ser superior a 50 ppm [31,32]. Além de que, para esse processo, utiliza-se água como fonte de prótons, eliminando o consumo de combustíveis fósseis e zero emissão de CO_2 [28]

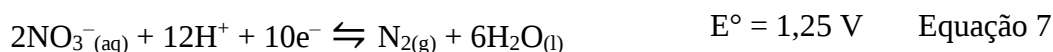
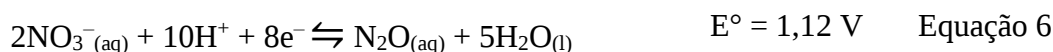
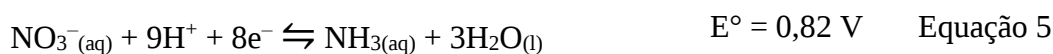
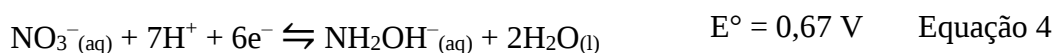
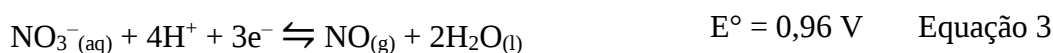
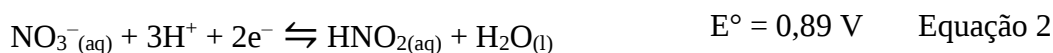
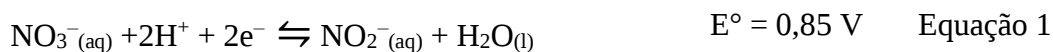
Essas questões o tornam uma fonte atraente de nitrogênio, permitindo abordar questões ambientais simultaneamente ao baixo consumo de energia e elevada eficiência faradaica.

Em mais detalhes, a Reação de Redução de Nitrato (RRNO_3^-) à amônia tem chamado a atenção devido as suas vantagens excepcionais [2,23,28,33–37]: (i) alternativa sustentável sobre o processo HB, (ii) vantagem energética em relação a reação de redução de nitrogênio, (iii) nas reações eletroquímicas, os elétrons atuam como agentes redutores ecologicamente corretos, atendendo as questões energéticas sem impactar negativamente o meio ambiente, (iv) da sua capacidade de remover nitratos e (v) suas vantagens em síntese eficaz e controlável de produtos de elevado valor comercial (amônia e hidroxilamina, por exemplo), selecionando eletrodos apropriados e parâmetros experimentais. Para este último, desenvolver um catalisador de alto desempenho para RRNO_3^- baseado em uma estratégia reacional é a chave e o pré-requisito para alcançar a conversão altamente eficiente e seletiva de nitrato à amônia.

1.3. Avanços recentes nas estratégias de projeto e construção de catalisadores

A transformação eletrocatalítica de NO_3^- em amônia é uma reação complexa e requer uma transferência de 9H^+ e 8 elétrons (Equação 5), onde o NO_3^- (aq) é convertido em NO_2^- e depois em HNO_2 , NO , NH_2OH^- e então formando NH_3 [38]. Nessa reação o N_2 é inevitavelmente gerado (Equação 7). Desses produtos, a seletividade preferencial para N_2 ou NH_3 é frequentemente alvo na literatura devido as suas aplicabilidades [3,4,8,11,23,39]. Esse desempenho eletrocatalítico é regido principalmente pelos catalisadores; sendo este o maior desafio na produção em larga escala de NH_3 através RRNO_3^- , visto que desenvolver um catalisador adequado à produção de NH_3 é altamente desejado e apresenta grandes desafios tanto na ciência fundamental quanto na engenharia [33].

As reações de redução eletrocatalítica de nitrato podem levar a produtos como NO_2^- , NH_2OH^- , NH_3 e N_2 com os potenciais padrões redox vs. ERH para essas reações típicas são fornecidas (Equação 1 – Equação 7) [38]:



Para obtenção seletiva de NH_3 muitos esforços têm sido realizados para construção de catalisadores eficientes que tem sido bem documentado na literatura. Como o uso de metais nobres, como Au, Pd, Pt, Rh, Ru [10,15,39–41], metais não nobres como Fe, Cu, Co e Ni [26,32,42–44] e metais nobres/não nobres (Cu, Pd, Pt, Rh) e CuAu [45,46], que exibiram atividade eletroquímica elevadas.

Zhang e colaboradores [46] produziram uma liga de átomo único (SAA, sigla do inglês) Au_1Cu (111) com vacâncias superficiais de Cu para produção do catalisador $\text{Cu}(\text{V}_{\text{Cu}}-\text{Au}_1\text{Cu})$ que alcançou 98,7% de EF com taxa de produção de $555 \mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $-0,2 \text{ V vs. ERH}$ e acreditam que a migração dos elétrons do Cu para os átomos de Au cria sítios mais ativos de Cu deficientes em elétrons que promovem a geração de espécies de H^* ativas para hidrogenação do NO_3^- . Já Cai e colaboradores [36] obtiveram 100% de EF e rendimento de $326,7 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ em $-0,55 \text{ V vs. ERH}$ empregando um catalisador de Ni_1Cu e atribuíram a forte interação do Ni com o intermediário NOOH^* o favorecimento a produção de NH_3 . Similarmente, o catalisador Bi_1Pd [41] levou à diminuição da barreira de energia na etapa $^*\text{NO} \rightarrow ^*\text{NOH}$ devido ao acoplamento eletrônico do átomo de Bi com os átomos vizinhos de Pd levando a rendimento de $33,8 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de NH_3 em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ com EF de 99,6%.

Já Singh e colaboradores [38] reportaram que a liga de PtRu levou a EF para NH_3 em valores $>93\%$ e assumiram que a incorporação de Ru na composição do catalisador aumentou a energia de ligação dos intermediários em proporção de $\text{Pt}_{78}\text{Ru}_{22}/\text{C}$ em seis vezes mais ativa que a Pt pura. Da mesma forma, Matsushima e colaboradores [45], sintetizaram Cu/Pd em diferentes proporções (1:1, 5:1, 10:1) e obtiveram desempenho aprimorado com o aumento do teor de Cu com 98% de EF.

Em condições ambientais, Li e colaboradores [10] obtiveram a taxa de produção de amônia em $5,56 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ou $1,17 \text{ mmol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a partir RRNO_3^- usando nanoaglomerados de núcleo/casca de Ru dopado com oxigênio por meio de uma rota sol-gel. Os autores assumem a principal contribuição aos radicais de hidrogênio que são gerados da supressão H-H durante dimerização da água, obtidos através da deformação de tração na rede.

Embora exista muitos catalisadores como os citados acima e que apresentam atividade catalítica desejável com alto valor de EF e seletividade, a sua aplicação é reduzida em larga escala devido ao seu elevado custo e recursos raros limitados, o que torna os catalisadores com metais não nobres foco de investigação.

1.3.1. Metais não nobres

Em contraste, os metais de transição não nobres como Fe, Co, Cu e Ni e suas ligas têm chamado atenção em virtude dos seus recursos abundantes e pelas condições catalíticas favoráveis [23]. Materiais a base desses metais, incluindo seus óxidos metálicos, fosfetos, entre outros, tem sido amplamente estudado como catalisadores com promissor potencial para aplicação na síntese eletroquímica de NH_3 através da RRNO_3^- [18,38,43,47–49].

Na Figura 1 são apresentados alguns desses catalisadores empregados para a síntese eletroquímica de NH_3 através da RRNO_3^- [34]. A figura mostra valores de rendimento de amônia, densidade de corrente e EF para esses catalisadores.

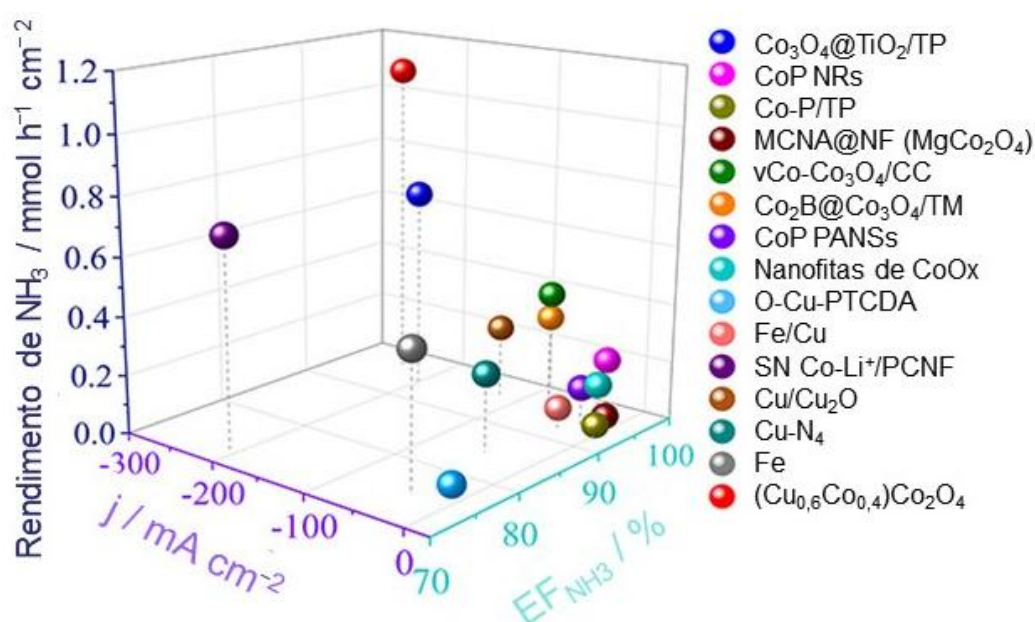


Figura 1. Comparação dos catalisadores usando metais não nobres reportados na literatura para eletrorredução de NO_3^- em NH_3 .

Fonte: figura adaptada da referência [34].

Como visto acima, os materiais a base de Co provam ser candidatos promissores na catálise de conversão do NO_3^- para produção de NH_3 , com alta densidade de corrente e elevada EF. Por exemplo, matrizes de folhas de Co-CoO [50] apresentam excelente EF de 93,8% com rendimento de amônia de $194,46 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Um catalisador de Co-NC rico em mesoporos

3D (NC = carbono dopado com N) [9] pode converter nitrato eletrocataliticamente em NH_3 em $1,25 \pm 0,023 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ em $-0,7 \text{ V vs. ERH}$ a $95,35 \pm 1,75 \%$ de EF.

Outros exemplos são os nanotransportadores de fosfetos de cobalto poroso e amorfo (CoP PANSs) que apresentaram rendimentos de NH_3 em $19,28 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ e EF 94,24% em sobrepotenciais de $-0,5 \text{ V vs ERH}$ [51]; Wang e colaboradores obtiveram maior supressão da reação de HER empregando nanofolhas de CoOx, no qual atribuíram a superfície modificada rica em oxigênios superficiais em local de Co a estabilização do hidrogênio adsorvido levando a maior EF de $93,4 \pm 3,8\%$ em $-0,3 \text{ V vs. ERH}$ em rendimento de $82,4 \pm 4,8 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ [52]; Buscando alcançar aplicações industriais em larga escala, a construção de matrizes tridimensionais com elevada atividade catalítica é desejada, por exemplo, o nanoarranjo de cobalto metálico (Co-NAs) foi preparado por eletrodeposição em tecido de carbono, essa estrutura beneficia a alta adsorção dos intermediários na superfície do Co^0 com seletividade a NH_3 devido à nanoestrutura Co-Nas, que expõe um grande número de sítios ativos e EF de 96% em rendimento de $10,4 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ em $-0,24 \text{ V vs. ERH}$ [53].

Buscando obter benefícios com alta atividade através da incorporação de mais metais de baixo custo, cálculos de DFT revelaram que os íons Al reduzem a densidade da nuvem de elétrons na superfície de Co, facilitando a adsorção de NO_3^- em nanofolhas de Co_2AlO_4 em tecido de carbono ($\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{CC}$) [54] sendo obtidos rendimentos de $7,9 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ com EF de 92,6%; em baixos sobrepotenciais He e colaboradores [55] propuseram a construção de um catalisador em tandem, combinando duas ou mais fases intermediárias cooperativas, os sulfetos binários de Cu-Co em fases Cu/CuOx e Co/CoO levaram a EF de $93,3 \pm 2,1\%$ em taxa de produção de NH_3 de $1,17 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em $-0,175 \text{ V vs. ERH}$; na catálise com vários catalisadores para produção de amônia Carron-Calle e colaboradores [56] propuseram a configuração trimetálica para conversão de NO_3^- em $1,22 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e EF de 4 a 22% em 20 mA cm^{-2} usando um catalisador de espuma de Ni com nanocompósitos de Cu_2O , Ni/Co(OH)x, (Ni/Cu₂O/Co(OH)x).

Dentre tantas variedades de eletrocatalisadores que têm sido desenvolvidos, os óxidos de espinélio também têm recebido interesse para RRNO_3^- . Devido ao seu arranjo de íons flexíveis, estados multivalentes e alta condutividade elétrica, em destaque os Co_3O_4 tem sido capaz de gerar seletivamente NH_3 através da RRNO_3^- .

1.3.2. Catalisadores a base de Co_3O_4 para produção de NH_3

O óxido de cobalto (Co_3O_4) está em uma estrutura espinélio e sabe-se que a unidade da célula contém 16 sítios octaédricos de Co^{3+} em sítios 16d (Co_{Oct}) e 8 sítios tetraédricos de Co^{2+} em sítios 8a (Co_{Tet}) da rede cúbica de face centrada (FCC). Cada átomo de O está ligado a quatro átomos de Co vizinhos, dos quais três são Co_{Oct} (CoO_6) e um Co_{Tet} (CoO_4). A estrutura do espinélio Co_3O_4 em *bulk* é apresentada na Figura 2a-b e apresenta os comprimentos de ligação do O- Co_{Oct} e de O- Co_{Tet} [57,58].

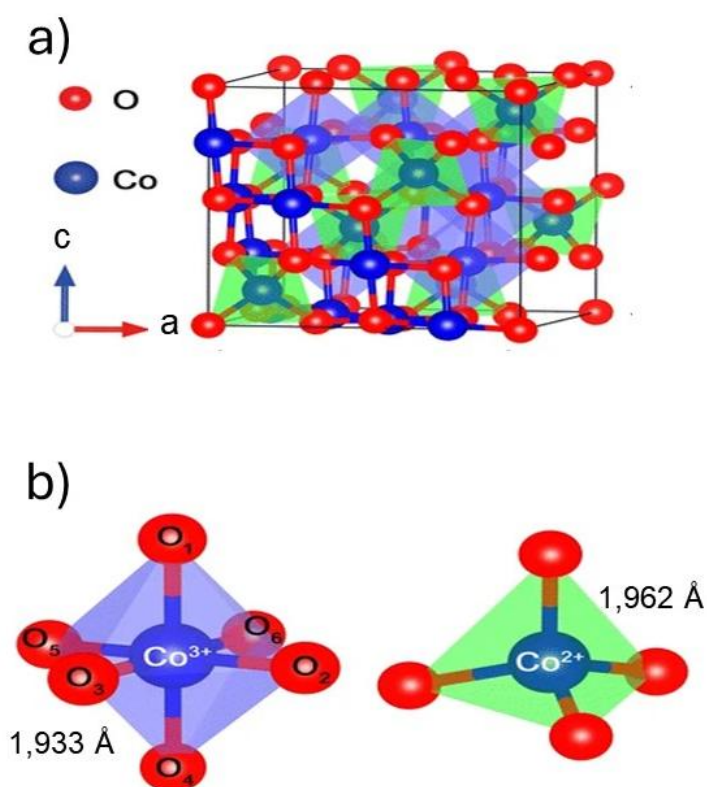


Figura 2. Vista esquemática da estrutura atômica relaxada do composto Co_3O_4 (a) em *bulk*, b) octaedro CoO_6 e tetraedro CoO_4 .

Fonte: Adaptada da referência [57].

Alguns estudos relataram o uso de catalisadores com cátodo de Co_3O_4 para RRNO_3^- . O primeiro relato utilizando essa classe de catalisadores foi reportada por Su e colaboradores, que sintetizaram $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ pelo método sol-gel com eficiência de remoção de NO_3^- -N em 99% e geração de NH_4^+ -N em 6 mg em 10 mA cm^{-2} [59]. Buscando aprimorar os resultados obtidos na redução eletroquímica de NO_3^- à NH_3 , Fu e colaboradores produziram um eletrodo de

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$ (CF = feltro de carbono) com uma estrutura 3D, sendo obtida taxa de $283 \mu\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ de NH_3 e EF de 22,19% atribuídos a sinergia de Co (III) que possui preferência pela adsorção de NO_3^- e Co (II) favorecendo a produção de H^* [60].

Para melhorar os rendimentos de amônia e EF, que ainda estão abaixo do desejável, muitas estratégias foram aplicadas, como a incorporação de elementos ao Co_3O_4 , em exemplo, Niu e colaboradores [61] sintetizaram um catalisador constituído de matrizes de nanofios de $\text{Cu-Co}_3\text{O}_4$ em tecido de carbono, e reportaram que essa estrutura otimiza a variação de energia livre de hidroxidação intermediária de redução de NO_3^- , especialmente para as espécies $^*\text{NOx}^-$ ($x = 1, 2$ e 3) que leva a valores de EF mais elevados em 86,5 % com rendimentos de $36,71 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Outra abordagem é a substituição iônica de Co no sítio tetraédrico ou octaédrico em Co_3O_4 para regular as estruturas eletrônicas locais e modular os comportamentos de adsorção/dessorção de intermediários para aprimorar a eficiência da catálise. Por exemplo, Hu e colaboradores reportaram que a atividade catalítica de RRNO_3^- em Co_3O_4 depende da localização geométrica do Co e apresentaram que no catalisador $(\text{Cu}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Co}_2\text{O}_4$, no lugar de sítios tetraédricos inertes de Co_{Td} substituídos por Cu^{2+} foi atingida uma eficiência de amônia em $1,09 \text{ mmol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $-0,45 \text{ V vs. ERH}$ e EF de 96,5% que foram atribuídos à preferência do NO_3^- em ocorrer nos sítios octaédricos otimizados de Co (Co_{oh}) juntamente com a formação de vacâncias de O (O_v) [62].

A reconstrução dessas superfícies também tem sido bastante explorada, como exemplo o $\text{Co}_3\text{-xNi}_x\text{O}_4$ ($\text{Co}_3\text{-xNi}_x\text{O}_4$, $x = 0, 0,5, 1, 1,5$) cujo nanoarranjo em tecido de carbono com Ni incorporado promove a reconstrução da superfície de Co_3O_4 em $\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}(\text{OH})_2$ como fase ativa podendo facilitar a formação do intermediário $^*\text{NOH}$ e suprimir HER levando a rendimentos de $20 \text{ mg}_{\text{NH}_3} \text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $-1,0 \text{ V vs. ERH}$ com EF de 94,9% [63]. Da mesma forma, a mistura física de nanotubos de $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Co}_3\text{O}_4$ em microeletrodo de papel carbono, com cubos que expõem a rede (100) em razão de Cu para Co de 2,8:1 apresentaram EF superior a 85% e rendimento de NH_3 em $12,76 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a $-0,3 \text{ V vs. ERH}$ [27].

A construção de estruturas defeituosas também tem demonstrado ser uma estratégia promissora para constituição de catalisadores efetivos para RRNO_3^- seletivo para NH_3 , visto que essas estruturas de vacâncias de ânions ou cátions podem alterar os números de coordenação dos átomos do catalisador para formar um sítio mais ativo. Por exemplo, Deng e

colaboradores reportaram que matrizes de nanofolhas de Co_3O_4 com vacâncias de Co em tecido de carbono ($\text{vCo-Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$) ajudaram a aumentar a carga e reduzir a densidade da nuvem de elétrons nos sítios de Co do Co_3O_4 , propiciando a adsorção de NO_3^- à EF de 97,2% e rendimento de $517,5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ [64]; ou o catalisador de enxofre preenchendo vacâncias de oxigênio ($\text{S5-Co}_3\text{O}_4$) que similarmente exibiu taxa de rendimento de NH_3 de $174,2 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ com EF de 89,9% [65]. Conforme apresentado por Meng e colaboradores [66] os átomos de Co próximos às vacâncias de oxigênio servem como sítios ativos e aumentam a adsorção de NO_x^- ($x = 2,3$), obtendo rendimentos de $39,6 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e EF de 96,08%.

Embora os catalisadores a base de metal demonstrem um desempenho promissor para RRNO_3^- , ainda há espaço para melhorias adicionais. Para melhorar o rendimento de produção de amônia, o desempenho dos catalisadores pode ser aprimorado por um material de apoio que permite uma distribuição uniforme dos sítios ativos do metal, alcançada juntamente com boa condutividade com o eletrodo.

1.3.3. Nanofitas de grafeno

O grafeno surgiu como um material de carbono altamente desejável e tem sido empregado em diversas inovações devido a suas propriedades valiosas de alta área superficial, extraordinária estabilidade química e eletroquímica, além da excelente condutividade e facilidade em funcionalização que pode ser utilizada a processos catalíticos específicos [67–72]. Recentemente, pesquisas direcionadas a síntese do grafeno a partir de nanotubos de carbono (NTCs) tem levado ao desenvolvimento e investigação de suas propriedades interessantes para sua funcionalização devido a sua estrutura semelhante a nanofitas [68]. Essa estrutura possui uma configuração alongada e que se assemelha a finas tiras medindo apenas alguns nanômetros, e dependendo da largura dessas fitas e da estrutura de borda, as nanofitas de grafeno (GNR) podem exibir características metálicas ou de semicondutores, o que o torna um interessante material para diversas aplicações à conversão de energia eletroquímica [67].

Inspirados nas propriedades excepcionais do GNR, os materiais baseados nessa estrutura podem surgir como candidatos altamente promissores para as reações eletrocatalíticas de RRNO_3 . Além disso, é levado em consideração que diversos eletrocatalisadores a base de

Co e Co_3O_4 tem sido relatado na literatura e não tendo conhecimento da existência de estudos relacionados a aplicação de Co_3O_4 emaranhado com nanofitas de grafeno (emaranhamento entre Co, C, O e N) para redução eletroquímica de NO_3^- para produzir NH_4^+ . O estudo aqui proposto permite explorar uma nova perspectiva que abrirá caminho para síntese eletroquímica de amônia na presença de uma pequena quantidade de metais não nobres em nanofitas de grafeno que conduzirão a extração de novas informações importantes e ideias na busca pelo desenvolvimento científico e tecnológico com abordagens mais eficientes e sustentáveis.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, estudar e aplicar catalisadores constituídos de nanofitas de grafeno com nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) para promover a redução eletroquímica de nitrato em amônia, identificando os produtos gerados por cromatografia de íons e espectrofotometria.

2.1. Objetivos específicos

- 2.1.1. Sintetizar nanopartículas de óxido de Co suportadas ou não em nanofitas de grafeno pelo método hidrotermal simples;
- 2.1.2. Decoração da superfície do eletrodo de papel carbono com os catalisadores produzidos pelo método de gotejamento;
- 2.1.3. Avaliação da atividade catalítica da redução de nitrato por meio de Voltametria de Varredura Cíclica, Voltametria de Varredura Linear e Cronoamperometria;
- 2.1.4. Caracterização eletroquímica por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e investigar a Área Superficial Eletroquimicamente Ativa por estudo de Capacitância da dupla camada;
- 2.1.5. Aplicação dos catalisadores sintetizados para promover a eletrorredução de nitrato;
- 2.1.6. Quantificação dos produtos formados por sistema de cromatografia e espectrofotometria;
- 2.1.7. Caracterização física e química dos eletrocatalisadores através de Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise por Energia Dispersiva de Raios-X, Difração de Raios-X, Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, Termogravimetria, análise Elementar e Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama;

Analisar os espectros de FTIR e Raman in situ e cálculos de DFT para confirmação da presença dos intermediários e produto para análise do mecanismo de formação de amônia.

3. DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1. Técnicas de caracterização eletroquímicas

A voltametria de varredura cíclica (VC) é uma ferramenta fundamental em estudos eletroquímicos devido a sua simplicidade e versatilidade, que fizeram com que essa técnica se tornasse extensivamente aplicada para estimar reações eletroquímicas e suas cinéticas [20]. No geral, esse estudo fornece informações sobre o comportamento redox dos materiais eletroativos, as cinéticas das reações heterogêneas de transferência de elétrons, reações químicas e eletroquímica, processo de adsorção e área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) [73]. Nessa técnica, para um eletrodo de trabalho estático (em solução não agitada) o potencial aplicado pode ser alterado linearmente a uma taxa de varredura constante de potencial (variando com o tempo), resultando em correntes referentes aos processos de oxidação ou redução de espécies eletroativas, ditas reações faradaicas e/ou correntes capacitivas devido ao carregamento da dupla camada [74,75]. A corrente resultante desse processo de transferência de elétrons em relação ao potencial aplicado é usada para construir um gráfico de potencial vs. corrente, em um voltamograma cíclico (com potencial iniciando e finalizando-se no mesmo ponto, incluindo as direções anódicas e catódicas) [75]. A direção da varredura inicial pode ser negativa, como mostra a Figura 3, onde E_1 é um valor positivo ($E_1 > 0$) e E_2 um valor negativo ($E_2 < 0$), quanto positiva, dependendo da composição da amostra. O sentido de varredura de potenciais mais negativos é chamado de varredura direta, enquanto na direção oposta é chamada de varredura inversa. Os potenciais nos quais a reversão ocorre são chamados de potenciais de inversão (nesse caso, E_1 e E_2).

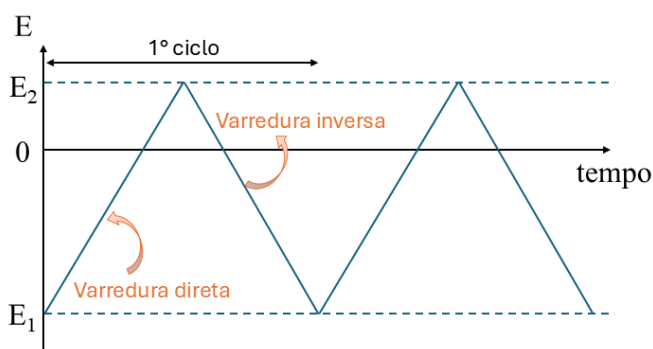


Figura 3. Gráfico da variação do potencial aplicado com o tempo, apresentando o potencial inicial como E_1 e o potencial final E_2 . Dado que E_1 é positiva é apenas para ilustração. Adaptado da referência [75].

A voltametria de varredura linear (LSV, sigla do inglês) assim como a VC é uma técnica usada para examinar o comportamento redox de uma espécie eletroquimicamente ativa através da aplicação do potencial em apenas um sentido. Para o potencial aplicado do limite inferior ao limite superior é definida como região catódica, e para o potencial aplicado do limite superior ao limite inferior é definida como região anódica. No geral, essa técnica é usada para estimar as reações eletroquímicas, como redução e oxidação dependendo de três fatores: (i) a taxa de transferência de elétrons, (ii) a reatividade das espécies eletroativas e (iii) a taxa de varredura do potencial [20].

A técnica de cronoamperometria corresponde ao registro de corrente faradaica durante uma variação de tempo em que o potencial é controlado. Assim, mede-se a corrente resultante de um salto de potencial no qual não existe reação ocorrendo no eletrodo, para um potencial específico de trabalho [75].

Entre as diversas técnicas eletroquímicas disponíveis, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) mostra-se interessante devido às respostas obtidas através do estímulo de pequenas amplitudes a interface, aplicadas ao eletrodo um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência, tendo como vantagem as medições em frequências realizadas quando o sistema está em estado estacionário [76]. De acordo com a teoria de EIE, as propriedades eletroquímicas dos catalisadores são influenciadas por vários fatores eletroquímicos na sua reação e pode ser caracterizado por três condições: (i) resistência ôhmica, (ii) capacitância da dupla camada e (iii) resistência a transferência de carga. O primeiro está associado à transferência de íons, o segundo ao efeito cinético e o último, ao efeito de transferência de massa [77]. Assim, diversas aplicações podem ser atreladas a essa técnica. Dentre elas é possível prever a resistência da solução (R_s) e a resistência de transferência de carga (R_{tc}).

Para eletrocatalisadores a base de metais não nobres, a Área Eletroquimicamente Ativa (ECSA, sigla do inglês) pode ser efetivamente calculado a partir da dupla camada eletroquímica, que é avaliada na região não faradaica, PCA, para as respectivas VCs em diferentes taxas de varredura. Esse valor de capacitância da dupla camada (C_{dc}) dos materiais

pode ser considerado como um indicador quantitativo para estimar a área de superfícies acessíveis para que as reações aconteçam. Pode ser determinado pela diferença dos valores de densidade de corrente anódica-catódica no gráfico densidade de corrente vs. as várias velocidades de varredura (0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,03; 0,04 V s⁻¹), o valor de C_{dc} é obtido através da inclinação a partir da tendência linear desse gráfico. Como relatado na Equação 10, o ECSA é obtido através da razão C_{dc} e capacitância específica C_s do eletrodo de superfície plana, geralmente esse valor corresponde entre 0,020 a 0,060 mF cm⁻², podendo assim assumir o valor de 0,040 mF cm⁻² neste trabalho para obter os valores de ECSA para os catalisadores de metais não nobres em K₂SO₄ 0,1M [77,78].

3.2. Técnicas de caracterização física e elementar

3.2.1. Termogravimetria e Análise Elementar

Em definição, a análise térmica é um grupo de técnicas em que se mede uma propriedade física de um material em função da temperatura enquanto ela é submetida a um sistema de temperatura controlada [79]. A discussão se concentra em três métodos que proporcionam informações químicas básicas, sendo estas: (i) termogravimetria (TG), (ii) análise térmica diferencial (DTA) e (iii) calorimetria de varredura diferencial (DSC) [74,79]. Neste trabalho será discutido o primeiro método. Assim, em uma análise de TG registra-se continuamente a massa de uma amostra, colocando-a em uma atmosfera controlada, em função da temperatura (isoterma) ou do tempo ao aumentar a temperatura da amostra, que geralmente é linear com o tempo. A representação da massa ou da porcentagem de massa em função do tempo é chamada de termograma ou curva de decomposição térmica [80]. Os instrumentos comerciais modernos consistem em: (i) uma balança analítica sensível, (ii) um forno, (iii) um sistema de gás de purga para proporcionar uma atmosfera inerte, (iv) computador para o controle do instrumento e aquisição dos dados [80].

Para uma análise térmica mais detalhada e direcionada a descobrir quais elementos compõe uma amostra, dentre carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), a análise elementar (AE) é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa desses

elementos. O funcionamento dessa técnica é baseado na combustão da amostra em altas temperaturas, na qual a amostra é sujeita à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro e hélio para CHNS e hélio para O, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados por um detector TCD (Detector de condutividade térmica).

3.2.2. Espectroscopia de Absorção Atômica Com Chama

Na espectroscopia de absorção atômica com chama (AAS, sigla do inglês), uma substância é decomposta em átomos em uma chama. Cada elemento é medido pela absorção da radiação ultravioleta ou visível pelo átomo gasoso [74,75]. O AAS permite analisar o analito em partes por milhão, assim, a amostra deve ser diluída para reduzir as concentrações a essa faixa de concentração [74,81]. Para análise de Co, a amostra precisou passar por processo de digestão (Seção 4.2.4) para que no estado líquido pudesse ser aspirada e atomizada em uma chama (constituída de acetileno e ar sintético) cuja temperatura é de 2.400 a 2.700 K.

A fonte de radiação mais útil empregada é a lâmpada de cátodo oco. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um vidro, contendo gás inerte. O cátodo é fabricado com o metal do analito (neste trabalho foi empregado uma lâmpada de Co em 240,73 nm). O cátodo é bombardeado com íons energéticos e os átomos de Co são excitados e vaporizam, emitindo luz nas mesmas frequências absorvidas pelo analito de Co na chama (L_1). A radiação atenuada da fonte (L_2) entra em um monocromador, que isola a linha de interesse, a qual, depois é medida em um tubo fotomultiplicador (TFM). O sinal é processado para obter o sinal do analito que é dirigido a um sistema computacional, como resumido na Figura 4 [74].

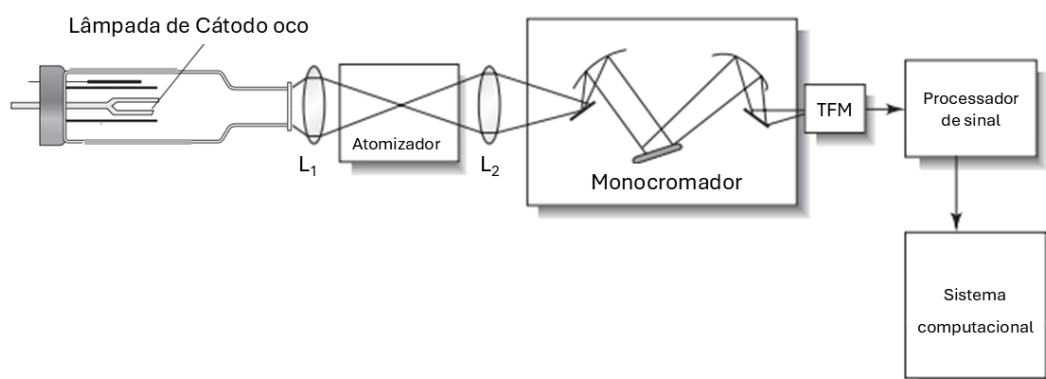


Figura 4. Diagrama de blocos de um espectrofotômetro de absorção atômica de feixe único. Fonte: adaptado da referência [74].

3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), e Energia dispersiva de Raios-X (EDX)

Para obter informações sobre a natureza física da superfície dos materiais o uso de microscopia eletrônica para obter imagens de superfície são bastante úteis. Assim, a microscopia eletrônica de varredura (SEM, sigla do inglês) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM, sigla do inglês) são métodos importantíssimos para obter tais resultados. Embora essas duas técnicas apresentem muitas semelhanças, a SEM fornece imagens com informações sobre a morfologia externa desses materiais, enquanto a TEM fornece imagens da estrutura interna de sólidos através de informações microestrutural detalhadas [82].

Como os elétrons devem passar pela amostra, essa técnica é limitada a filmes finos, em até 1 mm. Através da técnica de TEM e de alta resolução é possível analisar amostras em níveis atômicos, visto que a amostra é incidida com elétrons presentes em um canhão que está localizado no topo do microscópio e é acelerado em alto vácuo, esse feixe de elétrons resultante sofre uma magnificação através das lentes eletromagnéticas e incide em uma tela fluorescente ou em um filme fotográfico no fundo da coluna do microscópio no sistema de gravação [82].

Para obtenção de uma imagem no SEM a superfície é escaneada por um feixe de elétrons finamente focado incidido na superfície da amostra sólida, o impacto desse em uma superfície gera um feixe secundário de elétrons, e a intensidade do elétron secundário é monitorado e usado para construir a imagem [79]. Para fins de análises químicas, muitos desses SEMs são

equipados com detectores de raios-X que permitem determinações a serem feitas por meio de raios-X.

Assim, a técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) possui capacidade analítica de ser acoplada a essas técnicas de microscopia eletrônica para obter informações das distribuições dos elementos na superfície dos compósitos [83].

Então, o EDX é uma técnica analítica usada para análises elementar ou caracterização química de uma amostra. Essa análise pode ser usada para determinar a composição elementar em pontos individuais ou para mapear a distribuição lateral de elementos da área fotografada. O EDX incide um feixe de elétrons sobre a amostra e provoca a excitação dos átomos a um estado de energia mais elevado, quando os átomos retornam ao seu estado de energia inicial a energia recebida é liberada em comprimento de ondas de raios-X. Essa energia é identificada por uma sonda presente no microscópio eletrônico de varredura e é então atribuída aos elementos químicos presentes na amostra [83].

3.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) envolve o espalhamento de um feixe de raios-X monocromáticos na superfície de um material e informações sobre as propriedades físicas desse material, como a composição de fases, estrutura do cristal e orientação das amostras. Para as medições de difração, utiliza-se um ângulo pequeno (rasante) entre o feixe de raios-X e a superfície da amostra. Após colidir com os átomos da amostra, o fóton de raios-X muda a sua direção entre um átomo e outro na rede cristalina organizada e é observado uma tendência recorrente entre os espalhamentos em várias fases [84].

Assim, nessa técnica, padrões de difração resultam da interferência de feixes espalhados pelos átomos da superfície e esses padrões fornecem informações sobre a estrutura da superfície e sobre processos que alteram essa estrutura [20]. A difração pode revelar detalhes da estrutura interna na ordem de 10^{-7} mm em tamanho [85].

Essa tendência de difração é observada quando a tensão em um tubo de raios-X é elevada a valores característicos do metal alvo, máximos de intensidade nítidos aparecem em

certos comprimentos de onda e são chamados de linhas características. Essas linhas são geradas quando um elétron é removido da camada K (a camada mais interna de um átomo) e essas linhas se enquadram em vários conjuntos e normalmente apenas as linhas K são úteis para o DRX, visto que as linhas de comprimento de onda mais longo são facilmente absorvidas. Dentro das várias linhas no conjunto K, apenas as três mais fortes são observados ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_2$) [85].

3.2.5. Raman

Os espectros de Raman são adquiridos irradiando uma amostra com uma fonte de laser (monocromática na região do visível ou do infravermelho próximo), para obter uma boa relação sinal-ruído. A radiação geralmente é medida em ângulo de 90° com um espectrômetro. A instrumentação dessa técnica requer uma fonte de laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro adequado. Esse procedimento possibilita a identificação da estrutura química do material analisado e essas informações são obtidas a partir do espalhamento inelástico da luz sofrido pela radiação eletromagnética após a interação com uma molécula [79].

Esse fóton pode ser espalhado de três maneiras principais: (i) quando a radiação espalhada é de uma frequência menor que a radiação de excitação, é chamada de espalhamento Stokes, (ii) quando é de uma frequência maior, é chamada de anti-Stokes e (iii) radiação espalhada também pode ocorrer com a emissão de um fóton de mesma energia que o fóton de excitação, chamada de dispersão de Rayleigh. Geralmente, é usado a parte de Stokes do espectro devido as linhas mais intensas que as linhas anti-Stokes [79].

Para sistema inorgânico, as energias vibracionais de ligação metal-ligante estão geralmente na faixa de 100 a 700 cm^{-1} , ligações metal-oxigênio também são ativas no Raman e essa técnica fornece também informações sobre certos tipos de compostos orgânicos, o que a torna potencialmente útil para identificação da estrutura química dos materiais aqui estudados [79,81,86].

3.2.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR é uma metodologia espectral universal e amplamente utilizada com base na vibração e rotação de átomos. Nessa técnica, quando um feixe de luz infravermelha com comprimento de onda contínuo é aplicado às moléculas alvo, a luz com um certo número de onda fornecendo diferença de energia entre dois níveis de energia será absorvida resultando em um espectro de absorbância. Como as ligações químicas e os grupos funcionais de uma molécula estão em estado de vibrações constantes, a espectroscopia FTIR é capaz de detectar estruturas moleculares internas e devido a esse princípio, é possível obter diferentes espectros FTIR, visto que essas substâncias são diferentes no número, tipo ou posição de átomos [87].

Em resumo, esse feixe de luz infravermelha é direcionado a um interferômetro onde é dividido pelo divisor de feixe, metade do feixe é refletida em um espelho fixo e a outra metade em um espelho móvel. Os dois feixes de luz se recombinaem e dão origem a um feixe reconstruído que é opticamente uma onda de interferência. Essa onda de interferência é passada pela amostra e por sua interação com a amostra é modificada e levado a um detector. Um computador é usado para controlar o interferômetro, coletar, armazenar os dados e executar a transformada de Fourier [88].

3.2.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio-X (XPS)

Essa técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitadas por Raio-X é baseada na análise dos elétrons emitidos, produzidos por um feixe monoenergético incidente para irradiar a superfície da amostra. As medidas espectrométricas consistem na determinação da potência deste feixe em função da energia ou da frequência $h\nu$ dos elétrons. Os picos permitem a identificação das espécies, uma vez que cada elemento tem um conjunto característico de energia de ligação [81,89].

Assim, a espectroscopia eletrônica é uma ferramenta poderosa para identificação de todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio e hélio, permitindo a determinação do estado de oxidação de um elemento e o tipo de espécie que está ligado, fornecendo informações úteis sobre a estrutura eletrônica das moléculas. Os fotoelétrons

produzidos por XPS trazem informações da superfície, visto que só alcançam até 10 nm, para obter informações sobre o perfil de profundidade é necessário usar métodos de deconvolução [81,89].

3.2.8. Cromatografia

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante método de separação, identificação e determinação de componentes presentes em misturas complexas, como amônia, nitrato e nitrito, que são apresentados nesse trabalho. Para a análise desses íons, foi utilizado um cromatógrafo de íons (CI) (com limites de detecção de 100 pg – 1 ng), e esta técnica consiste na separação de cátions e ânions através de colunas empacotadas com resinas de troca catiônica ou aniônica, com baixa resistência iônica que possam ser deionizadas posteriormente, o que permite detecção de condutividade de alta sensibilidade. Assim, esses íons são dissolvidos em uma fase móvel (soluções aquosas com solvente miscível em água chamado também de eluente) que é forçada a percorrer uma fase estacionária (fixada em uma coluna) e imiscível, através de pressões de bombeamento. Essas duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra sejam distribuídos entre a fase móvel e estacionária em graus variados. Por causa dessas diferentes taxas de migração, os componentes são separados e analisados quantitativa e qualitativamente [75,79].

A introdução da amostra no cromatógrafo líquido (LC, sigla do inglês) é baseada no uso de loops de amostragem (com volumes definidos em escala de μL), que geralmente são parte integrante do equipamento cromatográfico, para aumentar a reprodutibilidade com que as amostras são introduzidas no empacotamento da coluna e comumente são realizadas por sistema de autoinjeter (através de frascos em um carrossel de amostras). Além do volume automatizado injetado na coluna, manter a temperatura da coluna constante leva a obter cromatogramas com melhores separações e reproduzíveis, assim, a maioria dos instrumentos comerciais estão equipados com aquecedores que controlam as temperaturas de décimos de graus da temperatura ambiente a 150 °C [79].

Os íons são identificados e quantificados por detectores de condutividade, estes são bastante vantajosos, visto que são altamente sensíveis, universais para espécies carregadas e correspondem de maneira previsível as mudanças de concentração.

3.2.9. Espectrofotômetro UV-visível

As regiões espectrais ultravioleta e visível (190 a 800 nm) da espectroscopia de absorção molecular são amplamente utilizadas para o quantitativo na determinação de substâncias inorgânicas, orgânicas e biológica, nesse trabalho foi aplicada para quantificação de amônia, hidrazina, nitrato e nitrito. Esta técnica se baseia na medição de transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes com um comprimento de caminho (b) em centímetros [79]. Conforme dado pela lei de Lambert–Beer, a concentração do analito absorvente é linearmente relacionada com a absorbância (Equação 8).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{Equação 8})$$

Onde, P_0 corresponde a luz incidente e P a luz transmitida, ϵ = absortividade e c = concentração.

3.2.10. Teoria Funcional da Densidade (DFT)

Uma das abordagens mais populares na química computacional é a teoria funcional da densidade (DFT), porque incorpora alguma correlação eletrônica a um custo consideravelmente menor e em alguns casos, melhor concordância com valores experimentais do que os obtidos nas técnicas de Métodos de Cluster Acoplados ou Interação de Configurações [90]. O foco central da DFT é a densidade eletrônica, ρ , em vez da função de onda, ψ . A parte funcional do nome vem do fato de que a energia da molécula é uma função da densidade eletrônica, escrita $E[\rho]$, a densidade eletrônica em si é uma função da posição, $\rho(r)$, e em matemática uma função de uma função é chamada de ‘funcional’ [91].

A DFT é frequentemente listada como uma teoria *ab initio*, embora inclua alguma parametrização. Em um método semiempírico, muitas das integrais são estimadas apelando para dados espectroscópicos ou propriedades físicas, como energias de ionização, e usando uma série de regras para definir certas integrais iguais a zero. A DFT considera a densidade eletrônica total ao invés de colocar elétrons em orbitais individuais, então se a densidade eletrônica for conhecida precisamente, torna-se possível determinar a energia total e todas outras propriedades do sistema precisamente. Essa densidade eletrônica é calculada a partir de versões modificadas da equação de Schrödinger conhecidas como equações de Kohn-Sham [91].

Dos métodos computacionais disponíveis, a escolha a ser feita do método empregado deve ser levado em consideração a precisão versus o tempo. Para moléculas pequenas e teoria de alto nível, é possível fazer previsões notavelmente precisas de geometria moleculares e energias em tempos computacionais menores [90]. Assim, a função matemática que relaciona a densidade eletrônica à energia que foram empregadas neste trabalho está descrita na Seção 4.8.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Limpeza das vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas após cada experimento com solução alcoólica de KOH (etanol com 10% de hidróxido de potássio) e enxaguadas abundantemente com água ultrapura ($0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$).

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos estão apresentados a seguir: HNO_3 (70%; Alphatec), H_2SO_4 (98%; Merck), H_3PO_4 (85%; Dinâmica), NaNO_3 (99,5%; Merck), HCl (37%; Vetec), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (99%; Merck), NO_2 (solução de 100 ppm; Sigma-Aldrich), padrão multicátions para CI (NH_4^+ 400 ppm; Sigma-Aldrich), padrão multiânions para CI (NO_3^- 20 ppm; Sigma-Aldrich), NH_4OH (solução 28% m/v em H_2O ; Merck), H_2O_2 (30%; Vetec), P_2O_5 (99%; Vetec), K_2SO_4 (99%; Sigma-Aldrich), ureia (99%; Neon), NaClO (10-12%; Neon), KMnO_4 (98%; Nuclear), 4-(dimetilamino)benzaldeído (99%; Sigma-Aldrich), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (95%, Vetec), ácido nítrico/ácido dipiconílico (solução 17 mM; Sigma-Aldrich), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (solução 64/20 mM; Sigma-Aldrich), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%; Sigma-Aldrich), NH_4Cl (99,5%; Sigma-Aldrich), fenol (99%; Sigma-Aldrich), sulfanilamida (98%; Sigma-Aldrich), N-1-naftil-etilenodiamina dihidroclorídrico (98%; Sigma-Aldrich), ácido sulfâmico (99%; Sigma-Aldrich), nitroprussiato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (99%; Sigma-Aldrich), Nafion[®] (20% m/v; Sigma-Aldrich), sulfato de hidrazina ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) (99%; Sigma-Aldrich), e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) com dimensão de 10 ± 1 nm (diâmetro externo) $\times 4,5 \pm 0,5$ nm (diâmetro interno) e 3–6 μm comprimento, com seis a oito paredes tubulares (Sigma-Aldrich).

4.2.2. Sínteses

4.2.2.1. Síntese das nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno (GNRs) foram sintetizadas através do método desenvolvido por Cardoso e colaboradores [68], onde 0,70 g de MWCNT foram dispersados em 20 mL de H_2SO_4 concentrado; 0,37 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e 0,37 g de P_2O_5 foram adicionados a mistura que foi submetida a aquecimento a 80°C por 6h sob agitação. Na sequência, a solução foi arrefecida até a temperatura ambiente e foi adicionado em água a 0°C . O produto foi então filtrado sob vácuo em membrana de Nylon de $0,22\ \mu\text{m}$ e lavado com água até o pH neutro. O produto é seco em temperatura ambiente.

O produto obtido foi reoxidado utilizando 40 mL de H_2SO_4 contendo 0,70 g de NaNO_3 e 2,10 mg de KMNO_4 sob agitação, mantendo a solução a 0°C . A mistura foi aquecida a 32°C por 2 h sob agitação e em seguida 320 mL de água ultrapura a 5°C foram adicionados lentamente e 40 mL de H_2O_2 30% v/v gota a gota à mistura em agitação por 20 minutos. Após atingir a temperatura ambiente, a solução foi transferida para um recipiente de água ultrapura de 3,5 L a 0°C . Após 24 h, o precipitado foi centrifugado a 7.500 rpm e lavado com água ultrapura, seguido da lavagem com solução 90:10 $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ v/v e posteriormente com água até pH neutro do sobrenadante. Posteriormente, o material foi seco a 50°C por 24 h, resultando em nanofitas de óxidos de grafeno (GONR).

Para obtenção das nanofitas de grafeno reduzidas, foi empregado o GONR produzido na etapa anterior e submetidos a etapa de redução. Assim, a dispersão homogênea de 250 mg de GONR foi misturado com 5 ml de solução aquosa de sulfato de hidrazina (21 mg) e 35 μL de solução de NH_4OH 28% m/v foi vigorosamente agitado por 30 min. A solução foi mantida em banho maria a 95°C por 2h e 30 min. Após atingir a temperatura ambiente, o GNR foi obtido após filtração a vácuo usando um filtro de Nylon de $0,22\ \mu\text{m}$ e lavado com 100 ml de NH_4OH 0,5 % v/v. O excesso de base foi removido lavando o material com água em sistema a vácuo até que o pH neutro fosse atingido e seco em temperatura ambiente.

4.2.2.2. Síntese dos compósitos de óxido de Co (Co_3O_4) suportados ou não em GNR

As sínteses descritas abaixo produziram os compósitos de óxido de Co (Co_3O_4) utilizados no trabalho. Os dados obtidos na AAS (Seção 5.1.1.) apresentados na Tabela 4 foram utilizados para quantificar a quantidade de Co (% em massa) presente nas amostras e para nomear as amostras representando as porcentagens em conteúdo de Co nesses materiais.

A decoração das nanopartículas de óxido de cobalto (Co_3O_4) sobre o GNR foi realizada por método hidrotermal e está resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Massa utilizada de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GNR e Ureia para síntese dos diferentes catalisadores: Co_3O_4 (Cont.75%), GNR(Cont.0%) e diferentes variações de Co_3O_4 (.)GNR.

Compósito	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / mg	GNR / mg	Ureia / g
Co_3O_4 (Cont.55%)GNR	300	48	1,5
Co_3O_4 (Cont.75%)	300	—	1,5
GNR(Cont.0%)	—	48	1,5
Co_3O_4 (Cont.38%)GNR	150	48	1,5
Co_3O_4 (Cont.53%)GNR	450	48	1,5

O material Co_3O_4 (Cont.55%)GNR foi produzido a partir da mistura em um béquer com 48 mg de GNR, 300 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,5 g de ureia e 90 ml de água ultrapura. Após a adição foram sonicados por 40 minutos. Na sequência, a dispersão foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido de teflon e mantido a 180°C por 24 h. Após resfriado em temperatura ambiente, o produto foi lavado com água ultrapura e centrifugado por diversas vezes, e por fim foi seco a 40°C por 12 h (Figura 5).

Foi seguido o mesmo procedimento para o Co_3O_4 (Cont.75%), porém, na ausência de GNR. Para o GNR(Cont.0%) foi seguido o mesmo procedimento, porém, na ausência de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para os demais materiais Co_3O_4 (Cont.38%)GNR e Co_3O_4 (Cont.53%)GNR foi empregado o mesmo procedimento com a utilização de 150 e 450 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, ao invés de 300 mg do mesmo sal.

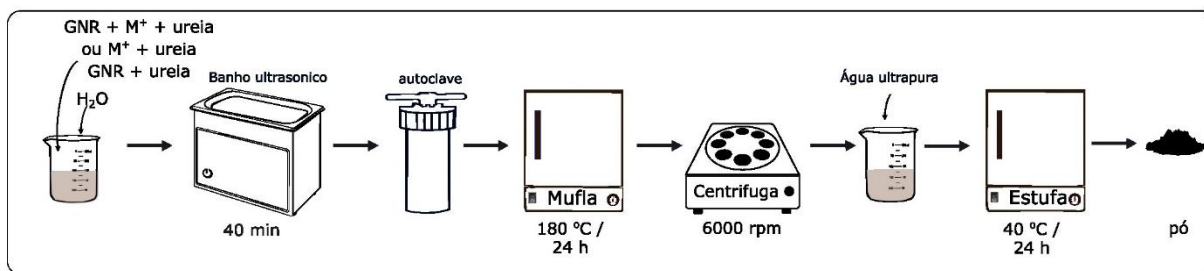


Figura 5. Imagem representativa do esquema de síntese dos compósitos para as diversas variações de óxidos de Co com GNR ou não.

4.2.3. Preparação do eletrodo

Foi utilizado o papel carbono (PC) como eletrodo, que foi preparado a partir da folha de papel carbono dimensionada em $2,5 \times 1 \text{ cm}^2$ submetida a processo de lixiviação para remover qualquer metal que possa estar impregnado no PC. Então, as fitas foram colocadas em um béquer com 30 mL de solução 0,5M $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ e sonicados por 20 minutos e posteriormente aquecido a 50°C por 8 h [70]. Após a lixiviação, as fitas foram lavadas por diversas vezes com água ultrapura, até que fosse alcançado o pH neutro e secas em temperatura ambiente.

Foi preparado um filme uniforme dos materiais sintetizados (Seção 4.2.2.2) na superfície do papel carbono, que foi gotejado em cada face, em solução aquosa contendo 0,1% de Nafion[®] em área de 1 cm^2 , resultando em carregamento de 19,0; 37,5; 56,0; 75,0 e $150 \mu\text{g cm}^{-2}$. Após preparação do filme, foi gotejado 10 μL de solução de Nafion[®] 0,1% na superfície do catalisador. Esses filmes foram secos em temperatura ambiente (Figura 6a–e). Subsequentemente, os eletrodos modificados foram imersos em água ultrapura antes de serem colocados na célula eletroquímica.

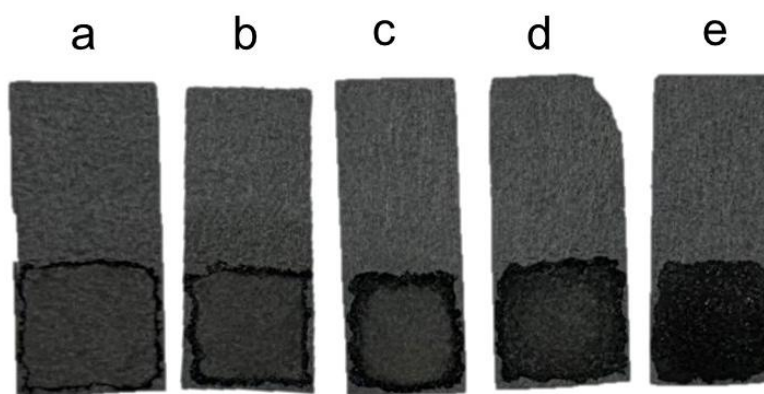


Figura 6. Eletrodo de PC em diferentes carregamentos do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $A = 1\text{ cm}^2$: (a) 19,0; (b) 37,5; (c) 56,0; (d) 75,0; (e) $150\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$.

4.2.4. Preparo amostra para digestão

A digestão da amostra foi realizada seguindo o procedimento descrito por Polkowska–Motrenko e colaboradores [92]. Onde 10 mL de HNO_3 concentrados são adicionados a 2 mg da amostra em um béquer. O béquer foi coberto com um vidro de relógio e aquecido até o desaparecimento da cor marrom (proveniente do desaparecimento da espécie NO_2^-). O béquer foi resfriado a temperatura ambiente e 2 mL de HClO_4 foi adicionado e o béquer foi aquecido até que vapores de HClO_4 aparecessem. Esta solução foi resfriada e transferida para um tubo de PTFE seguido da adição de 5 mL de 40% de HF e aquecido até que toda a amostra fosse evaporada (até a secura). O resíduo foi dissolvido em 10 mL HCl concentrado e submetido ao procedimento de separação. Posteriormente, uma alíquota de 500 μL das amostras foi diluída em um balão de 10 mL contendo uma solução aquosa de HCl (50/50) e levada para análise no AAS como descrito na Figura 7.

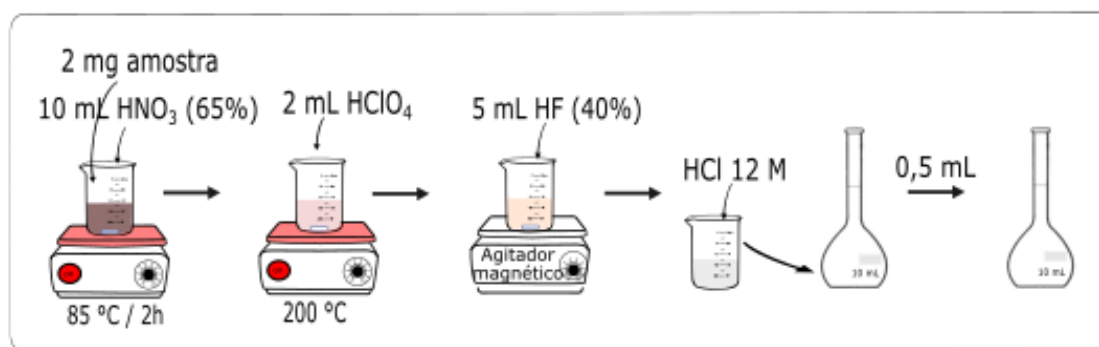


Figura 7. Imagem representativa do esquema da digestão ácida dos compósitos e padrões para posterior análise no AAS.

4.2.5. Preparo das amostras para análise de TEM, HR-TEM, SEM e EDX

Soluções aquosas diluídas dos compósitos sintetizados foram gotejadas em um filme ultrafino de carbono suportado por um filme de carbono numa grade de cobre 400 *mesh* (Ted Pella, Inc.) e secas a temperatura ambiente. As grades foram levadas as análises de TEM e HR-TEM.

Para as análises de SEM e EDX, foi preparado uma solução aquosa dos compósitos e gotejadas em placas de silicone tipo <100> dopada com boro.

4.3. Aparatos e medidas eletroquímicas

4.3.1. Voltametria de varredura cíclica, voltametria de varredura linear estacionária e cronoamperometria

Todos os experimentos eletroquímicos para eletrolise foram conduzidos utilizando uma célula de vidro tipo H, contendo ramo anódico e catódico separados por vidro sinterizado com porosidade número 4 (10 a 16 μm) com sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (papel

carbono, PC com área = $1,0 \text{ cm}^2$), um eletrodo de referência (Eletrodo Reversível de Hidrogênio, ERH), e uma haste de grafite utilizada como contra eletrodo. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foi de 7,6 cm. O eletrólito de suporte utilizado foi K_2SO_4 0,1 M, sendo adicionado 35 mL no cátodo e 20 mL no anodo (Figura 8). Após os experimentos eletroquímicos em K_2SO_4 0,1 M, diferentes concentrações de NaNO_3 foram adicionadas no ramo catódico. As soluções foram todas saturadas em Ar (pureza 5,0, adquirido da White Martins). Para promover os ensaios de redução eletroquímica, primeiramente os eletrodos de PC e PC modificados foram estabilizados por três voltametria de varredura cíclicas (VC) de 0,7 a $-0,2 \text{ V}$ a 50 mV s^{-1} , seguidas de três voltametrias de varredura linear (LSV) de 0,2 a $-1,0 \text{ V}$ a 5 mV s^{-1} , dez CVs de 0,7 a $-0,2 \text{ V}$ a 50 mV s^{-1} e uma LSV de 0,2 a $-1,0 \text{ V}$ a 5 mV s^{-1} . Foi realizado a eletrolise por cronoamperometria, aplicando os potenciais ($-0,5$; $-0,6$ e $-0,7 \text{ V}$ vs. ERH) por tempos de 3600 s. Após cada eletrolise foi realizado a coleta de $300 \mu\text{L}$ de alíquotas, totalizando 3 eletrolises, contabilizando 10.800 s de cronoamperometria. Ao final do procedimento, foi realizado uma VC e uma LSV e realizado o procedimento de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e capacitância da dupla camada (C_{dc}).

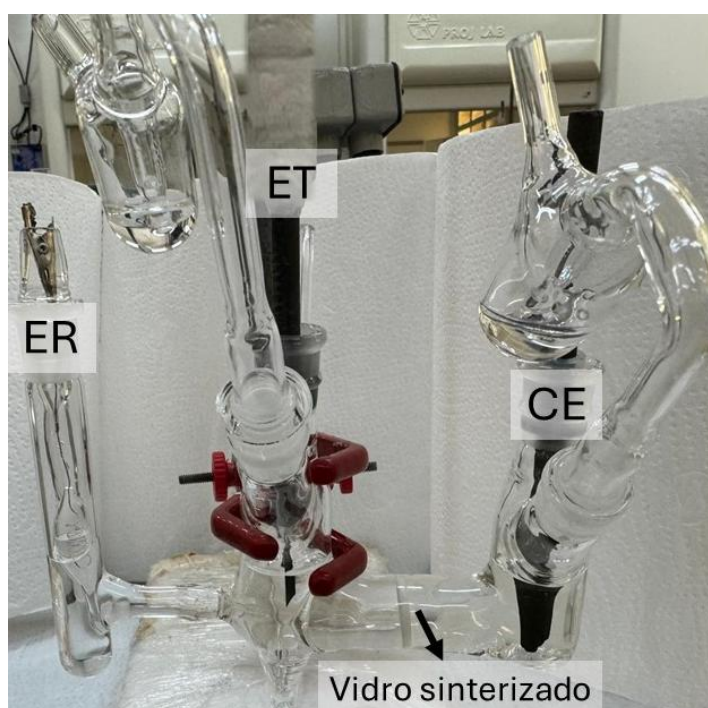


Figura 8. Imagem da célula eletroquímica tipo H com compartimento do cátodo e anodo separado por vidro sinterizado; conjunto com três eletrodos: eletrodo de referência (ERH), eletrodo de trabalho (PC com e sem modificação) e contra eletrodo (haste de grafite).

Seguindo o mesmo procedimento que foi descrito acima, foi realizado um ensaio eletroquímico utilizando uma célula de vidro tipo H, com ramo anódico e catódico separados

por uma membrana de Nafion 117. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foi de 7,9 cm. O eletrólito de suporte utilizado foi K_2SO_4 0,1 M, sendo adicionado 31 mL no cátodo e 21 mL no ânodo (Figura 9).

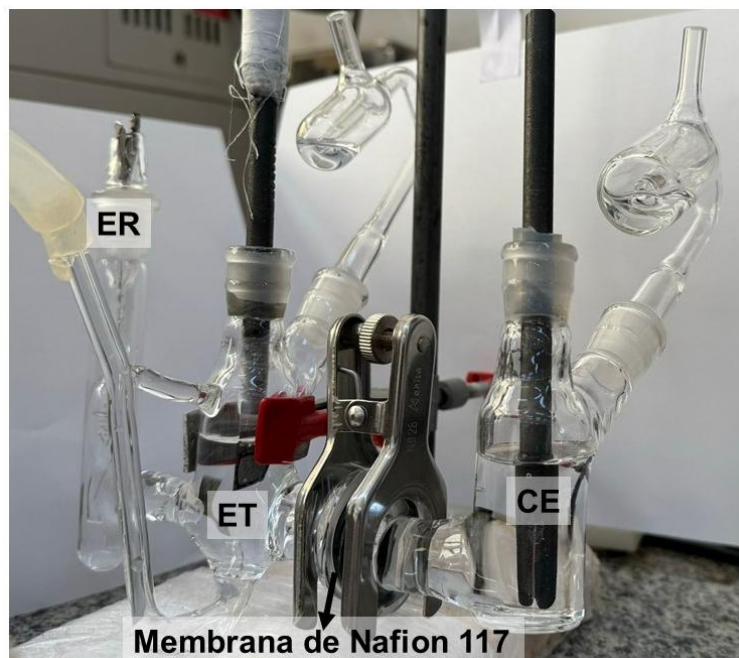


Figura 9. Imagem da célula eletroquímica tipo H com compartimento do cátodo e anodo separado por membrana de Nafion 117; conjunto com três eletrodos: eletrodo de referência (ERH), eletrodo de trabalho (PC com e sem modificação) e contra eletrodo (haste de grafite).

Os experimentos eletroquímicos de caracterização de VC e LSV foram realizados em um sistema de célula de vidro com compartimento único, contendo os mesmos eletrodos descritos nas Figuras 8 e 9. As janelas de potencial aplicadas foram de 0,7 a $-0,7$ V e 1,65 a $-0,35$ V ambas em 50 mV s^{-1} e LSV de 0,2 a $-1,0$ V a 5 mV s^{-1} . As VCs e LSVs foram realizadas usando um bipotenciostato AFCBP1 (Pine Research Instrumentation), controlado pelo software PineChem 2.5 (Figura 10).

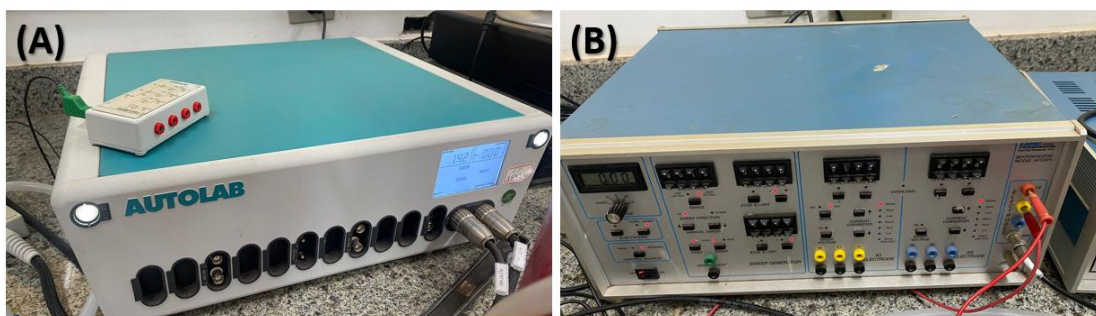


Figura 10. Potenciostato/galvanostato (A) PGSTAT128N da Autolab com um módulo FRA2.X e (B) AFCBP1 da Pine Research Instrumentation.

Fonte: do autor.

4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, determinação da área superficial eletroquimicamente ativa e eficiência faradaicas

Para o estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), um potenciostato-galvanostato PGSTAT128N (Autolab), controlado pelo software NOVA 2.1, equipado com modulo FRA2.X foi usado durante os experimentos de EIE realizadas em potencial de circuito aberto (PCA) com faixa de frequência de 10 mHz–100 kHz e perturbação de potencial de 10 mV (rms).

Para as medidas de C_{dc} também foi utilizado o Autolab, a partir da determinação do PCA para cada catalisador (Tabela 1), as VCs foram realizadas na janela de potencial de 100 mV centralizadas na região do PCA, parando-se 10 s em cada vértice.

$$C_{dc} = \left(\left(\frac{\Delta I}{2} \right) = \left(\frac{I_a - I_c}{2} \right) \right) / v \quad (\text{Equação 9})$$

No qual, I_a e I_c representam as correntes anódicas e catódicas, respectivamente, no meio da janela de potencial da VC, e v é a taxa de varredura do potencial.

O ECSA é obtido através da razão C_{dc} e capacitância específica C_s do eletrodo de superfície plana, assumimos o valor de $0,040 \text{ mF cm}^{-2}$ neste trabalho para obter os valores de ECSA para os catalisadores de metais não nobres em K_2SO_4 0,1M [77,78], como descrito na equação a seguir.

$$ECSA = \frac{cdc}{cs} \quad (\text{Equação 10})$$

4.4. Aparatos de medidas físicas e químicas

Para a análise termogravimétrica o equipamento utilizado foi um Shimadzu TGA–50, com fluxo de ar sintético (5.0 FID) de 50 mL min⁻¹ com faixa de temperatura de 35 a 905 °C em razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, usando 5 mg de massa da amostra em um cadinho de platina. Para uma análise térmica mais detalhada e direcionada a descobrir quais elementos compõe uma amostra, dentre carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), a AE é uma técnica qualitativa e quantitativa desses elementos. A AE foi performada usando um equipamento da Thermo, modelo Scientific Flash 2000 CHNS/O, sob condições de operação de ciclo de 720 s de tempo de execução e temperatura de forno de 950 °C para determinação de CHNS e sob ciclo de 400 s em temperatura de forno de 1060 °C para determinação de O.

Para quantificação de Co presente nas amostras, foi utilizado um espectrofotômetro da PinAAcle modelo 900T, com composição da chama (Ar sintético 10 L min⁻¹ e Acetileno 2,5 L min⁻¹).

A morfologia e a distribuição dos nanocompósitos e nanopartículas foram caracterizados por um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) registrada em equipamento FEI TECNAI G² F20 HR-TEM operado a 200 kV. Os filmes dos compósitos também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com pistola de emissão de campo (SEM-FEG) utilizando equipamento JEOL JSM 7200F acoplado ao EDX.

As análises das estruturas cristalinas dos compósitos foram realizadas por um equipamento de DRX, utilizando o difratômetro de raios-X (Bruker D8 Advance), operando nas condições de 40 kV e 40 mA (1,6 kW). Os parâmetros experimentais adotados incluíram taxa de varredura de 0,02° s⁻¹ a 2θ, o uso da radiação de Cu-Kα₁ com λ = 1,540501 Å e energia de 8,047 keV, e pó de Si foi empregado como padrão de referência.

Informações úteis sobre a estrutura química dos materiais foram obtidas através da análise dos dados espectrais de Raman, obtidos em um espectrômetro micro-Raman LabRam HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon) em temperatura ambiente. Foi utilizado um laser de estado sólido operando a 633 nm, em grade padrão (600gr/mm) e um detector EMCCD (Synapse EM). As amostras foram excitadas com laser de baixa intensidade (2mW) para evitar superaquecimento e ocorrência de fenômenos fotoquímicos. Uma objetiva 100 (Olympus, MPlan N) foi usada para focar o laser na amostra. Os espectros foram coletados em um tempo de aquisição de 12 s.

Para medir a composição elementar da superfície foi utilizado um PHI Quantera II para realizar as análises no XPS. A linha Al K α (1486,6 eV) foi utilizada como fonte de ionização, que operou a 15 kV e 25 W. Após realizar a subtração de fundo, os espectros foram deconvolucionados usando uma combinação de Lorentiziano (30%) e Gaussiano Voigt (70%).

4.5. Aparatos e medidas para quantificação dos produtos formados

As quantificações das concentrações dos produtos foram baseadas na curva de calibração de padrão externo e plotados em função da concentração e área dos picos. Para isso, foi utilizado um cromatógrafo iônico 930 Compact IC Flex (Metrohm, Figura 11) utilizando um detector de condutividade. Para a análise de cátions, para determinação de amônia, foi empregada uma coluna cromatográfica Metrosep C6–100/4.0, com vazão de 0,9 mL min⁻¹ de ácido nítrico/ácido dipiconílico 1,7 mM como eluente. Em detalhe, para a identificação e quantificação das amostras, foram utilizados 100 μ L de alíquotas em volume final de 10 mL de HNO₃ 1,7 mM no carrossel. A curva de calibração foi obtida usando padrão certificado de multi cátions na faixa de 0,4 a 60 ppm. Para análises no modo ânion, na determinação de nitrato e nitrito, foi utilizada uma coluna cromatográfica Metrosep A Supp 5–150/4.0 com vazão de 0,7 mL min⁻¹ utilizando Na₂CO₃ 3,2 mM/NaHCO₃ 1,0 mM como eluente. Para a leitura e quantificação de nitrato e nitrito, foram adicionados 500 μ L de alíquota em 9,5 mL de água no carrossel. A curva de calibração foi obtida usando um padrão certificado de multi ânions com faixa de 0,8 a 174,1 ppm para nitrato e 0,5 a 16 ppm para nitrito. Para ambas as análises (cátions e ânions) foi utilizado um loop de 20 μ L e aquecimento da coluna a 30 °C.



Figura 11. Imagem de um Cromatógrafo de Íons modelo 930 Compact IC Flex 9componente da direita) e um autoinjeter 915 IC autosampler flex (componente da esquerda), ambos da Metrohm. Fonte: do autor.

As quantificações dessas espécies foram realizadas medindo as absorbâncias utilizando um espectrofotômetro UV–visível Hitachi U3000 (Figura 12), empregando cubetas de quartzo.



Figura 12. Imagem de um espectrofotômetro UV–visível da Hitachi (modelo U3000).

Fonte: do autor.

Assim, a concentração de amônia foi determinada usando o método de azul de indofenol [93]. Em que duas soluções foram preparadas separadamente em balões volumétricos, Solução A contendo 1 g de fenol e 5 mg de nitroprussiato dissolvidos em água (preenchidos até 100 mL); Solução B foi preparada utilizando 0,5 g de NaOH e 0,84 mL de NaClO (10–12%)

preparado em água (até 100 mL). Para a preparação das amostras e padrões, foi adicionado 10 µL da amostra ou solução padrão e 4,99 mL de cada solução A e B. As soluções foram deixadas em repouso por 1 h e em seguida foram medidos os espectros de absorção UV-Visível (800 – 400 nm), onde a concentração da amônia foi avaliada em relação a absorbância em 625 nm. A curva de absorbância-concentração de amônia foi obtida utilizando uma solução padrão de NH_4Cl (0,02 a 0,7 ppm) em K_2SO_4 0,1 M.

A concentração de hidrazina foi determinada utilizando o método desenvolvido por Watt e Chrisp [94]. Foi preparado uma solução reagente corante dissolvendo 0,2 g de p-(dimetilamina)benzaldeído em 1 mL de HCl (12,0 M), seguido da adição de 10 mL de etanol. Os espectros de absorção foram medidos em soluções preparadas misturando 0,4 mL de reagente corante e 0,3 mL da amostra ou solução padrão em balão volumétrico de 10 mL (aferido em água), seguido da agitação rápida e deixando a mistura em repouso por 10 minutos e seguido das medidas de espectros de absorção UV-visível (750 – 400 nm), onde a concentração de hidrazina foi medida em 455 nm. A curva de absorbância-concentração de hidrazina foi obtida utilizando uma solução padrão de $\text{N}_2\text{H}_4 \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,05 a 1,00 ppm).

A concentração de nitrato foi determinada pelo método colorimétrico na faixa de comprimento de onda de 300 – 190 nm [95]. Em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 100 µL de solução de HCl (1,0 M), 10 µL de solução aquosa de ácido sulfâmico (0,8 %, em massa) e alíquotas da solução padrão ou amostra e aferidos em água, permanecendo em repouso por 10 minutos para posterior análise. As alíquotas de amostras e padrões foram coletadas e diluídas levando em consideração o intervalo de detecção. As concentrações de nitrato foram analisadas em relação à absorbância a 220 nm menos 2 vezes a absorbância a 275 nm ($A = A_{220} - (2 \times A_{275})$). As concentrações de nitrato foram obtidas através de soluções padrões de NaNO_3 (0,5 a 6,4 ppm) em solução de K_2SO_4 0,1 M.

O Reagente de Griess foi utilizado para determinação da concentração de nitrito [96]. Em um balão volumétrico de 5 mL foi solubilizado 0,4 g de p-aminobenzenosulfanamida e 0,02 g de N-(1-Naftil)-etilenodiamino diidroclorídrico em 1 mL de H_3PO_4 , seguido da adição de água. Foi utilizado 100 µL do reagente de Griess e 400 µL de solução padrão ou amostra em balão volumétrico de 10 mL aferido com água. A solução foi mantida no escuro por 20 minutos e seguido das medidas de espectros de absorção UV-visível (750 – 400 nm), onde a concentração de nitrito foi avaliada em relação a absorbância em 540 nm menos a absorbância

em 750 nm ($A = A_{540\text{nm}} - A_{750\text{nm}}$). A curva de absorvância-concentração de nitrito foi obtida utilizando uma solução padrão de NO_2^- (0,01 a 1 ppm) em 0,1 M de K_2SO_4 .

4.6. Aparatos de medidas *in situ*

Para as análises de FTIR *in situ* foi utilizado uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos: carbono vítreo (ET), Pt (CE) e ERH (ER). Foi empregado o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ no CV, usado como eletrodo de trabalho, na presença de 0,1 M de K_2SO_4 e 40 mM de NaNO_3 . Os espectros foram coletados no potencial do circuito aberto e em diferentes potenciais cronoamperométricos (0,2 a $-0,8$ V vs. ERH, com diferença de 100 mV para cada espectro coletado). Foram adquiridos também espectros do potencial do circuito aberto e aplicando o potencial cronoamperométrico de $-0,6$ V vs. ERH com aquisição de cada espectro após 10 minutos.

As análises de Raman *in situ* foram realizadas empregando uma célula de eletrodos, com solução em gota na presença de 0,1 M de K_2SO_4 e 40 mM de NaNO_3 , com ET de carbono, ER de Ag e CE de carbono. Os espectros foram coletados no potencial do circuito aberto e em diferentes potenciais cronoamperométricos (0,6 a $-1,0$ V vs. ERH, com diferença de 100 mV para cada espectro coletado) e aquisição de cada espectro após 10 minutos aplicando o potencial cronoamperométrico de $-0,6$ V vs. ERH. O eletrodo de trabalho foi modificado com os catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ no carbono.

4.7. Cálculo computacional teórico

Os cálculos de DFT foram realizados usando um código GPAW [97,98], uma ferramenta eficiente e flexível para cálculos de estrutura eletrônica. As interações de troca-correlação foram tratadas usando o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [99] que é um método de aproximação de gradiente generalizado (GGA) amplamente empregado. Um

conjunto de base de onda plana foi empregado com um corte de energia de 450 eV, onde resultados precisos foram garantidos, mantendo a eficiência computacional.

Para integração da zona de Brillouin, uma grade de pontos-k Monkhorst-Pack [100] de 4x4x1 foi usada. O critério de convergência de energia total foi definido de forma que a mudança na energia absoluta entre as interações fosse menor que 1×10^{-5} eV. Nas etapas de otimização da geometria, o sistema foi considerado convergido quando as forças atuando em cada átomo foram conduzidas para menos de 0,02 eV/Å.

A modelagem da superfície de $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$, foi dada com base nos resultados de DRX e HR-TEM, e o composto $\text{Co}_3\text{O}_4(111)(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ foi conduzida usando uma supercélula (2 x 2), conforme mostrado na Figura 68 (APÊNDICE G). Uma região de vácuo de 15 Å foi usada para separar placas adjacentes. Primeiro, a estrutura $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ foi totalmente otimizada para determinar sua geometria de equilíbrio. Depois disso, o GNR foi introduzido no sistema, e a estrutura combinada foi relaxada novamente para levar em conta as interações entre Co_3O_4 e o GNR.

Subsequentemente, as espécies de adsorvato (NO_3^- , NO_2 , NO , NHO , NH_2O , NH_2OH , NH_2 e NH_3) foram posicionados em seus respectivos sítios de adsorção. Um processo de relaxamento foi então realizado para acomodar quaisquer mudanças estruturais induzida pela adsorção.

Além dos cálculos de *slab*, as energias totais das espécies gasosas H_2O , NO_2 e H_2 , foram computadas para fins de comparação; isso facilitou uma avaliação precisa das energias de adsorção.

4.8. Tratamento e equações aplicadas

Para determinar a seletividade geral de um processo eletroquímico foi utilizado a eficiência faradaica, essa aplicação considera a quantidade máxima em número de mols de produto que poderia ser formado em relação a quantidade de carga passada no eletrodo e é expressa em porcentagem. Assim, a EF foi determinada como descreve a Equação 11:

$$EF / \% = \frac{\text{mol de } NH_4^+ \text{ produzido} \times n \times F}{Q} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

No qual, n é igual a 8 para o número de elétrons envolvidos na formação de amônia através da redução de nitrato, Q é a carga eletroquímica passada no eletrodo e F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

O rendimento ou a taxa de produção de NH_4^+ em um potencial aplicado específico foi calculado da seguinte forma:

Rendimento ou taxa de produção de $NH_4^+ = \mu\text{mol de } NH_4^+ \text{ produzida}/(\text{h} \times \text{área geométrica do eletrodo})$

ou $= \text{mg de } NH_4^+ \text{ produzida}/(\text{h} \times \text{área geométrica do eletrodo})$

ou $= \text{mg de } NH_4^+ \text{ produzida}/(\text{h} \times \text{mg do catalisador usado})$

ou $= \text{mmol de } NH_4^+ \text{ produzida}/(\text{h} \times \text{mg do catalisador usado})$

A eficiência de conversão de $NO_3^- / \%$, migração de $NO_3^- / \%$ e a seletividade de $NH_4^+ / \%$ (com NO_3^- adicionado apenas no ramo catódico da célula H) foram calculados através das Equações 12 a 14.

A eficiência de conversão de nitrato (que foi adicionado apenas no ramo catódico) foi determinada seguindo a seguinte equação:

$$\text{Eficiência de conversão de } NO_3^- / \% = \frac{n_{NO_3^-, \text{inicial}} - n_{NO_3^-, t}}{n_{NO_3^-, \text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

Em que $n_{NO_3^-, \text{inicial}}$ representa o número de mols de nitrato no ramo catódico da célula no tempo zero menos o número de mols de nitrato que migraram para o ramo anódico da célula em cada tempo; o $n_{NO_3^-, t}$ representa o número de mols de nitrato que permaneceu no ramo catódico da célula no tempo t .

A migração de nitrato $/ \%$, do ramo catódico da célula para o ramo anódico foi determinada pela seguinte equação:

$$\text{Migração de } \text{NO}_3^- / \% = \frac{n_{\text{NO}_3^-,t}, \text{ migrado do ramo catódico da célula para o ramo anódico}}{n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}}, \text{ ramo da célula catódica}} \times 100$$

Equação 13

Em que $n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}}, \text{ ramo da célula catódica}$ representa o número de mols de nitrato do ramo catódico da célula no tempo zero; e $n_{\text{NO}_3^-,t}, \text{ migrado do ramo catódico da célula para o ramo anódico}$ representa o número de mols de nitrato do ramo anódico no tempo t.

A seletividade de $\text{NH}_4^+ / \%$, foi determinada pela Equação 14.

$$\text{Seletividade de } \text{NH}_4^+ / \% = \frac{n_{\text{NH}_4^+,t}}{n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}} - n_{\text{NO}_3^-,t}} \times 100 \quad \text{Equação 14}$$

Em que $[\text{NH}_4^+]_t$ representa os números de mols de amônia no tempo t.

A obtenção de eficiência de conversão de $\text{NO}_3^- / \%$, migração de $\text{NO}_3^- / \%$ e a seletividade de NH_4^+ para o experimento adicionando nitrato nos ramos anódicos e catódicos foram obtidos pelas Equações 15 a 17.

A eficiência de conversão de nitrato (que foi adicionado em ambos os ramos da célula – anódico e catódico) foi determinada seguindo a seguinte equação:

$$\text{Eficiência de conversão de } \text{NO}_3^- / \% = \frac{(n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}} - n_{\text{NO}_3^-,t})_{\text{ramo catódico da célula}} - (n_{\text{NO}_3^-,t} - n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}})_{\text{ramo anódico da célula}}}{n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}}, \text{ ramo catódico da célula}} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

Em que $(n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}} - n_{\text{NO}_3^-,t})_{\text{ramo catódico da célula}}$ representa o número de mols de nitrato no ramo catódico da célula H no tempo zero e $(n_{\text{NO}_3^-,t} - n_{\text{NO}_3^-, \text{ inicial}})_{\text{ramo anódico da célula}}$ representa o número de mols de nitrato que permaneceram no ramo catódico da célula H no tempo t.

A migração de nitrato / %, do ramo catódico da célula H para o ramo anódico (na presença da mesma quantidade de número de mols de nitrato em ambos os ramos anódicos e catódicos da célula) foi determinada pela Equação 16:

$$\text{Migração de } \text{NO}_3^- / \% = \frac{(n_{\text{NO}_3^-,t} - n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}}) \text{ ramo anódico da célula}}{n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}}, \text{ ramo anódico da célula}} \times 100$$

Equação 16

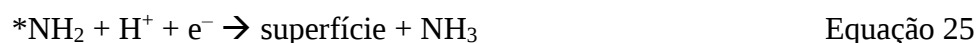
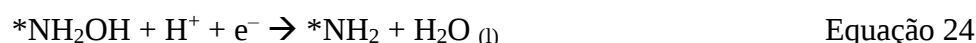
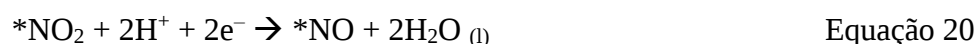
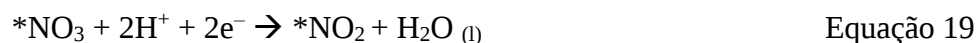
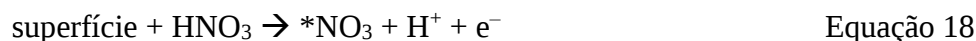
Em que $(n_{\text{NO}_3^-,t} - n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}}) \text{ ramo anódico da célula}$ representa os números de mols de nitrato no ramo anódico da célula H no tempo zero, e $n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}}, \text{ ramo anódico da célula}$ representa os números de mols de nitrato no ramo anódico da célula H no tempo t.

A determinação da Seletividade de $\text{NH}_4^+ / \%$, em que os números de mols de nitrato inicialmente eram iguais em ambos os ramos da célula H (anódico e catódico) foi determinada pela Equação 17:

$$\text{Seletividade de } \text{NH}_4^+ / \% = \frac{n_{\text{NH}_4^+,t}}{(n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}} - n_{\text{NO}_3^-,t}) \text{ ramo catódico da célula} - (n_{\text{NO}_3^-,t} - n_{\text{NO}_3^-, \text{inicial}}) \text{ ramo anódico da célula}} \times 100 \quad \text{Equação 17}$$

Em que $[\text{NH}_4^+]_t$ representa os números de mols de amônia no tempo t.

O processo de reação gradual do NH_3 usado nos cálculos do DFT:



A superfície representa os sítios de adsorção na superfície e ‘*’ representa as espécies adsorvidas, onde $* \text{NO}_3$, $* \text{NO}_2$, $* \text{NO}$, $* \text{NHO}$, $* \text{NH}_2\text{O}$, $* \text{NH}_2\text{OH}$ e $* \text{NH}_2$, e NH_3 referem-se as espécies adsorvidas.

A variação de energia livre de Gibbs (ΔG) para cada etapa da reação foram calculadas usando as expressões de ΔG_1 a ΔG_8 (Equações 26 a 33):

$$\Delta G_1 = E^*_{NO_3} - E_{superfície} - E_{HNO_3} + 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_1 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 26}$$

$$\Delta G_2 = E^*_{NO_2} - E_{H_2O} - E^*_{NO_3} - E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_2 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 27}$$

$$\Delta G_3 = E^*_{NO} - E_{H_2O} - E^*_{NO_2} - E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_3 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 28}$$

$$\Delta G_4 = E^*_{NHO} - E^*_{NO} - 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_4 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 29}$$

$$\Delta G_5 = E^*_{NH_2O} - E^*_{NHO} - 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_5 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 30}$$

$$\Delta G_6 = E^*_{NH_2OH} - E^*_{NH_2O} - 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_6 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 31}$$

$$\Delta G_7 = E^*_{NH_2} + E^*_{H_2O} - E^*_{NH_2OH} - 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_7 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 32}$$

$$\Delta G_8 = E_{NH_3} + E_{superfície} - E^*_{NH_2} - 1/2 E_{H_2} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_8 + \Delta G_{pH} + \Delta G_U \quad \text{Equação 33}$$

Onde:

E representa a energia de interação obtida diretamente dos cálculos de DFT; ΔZPE e $T\Delta S$ são as variações na energia do ponto zero e o termo entrópico, respectivamente, com valores retirados das referências [91,101] e resumidas na Tabela 16 (APÊNDICE J); ΔG_{pH} é responsável pela contribuição da concentração de H^+ para a energia livre e é dada pela Equação 34.

$$\Delta G_{pH} = -k_B T \ln[H^+] = pH \, k_B T \ln 10 \quad \text{Equação 34}$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, com $T = 298,15$ K e $pH = 9$ usados no presente estudo. ΔG_U representa a variação de energia em um potencial de eletrodo específico para todos os estudos envolvendo transferência de elétrons, calculado como $-eU$. O potencial de referência é definido como aquele do eletrodo de hidrogênio padrão (SHE, sigla do inglês), o potencial químico de $H^+ + e^-$ está relacionada a $1/2 H_2$ na fase gasosa sob condições padrões ($pH = 0$, $p = 1$ bar, $T = 298$ K, $U = 0$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos materiais

Todos os catalisadores sintetizados foram submetidos a experimentos de espectroscopia Raman, para obter informações sobre a cristalinidade, defeitos e a identificação de bordas dentro do GNR. Para obter informações sobre os tipos de óxido de Co suportadas em GNR foi utilizada a técnica de difração de raios-X e para informações sobre as espécies presentes nesses materiais, foram realizadas caracterizações de XPS.

A Figura 13a mostra os espectros de Raman obtidos para os catalisadores puros GNR(Cont.0%) e Co_3O_4 (Cont.75%) e para as diferentes combinações de Co_3O_4 (.)GNR, para esses mesmos materiais o espectro de DRX é apresentado na Figura 13b, e na Figura 13c os espectros de HR-XPS (adicional ao espectro do Co_3O_4 GNR pós-estabilidade, que corresponde ao carregamento de $1.000,00 \mu\text{g cm}^{-2}$ do Co_3O_4 (Cont.55%)GNR após três horas de cronoamperometria em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$).

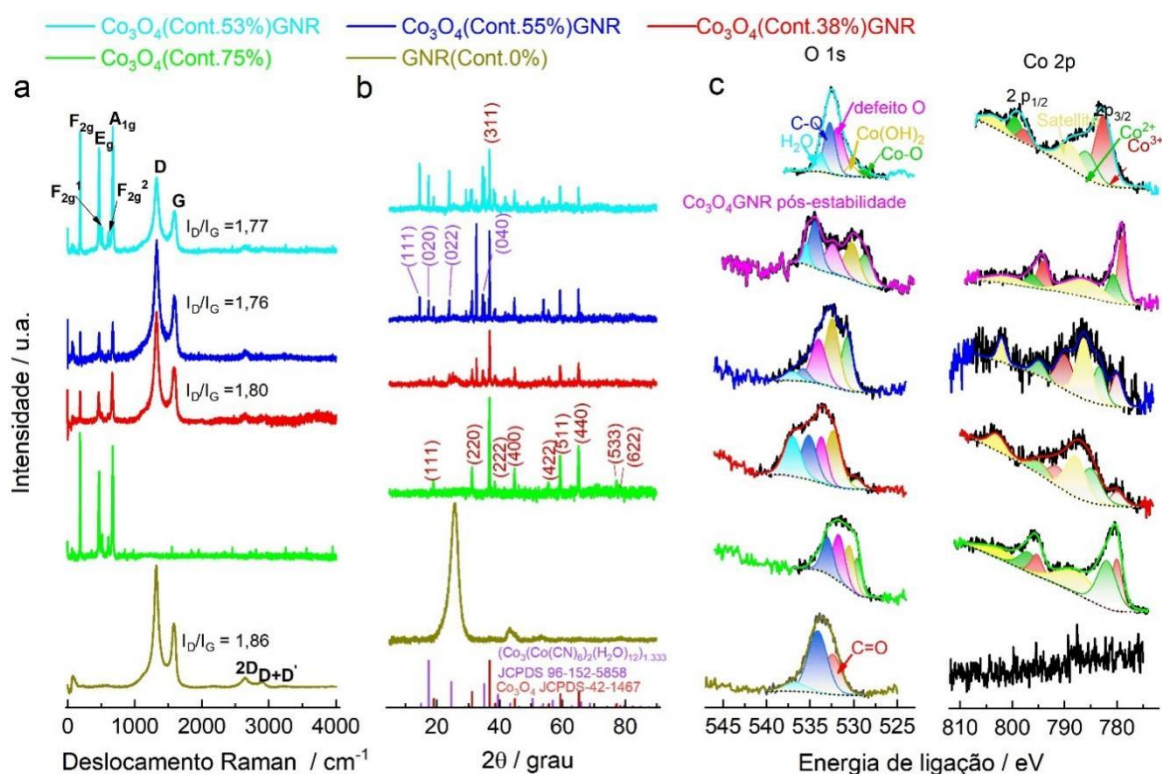


Figura 13. a) espectros de Raman, b) espectros de DRX, e c) espectros de HR-XPS para O 1s e Co 2p para o GNR e Co₃O₄ (puros), as diferentes combinações de Co₃O₄ com GNR (Co₃O₄(.)GNR) e Co₃O₄GNR pós-estabilidade).

Os espectros de Raman para Co₃O₄(Cont.75%), Co₃O₄(Cont.38%)GNR, Co₃O₄(Cont.55%)GNR e Co₃O₄(Cont.53%)GNR, revelam fortes picos de vibração, em média em 188, 469, 512, 607 e 673 cm⁻¹, correspondendo aos modos ativos de Raman F_{2g}, E_g, F_{2g}¹, F_{2g}² e A_{1g}, da fase cúbica de Co₃O₄ [102–104]. Assumindo que as vibrações E_g e F_{2g} da rede do espinélio são consideradas aos íons Co²⁺ e Co³⁺, enquanto os íons Co³⁺ coordenados octaedricamente contribuem apenas para forte banda de Raman A_{1g} [105].

O espectro de Raman para GNR(Cont.0%), Co₃O₄(Cont.38%)GNR, Co₃O₄(Cont.55%)GNR e Co₃O₄(Cont.53%)GNR revelam também bandas proeminentes de primeira-ordem: a banda de desordem (banda D) em aproximadamente 1326 cm⁻¹ e a banda de grafite (banda G) em torno de 1592 cm⁻¹ [67,68,106–110]. Em comparação com a banda G, a intensidade relativamente maior da banda D é indicativa da contribuição dos defeitos de borda do GNR [67,68,107] para os catalisadores GNR(Cont.%0), Co₃O₄(Cont.%38)GNR, Co₃O₄(Cont.%55)GNR e Co₃O₄(Cont.%53)GNR; a relação I_D/I_G na Figura 13a significa a

intensidade relativa das bandas D e G. Além disso, os espectros Raman revelam sinais de menor intensidade que correspondem a bandas de ressonância dupla atribuídas às bandas 2D e D+D' [111] em aproximadamente 2.648 e 2.923 cm^{-1} , respectivamente [68,107,112–114]. Normalmente, a banda 2D é considerada uma métrica valiosa, pois ajuda a discernir as variações no empilhamento de folhas e na contagem de camadas de grafeno [68,115,116]. A banda D + D' observada nos espectros Raman está associada ao grafeno danificado induzido pela desordem e para esta última é atribuída a uma banda harmônica da banda D [15,48].

A Figura 13b exibe os resultados obtidos nas análises de DRX e mostram um pico pronunciado em $2\theta = 25,8^\circ$ (0,35 nm) que é tipicamente característico do pico cristalino correspondente ao grafite do C no plano (110) (JCPDS 89-8489) e um pequeno pico $2\theta = 43,3^\circ$ (0,21 nm) relacionado ao plano (201) (JCPDS 89-8489) para o GNR(Cont.0%) puro [68].

Para o Co_3O_4 (Cont.75%) é exibido um pico proeminente em $2\theta = 36,98^\circ$ (0,24 nm) no qual é tipicamente característico ao pico cristalino correspondente ao Co_3O_4 com plano (311) (JCPDS 42-1467) e outro pico em 2θ de 19; 31,3; 38,3; 44,9; 55,6; 59,4; 65,3; 77,3 e $78,4^\circ$ (0,46; 0,28; 0,23; 0,20; 0,17; 0,16; 0,14; 0,123 e 0,122 nm, respectivamente), correspondendo aos planos (111), (220), (222), (400), (422), (511), (440), (533) e (622), respectivamente, dos quais tipicamente são associados com o Co_3O_4 (JCPDS 42-1467); esses resultados confirmam a presença do óxido de Co presente na espécie de Co_3O_4 .

Para as variações de Co_3O_4 (.)GNR que foram investigadas, foi identificada a presença de vários picos relacionados ao Co_3O_4 , em adição aos picos de 2θ de 14,6; 17,5; 24,1 e $34,7^\circ$ (0,59; 0,51; 0,36; e 0,25 nm, respectivamente), que correspondem aos planos (111), (020), (022), e (040), respectivamente, e são relacionados ao complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 96-152-5858); estes resultados reforçam a banda envolvendo os átomos de Co com C e alguns átomos de N presentes no GNR. Também foi observado a presença de um pico mais intenso no Co_3O_4 (Cont.55%)GNR em $2\theta = 32,7^\circ$, e que provavelmente está associado a ligação entre os átomos de Co, C e N.

Os resultados do DRX (Figura 13b) confirmam que as estruturas do Co_3O_4 (.)GNR são constituídas por átomos de Co_3O_4 e Co ligados a carbono e nitrogênio presente no GNR.

Os espectros de XPS exploratório de Co_3O_4 (Cont.75%), GNR(Cont.0%), variações de Co_3O_4 (.)GNR e o Co_3O_4 GNR pós estabilidade são apresentados na Figura 14.

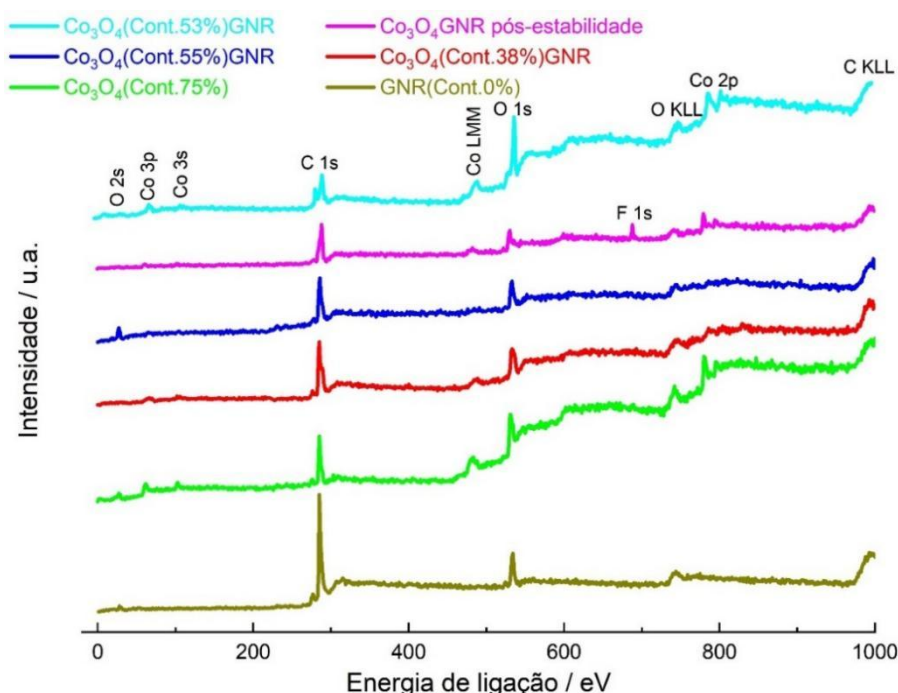


Figura 14. Espectros de XPS exploratório de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$, variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e o $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós estabilidade.

Através do espectro exploratório para as amostras é visto a presença de picos de C 1s e O 1s e 285 e 534 eV, respectivamente, e picos de O KLL e C KLL em 750 e 980 eV, respectivamente para o $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$. Para o $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ também foi identificado a presença de picos O 2s, Co 3p, Co 3s, Co LMM e Co 2p (Tabela 2) em 28, 62, 103, 483 e 780 eV, respectivamente; a presença de picos de C 1s e C KLL na amostra pura de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ está associado ao fato de as amostras terem sido feitas suportadas por fita de carbono quando submetidas à análise de XPS.

Para as variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ foram observados os mesmos picos que foram registrados para os materiais puros $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, com exceção do $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade que também apresentou o pico de F 1s em 688 eV, correspondendo ao Nafion® utilizado para suportar essa amostra na superfície do carbono (esse sistema foi utilizado para análise de XPS dessa amostra).

As porcentagens atômicas em massa dos elementos (Tabela 2) foram obtidas a partir do espectro exploratório de XPS (Figura 14). A amostra pura de $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ exibiu uma maior proporção de carbono (% em massa) em sua superfície (86,5%, em massa), enquanto a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$ exibiu menor proporção de carbono; para a amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ foi exibido a presença de carbono devido a exposição da fita de carbono

usada como suporte durante a análise justificando a presença de uma quantidade muito maior de Co na amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$ em comparação com a quantidade observada na amostra pura do $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ (de 35 para 26,7 %, em massa). A quantidade de Co na superfície da amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ também é baixa quando comparada com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$ (de 7,6 para 12,9 %, em massa). A elevada quantidade de Co observada na amostra pós-estabilidade de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ em comparação com a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (de 16,8 para 7,6%, em massa) é atribuído ao fato de que uma carga de $1.000,00 \mu\text{g cm}^{-2}$ foi empregado na amostra $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade. Como esperado, a amostra pura $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})\text{GNR}$ exibiu o maior teor de oxigênio em sua superfície, seguida da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$ e a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$. Em comparação com a amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, a quantidade relativamente menor de oxigênio observada na amostra pós-estabilidade pode indicar a ocorrência de alguma corrosão do Co durante o teste de estabilidade. A tabela a seguir apresenta mais detalhes acerca das posições, fatores de sensibilidade relativa (RSF) e porcentagens atômica e de massa obtidas.

Tabela 2. Posições, fatores de sensibilidade relativa (RSF) e porcentagens atômicas e de massa para os catalisadores puros GNR(Cont.0%) e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e para as amostras nas diferentes variações $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade.

Catalisador	Nome	Posição (eV)	R.S.F.	Cont. (at. %)	Cont. (massa %)
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$	C 1s	285,0	1,0	57,7	37,7
	O 1s	532,0	2,85	31,4	27,3
	Co 2p	781,0	18,48	10,9	35,0
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade	C 1s	288,0	1,0	78,2	64,0
	O 1s	530,0	2,85	17,6	19,2
	Co 2p	779,0	18,48	4,2	16,8
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$	C 1s	286,0	1,0	79,5	70,3
	O 1s	533,0	2,85	18,7	22,1
	Co 2p	786,0	18,48	1,8	7,6
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$	C 1s	285,0	1,0	77,5	65,3
	O 1s	533,0	2,85	19,4	21,8
	Co 2p	786,0	18,48	3,1	12,9
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$	C 1s	285,0	1,0	62,6	44,9
	O 1s	531,0	2,85	29,8	28,5
	Co 2p	780,0	18,48	7,6	26,7
GNR(Cont.0%)	C 1s	285,00	1,0	89,5	86,5
	O 1s	534,00	2,85	10,5	13,5

Os espectros de XPS de alta resolução (HR-XPS) de C 1s, O 1s e Co 2p para as amostras GNR(Cont.0%), Co₃O₄(Cont.75%) e para as variações de Co₃O₄(.)GNR foram apresentadas na Figura 13c.

Para esses espectros (Figura 13c), para as amostras de Co₃O₄(Cont.75%) e para as variações Co₃O₄(.)GNR, em geral, um pico bem amplo de O 1s foi deconvoluído em cinco picos. Para a amostra Co₃O₄GNR pós-estabilidade os dois picos de O 1s presentes foram deconvoluídas em cinco picos. Para a amostra de GNR(Cont.0%) houve três picos deconvoluídos, essas atribuições estão resumidas e apresentadas na Tabela 11 (APÊNDICE A).

Para as deconvoluções no GNR(Cont.0%) foram atribuídos aos estados químicos de C=O, C–O, e H₂O, posicionados em 532,4, 534,1 e 536,7 eV, respectivamente. Para as amostras Co₃O₄(Cont.75%), Co₃O₄(.) e Co₃O₄GNR pós-estabilidade os cinco picos deconvoluídos foram atribuídos aos estados químicos Co–O, Co(OH)₂, locais de defeito–O, C–O, e H₂O, foram posicionados em média 529,5; 531,1; 532,7; 534,2 e 535,6 eV, respectivamente [67,68].

A identificação dos estados químicos de C–O e H₂O para a amostra Co₃O₄(Cont.75%) é atribuído ao fato da amostra ser apoiada por fita de carbono durante o experimento de XPS [70,71]. A porcentagem média de conteúdos registrado foi 14; 24,8; 27,6; 23,2 e 10,4 % para os estados químicos Co–O, Co(OH)₂, locais de defeito do O, C–O, e H₂O, respectivamente. A principal contribuição para a porcentagem de conteúdo encontrada vem de Co–O e Co(OH)₂, seguida dos defeitos de O; isto aponta claramente para a relevância do Co₃O₄ quando se trata de respostas catalíticas na redução de nitratos.

Os espectros de HR-XPS para Co 2p registrados para as amostras Co₃O₄(Cont.75%), variações de Co₃O₄(.)GNR e Co₃O₄GNR pós-estabilidade (Figura 13c) mostram em geral, dois picos, com uma proporção média de 1,8:1, atribuídos a Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} seus respectivos picos satélites em 787,3 e 802,4 eV em Co³⁺ e Co²⁺, com posições de 780,3 e 793,7 eV e 783,3 e 796,4 eV, respectivamente [70]. Já para a amostra GNR(Cont.0%) não é observado nenhum pico, apenas ruído. A divisão spin-orbital de 13,3 eV, em média, entre os picos e a presença dos picos satélite apontam claramente para a presença de espécies de Co³⁺ e Co²⁺ na amostra de Co₃O₄(Cont.75%), como para as variações de Co₃O₄(.)GNR e Co₃O₄GNR pós-estabilidade e essas espécies apresentam teores percentuais de 33,3% e 29,6% em média, respectivamente (Tabela 4), isso é totalmente consistente com a presença do espinélio de cobalto (II, III) ou Co₃O₄ [60,70].

Os picos referentes ao espectro HR-XPS de C 1s para $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, GNR(Cont.0%), variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós estabilidade são apresentados na Figura 15.

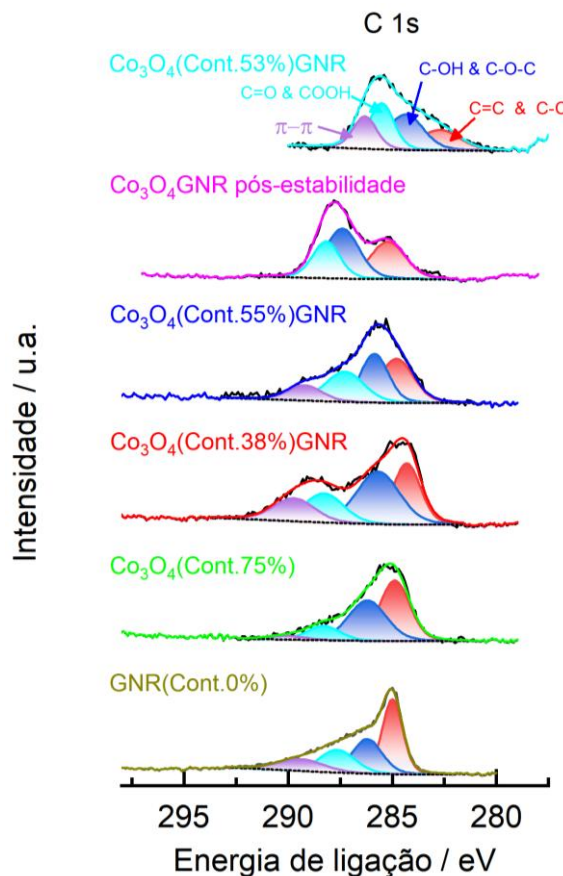


Figura 15. Espectros de HR-XPS para C 1s para o GNR(Cont.0%), $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade.

A figura acima mostra que os espectros HR-XPS de C 1s, exibem um pico amplo com ombro ou dois picos, que foram deconvoluídos em quatro picos, atribuídos aos estados químicos $\text{C}=\text{C}$ & $\text{C}-\text{C}$; $\text{C}-\text{OH}$ & $\text{C}-\text{O}-\text{C}$; $\text{C}=\text{O}$ & COOH e $\pi-\pi$, posicionados em média em 284,5; 286,0; 287,5 e 289,0 eV, respectivamente [67,68,117]. Não é possível distinguir o C 1s da fita de PC utilizada para apoiar a amostra durante a análise de XPS dos C 1s do GNR(Cont.0%). O que torna justificável o aparecimento do C 1s para o $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$. As principais porcentagens de conteúdos registrados foram em média de 33,2 e 34,4% para os estados químicos $\text{C}=\text{C}$ & $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{OH}$ & $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, respectivamente. Essas atribuições estão resumidas e apresentadas na Tabela 11 (APÊNDICE A).

5.1.1. Análise elementar, TG e AAS

Os catalisadores puros GNR(Cont.0%) e Co_3O_4 (Cont.75%) e as diferentes variações de Co_3O_4 (.)GNR foram submetidas a técnica de análise elementar para quantificação de CHNS e O e para quantificação da perda de massa observada na resposta do TG. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Tabela 3. Análise elementar para o GNR(Cont.0%), Co_3O_4 (Cont.75%) e Co_3O_4 (.)GNR.

Catalisador	N (massa %)	C (massa %)	H (massa %)	O (massa %)	Outros (massa %)
Co_3O_4(Cont.53%)GNR	0,47	21,7	0,75	28,0	49,1
Co_3O_4(Cont.55%)GNR	1,17	44,8	0,58	23,4	30,1
Co_3O_4(Cont.38%)GNR	1,36	40,6	0,55	26,5	31,0
Co_3O_4(Cont.75%)	-	-	-	08,2	91,8
GNR(Cont.0%)	0,47	80,0	0,63	10,1	8,8

Os resultados (Tabela 3) mostram que o teor de carbono e oxigênio no GNR(Cont.0%) foram bastante próximos daqueles registrados na análise do XPS (Tabela 2). O conteúdo de oxigênio registrado foi de 8,2% em massa e com algum tipo de óxido de Co atribuído a outros em 91,8% em massa para o Co_3O_4 (Cont.75%). A amostra Co_3O_4 (cont.55%)GNR registrou um teor de carbono (44,8 % em massa) ligeiramente superior ao Co_3O_4 (Cont.38%)GNR e Co_3O_4 (Cont.53%)GNR (40,6 e 21,7 % em massa, respectivamente). Este último apresentou um teor de oxigênio ligeiramente superior ao Co_3O_4 (Cont.55%)GNR e Co_3O_4 (Cont.38%)GNR (de 28 % em massa para 23,4 e 26,5 % em massa, respectivamente). Essas tendências se assemelham muito aos resultados observados no espectro exploratório do XPS (Tabela 2). Quando se trata de atribuir o conteúdo de ‘outros’ a algum tipo de óxido de cobalto, deve-se observar que há um teor muito superior de 49,1 % em massa em comparação com amostras de Co_3O_4 (Cont.55%)GNR e Co_3O_4 (Cont.38%)GNR (30,1 e 31,0 % em massa, respectivamente). Para o conteúdo de nitrogênio foi observado uma pequena quantidade para a amostra do GNR(Cont.0%) em 0,47 % em massa e na mesma quantidade para Co_3O_4 (Cont.53%)GNR, em maior quantidade para Co_3O_4 (Cont.38%)GNR e Co_3O_4 (Cont.55%)GNR (1,36 e 1,17% em massa, respectivamente). Esses resultados corroboram a ocorrência de alguma ligação entre Co e N, conforme detectado nos resultados do DRX (Figura 13b). Para nenhum dos catalisadores foram quantificados teor de enxofre.

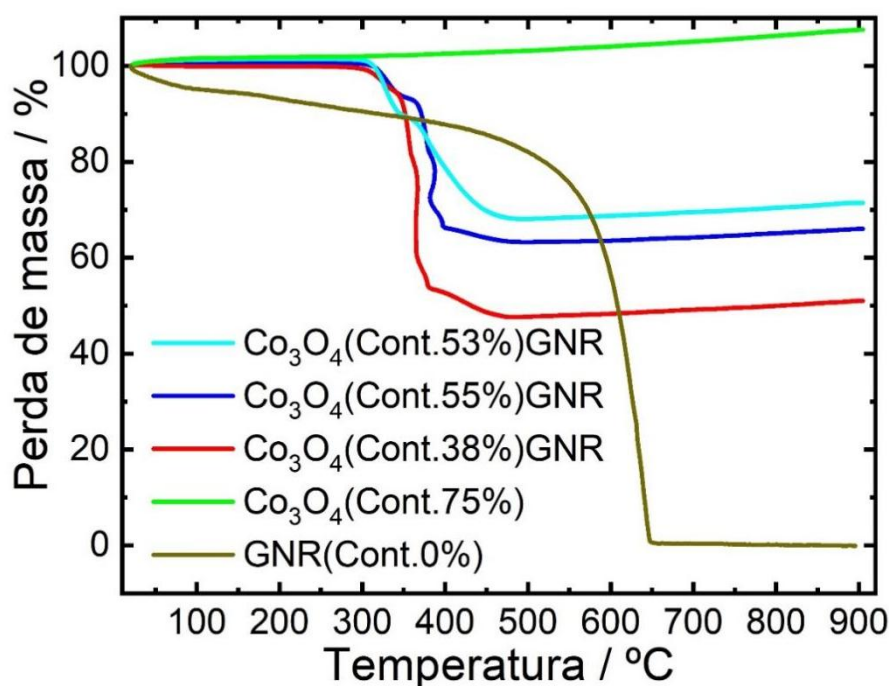


Figura 16. Curvas de TG obtidas para os materiais GNR(Cont.0%) e Co₃O₄(Cont.75%) puros, e para as diferentes variações de Co₃O₄(.)GNR.

A perda de massa observada na resposta do TG para a amostra pura do GNR(Cont.0%) foi de quase 100%, resultado coerente com os já relatado na literatura [68]. Já a amostra Co₃O₄(Cont.75%) registrou um ganho de massa com o aumento da temperatura, isso pode ser devido a algum ganho de oxigênio [68,70]. Para as variações Co₃O₄(.)GNR a perda de massa atribuída à queima do GNR é acentuada em torno de ~350 °C e a diminuição gradual da temperatura pode ser atribuído aos óxidos metálicos presentes nas amostras [71]. O conteúdo de Co₃O₄ na amostra Co₃O₄(Cont.53%)GNR é de 71,45%, 66,04% na amostra Co₃O₄(Cont.55%)GNR e 51,03% na amostra Co₃O₄(Cont.38%)GNR.

Os dados obtidos na AAS foram utilizados para quantificar a quantidade de Co (% em massa) presente nas amostras e para nomear as amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados do AAS obtidos para GNR(Cont.0%), Co_3O_4 (Cont.75%) e para as diferentes variações de Co_3O_4 (.)GNR.

Catalisador	Aliquota / mL	Absorbância	Concentração / mg L^{-1}	Cont. / %
Co_3O_4(Cont.53%)GNR	0,50	0,4469	5,3	53
Co_3O_4(Cont.55%)GNR	0,50	0,4587	5,5	55
Co_3O_4(Cont.38%)GNR	0,50	0,3345	3,8	38
Co_3O_4(Cont.75%)	0,50	0,5301	7,5	75
GNR(Cont.0%)	0,50	0,0128	0,0	0

A quantidade de Co registrada para a amostra Co_3O_4 (Cont.75%) foi de 75% em massa, com valor muito próximo ao teórico em 74% confirmando que essa amostra é pura, conforme observado nos resultados do DRX (Figura 13b). Além disso, a quantidade de Co registrada nas demais amostras também estiveram em linha com o esperado, essa relação de Co teórico foi obtida através da consideração de que a quantidade de Co em Co_3O_4 é de ~74%, aplicando esse valor nos dados de perda de massa do TG, a quantidade de Co no Co_3O_4 (Cont.53%)GNR é de ~52%, 48,1% no Co_3O_4 (Cont.55%) e de ~37% no Co_3O_4 (Cont.38%)GNR; isso é um claro indicativo da proximidade nos valores obtidos nas técnicas de AAS e TG. A diferença significativa em termos dos valores registrados entre essas duas técnicas para o Co_3O_4 (Cont.55%)GNR pode ser atribuída à presença de uma quantidade relativamente superior do complexo ‘ $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ ’ nessa amostra, que foi identificada no DRX (Figura 13b).

5.1.2. Caracterizações de SEM e TEM

Para informações acerca da distribuição dos elementos químicos dentro dos materiais foi realizado o mapeamento SEM para Co_3O_4 (Cont.75%), para as diferentes variações de Co_3O_4 (.)GNR e amostra de pós-estabilidade de Co_3O_4 .

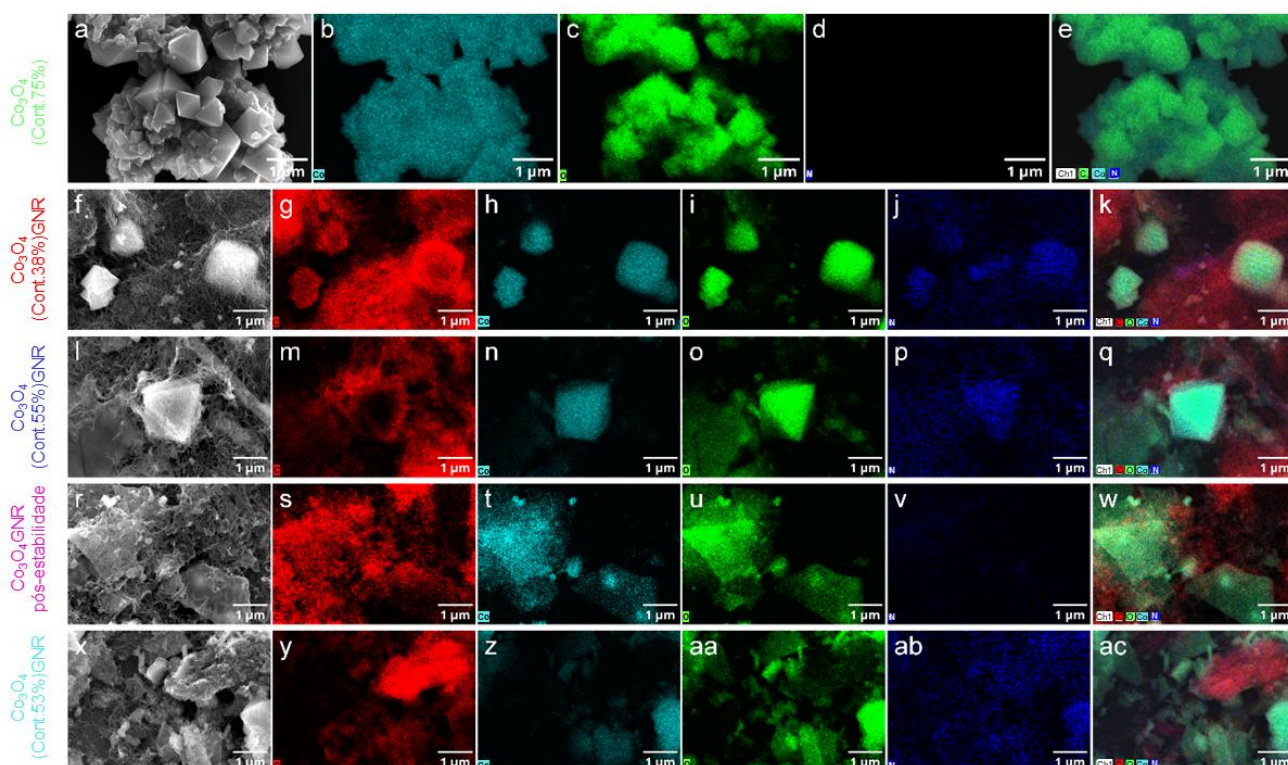


Figura 17. Imagens com mapeamento SEM para Co_3O_4 (Cont.75%), para as diferentes variações Co_3O_4 (.)GNR e para Co_3O_4 GNR pós-estabilidade.

Para uma caracterização adicional dos catalisadores investigados, as imagens da SEM na Figura 17 mostram as estruturas de nanofitas esperadas no GNR(Cont.0%) puro e estruturas bipiramidais, piramidais, placas e outras estruturas para a amostra pura de Co_3O_4 (Cont.75%). Para a amostra Co_3O_4 (Cont.38%)GNR, pode-se ver claramente as placas piramidais de Co_3O_4 cercadas por GNR ou no topo das nanofitas. A amostra de Co_3O_4 (Cont.55%)GNR mostra algum tipo de ‘nuvem’ de Co_3O_4 envolvendo/cobrindo o GNR que é mais sólido e com algumas nanopartículas de Co_3O_4 na amostra pós-estabilidade de Co_3O_4 GNR. Na amostra Co_3O_4 (Cont.53%)GNR, placas visíveis e nanopartículas de Co_3O_4 podem ser vistas cercadas ou cobertas por GNR.

As imagens mostram que o Co_3O_4 (Cont.75%) possui principalmente os elementos de Co e O, sendo o elemento O mais visível na superfície do catalisador (Figura 17a–e). Na Figura 17f–k para o Co_3O_4 (Cont.38%)GNR, pode-se observar claramente a presença do elemento C bem distribuído na amostra, sendo o elemento Co visto principalmente em grandes estruturas de Co_3O_4 , enquanto o elemento O também é visto nessas estruturas grandes de Co_3O_4 quanto

nas pequenas. O elemento N pode ser visto em menor quantidade, acompanhado principalmente da intensidade do elemento O. Esta resposta de mapeamento mostra que o elemento N e C fazem parte do catalisador proveniente do GNR.

Para a amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (Figura 17l–q), verifica-se também a presença do elemento C, que está bem distribuído na amostra, embora com menor ‘densidade’ quando coberto pelo elemento Co que aparece com maior intensidade apenas na estrutura piramidal do Co_3O_4 . O elemento N encontra-se bem distribuído pela amostra, certamente com menor ‘densidade’, este elemento acompanha tanto a intensidade do elemento O quanto do C. Esta resposta de mapeamento mostra que há um forte emaranhamento entre os elementos C, Co, O e N nessa amostra; esse emaranhamento também foi encontrado na resposta DRX (Figura 13b), que é considerado responsável pelo resultado de redução eletroquímica de nitrato mais eficaz observado para esta amostra, como demonstrado na Seção 5.2.

A amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós-estabilidade (Figura 17r–w) segue um padrão similar ao comportamento da amostra citada acima, com o elemento N presente em baixa intensidade.

A amostra $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$ (Figura 17x–ac) exibiu uma região caracterizada pela presença do elemento C com forte intensidade, e com baixíssima intensidade dos elementos Co e O; outra região observada apresentou alta intensidade dos elementos Co e O, mas com baixa intensidade de C. Curiosamente, observa-se que o elemento N apresentou-se bem distribuído por toda a amostra. Esta resposta de mapeamento indica a ausência de um emaranhado envolvendo os elementos C, Co, O e N para essa amostra.

As imagens de TEM e HR-TEM foram usadas para produzir os padrões de difração de elétrons e as imagens do padrão de difração de elétrons para a amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(.)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4\text{GNR}$ pós estabilidade. A amostra $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ é apresentada apenas nas imagens de TEM.

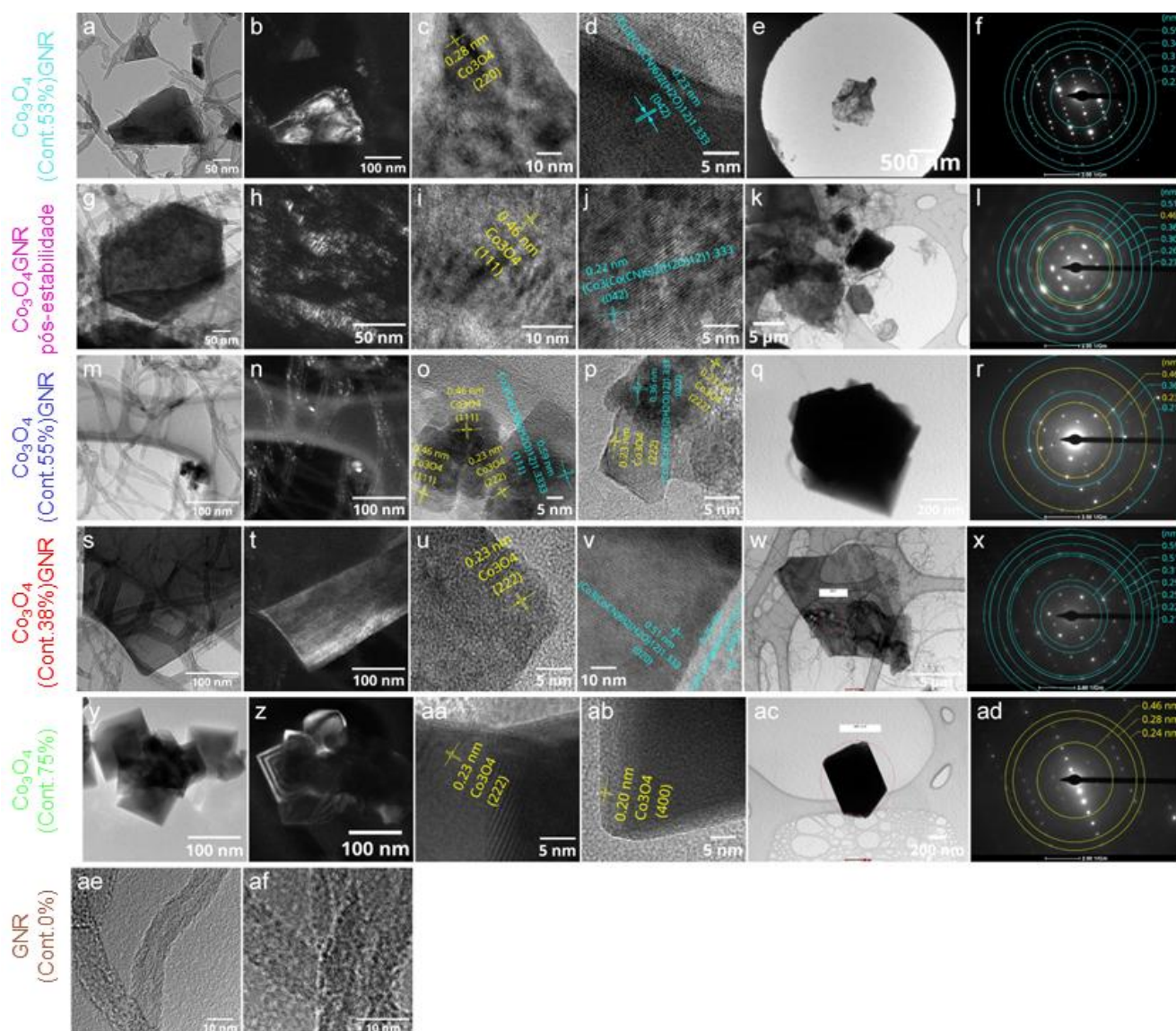


Figura 18. Imagens de TEM e HR-TEM, usadas para produzir os padrões de difração de elétrons e as imagens do padrão de difração de elétrons para a amostra de Co_3O_4 (Cont.75%), variações de Co_3O_4 (.)GNR e Co_3O_4 GNR pós estabilidade. A amostra GNR(Cont.0%)

As imagens do TEM (Figura 18ae–af) mostram as fitas de GNR. Para a amostra de Co_3O_4 (Cont.75%) é possível ver as estruturas piramidais/placas (Figura 18y), mostrando claramente a presença de Co nas estruturas (Figura 18z) e nos ‘steps’. Os padrões cristalinos revelam os planos expostos ao Co_3O_4 (222) e (400) com distâncias de 0,23 e 0,20 nm (Figura 18aa-ab) (JCPDS 42-1467). O padrão de difração (Figura 18ad) da imagem exposta da Figura 18ac mostra a difração do anel para os planos (111), (220) e (311) do Co_3O_4 (JCPDS 42-1467). A amostra Co_3O_4 (Cont.38%)GNR apresentou presença das placas de Co_3O_4 e GNR (Figura 18s), com Co confirmado na placa de Co_3O_4 (Figura 18t). As imagens de HR-TEM (Figura

18u-v) revelam os padrões cristalinos do plano exposto ao Co_3O_4 (222) com distância de 0,23 nm (JCPDS 42-1467), e (020) e (040) do $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ planos expostos do complexo com distâncias de 0,51 e 0,25 nm (JCPDS 96-152-5858), respectivamente. O padrão de difração (Figura 18x) da imagem exibida na Figura 18w mostrou a difração do anel dos planos (111), (020), (222), (131), (040), (042) e (242) do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 96-152-5858).

A amostra de Co_3O_4 (Cont.55%)GNR mostrou a presença de uma quantidade suficiente de GNR e um pequeno aglomerado de cristais de Co_3O_4 (Figura 18m), com o elemento de Co do Co_3O_4 cobrindo claramente o emaranhado com o GNR (Figura 18n). As imagens de HR-TEM (Figura 18o-p) revelam pequenos cristais (com tamanho médio de 10,3 nm; essas partículas se aglomeram para formar partículas maiores com tamanho médio de 24,2 nm (Figura 17l) e partículas ainda maiores como as mostradas na Figura 18m) e placas sob o GNR, com padrões cristalinos de (222) e (111) com planos expostos ao Co_3O_4 com distâncias de 0,23 e 0,46 nm (JCPDS 42-1467), respectivamente, e (111) e (022) dos planos expostos do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ com distância de 0,59 e 0,36 nm (JCPDS 96-152-5858), respectivamente. O padrão de difração (Figura 18r) da imagem exibida na Figura 18q mostrou a difração em anel relacionada a (111) e (222) do Co_3O_4 , e plano (022) e (242) do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 42-1467 e 96-152-5858).

A amostra de Co_3O_4 GNR pós-estabilidade mostrou uma placa de Co_3O_4 que se assemelha a um ‘anel benzeno’ rodeado por uma quantidade suficiente de GNR (Figura 18g), com o elemento Co do (Co_3O_4) cobrindo claramente uma placa (Figura 18h). as imagens do HR-TEM (Figura 18i-j) revelam uma espécie de placa com padrões cristalinos do plano exposto (111) do Co_3O_4 com distância de 0,46 nm (JCPDS 42-1467) e plano exposto (042) do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ com distância de 0,22 nm (JCPDS 96-152-5858). O padrão de difração (Figura 18l) da imagem exibida na Figura 18k a difração do anel relacionada a (111) do Co_3O_4 , (020), (022), (131), (040) e (133) dos planos do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 42-1467 e 96-152-5858).

A amostra Co_3O_4 (Cont.53%)GNR exibiu placas de Co_3O_4 circundadas por GNR (Figura 18a), com o elemento Co (Co_3O_4) cobrindo parcialmente as placas (Figura 18b). As imagens HR-TEM (Figura 18c-d) revelam uma placa sob o GNR com padrões de dados de planos expostos (220) do Co_3O_4 com distância de 0,28 nm (JCPDS 42-1467) e plano exposto (042) do

complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 96-152-5858). O padrão de difração (Figura 18f) da imagem exibida na Figura 18e mostrou a difração do anel relacionada aos planos (111), (022), (131), (040) e (133) do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ (JCPDS 96-152-5858).

Em resumo, as imagens de TEM e HR—TEM mostram que o ‘emaranhamento’ de Co_3O_4 e GNR que engloba a aparência do complexo $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ é mais eficaz para a amostra de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, como já observado nos dados de DRX (Figura 13b), nas imagens de mapeamento SEM (Figura 17), aos resultados do TG (Figura 16) e AAS (Tabela 4).

5.2. Atividade catalítica para reação de redução de nitrato para produção de amônia usando compósitos sintetizados e depositados na superfície de um eletrodo de papel carbono

5.2.1. Perfil eletroquímico, C_{dc} , ECSA e espectroscopia de impedância

Os perfis eletroquímicos dos eletrodos de PC modificados com os compósitos sintetizados, com e sem a presença de nitrato, são apresentados através de voltamogramas cíclicos com corrente normalizada pela área geométrica do eletrodo de trabalho (1 cm^2). Os valores obtidos para ECSA foram calculados através da Equação 10 a partir da capacitância da dupla camada (Figuras 20 e 22) e os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos através dos resultados de EIE apresentados na Figura 24.

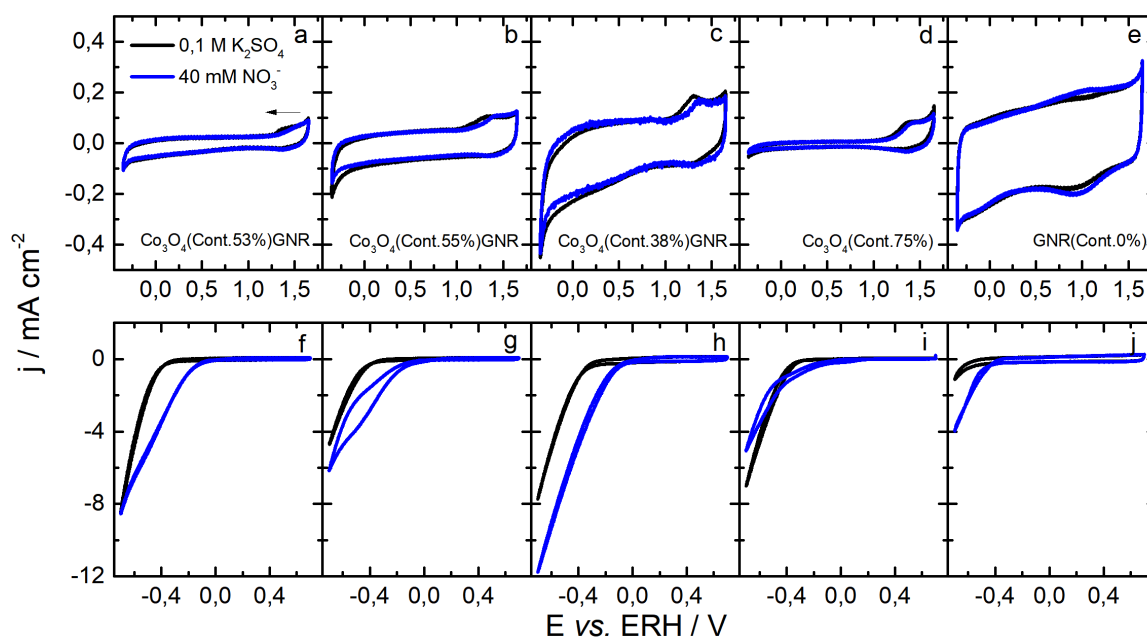


Figura 19. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de PC modificados com os compósitos, obtidos em solução aquosa de K_2SO_4 0,1 M saturada em Ar sem a presença de nitrato e com 40 mM de nitrato, com potenciais de varredura de 50 mV s^{-1} . Voltamogramas registrados de 1,65 a $-0,35 \text{ V}$ para primeira linha (a – e) e de 0,7 a $-0,7 \text{ V}$ para segunda linha (f – j).

Como já esperado, na região de varredura de potenciais mais positivos Figura 19e (1,65 a $-0,35 \text{ V}$) é visto para o GNR(Cont.0%) um comportamento de par redox discreto em torno de 1,0 V, característico da oxirredução de hidroquinona/quinona com amplas densidades de correntes capacitivas [68]. Com adição de nitrato ao sistema é observada pouca variação no perfil, com sutil variação na densidade de corrente. Para a janela de potencial mais negativa Figura 19j (0,7 a $-0,7 \text{ V}$), há um aumento nas densidades de correntes ($< -0,40 \text{ V}$) quando na presença de nitrato.

Em comparação ao GNR(Cont.0%), na Figura 19d é observada menor densidade de corrente capacitivas para o catalisador Co_3O_4 (Cont.75%), com pico de densidade de corrente bem definido em torno de 1,40 V, que é característico da oxidação de Co^{2+} e Co^{3+} [118], sem mudança no comportamento da VC na presença ou ausência de NO_3^- . Para potenciais mais negativos que 0,0 V (Figura 19i) é observado aumento na densidade de corrente na presença de nitrato e aumento ainda mais acentuado na sua ausência.

Para os materiais de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ (Figura 19a–c) é observado um comportamento misto entre o GNR(Cont.0%) e Co_3O_4 (Cont.75%). Em detalhe, para o Co_3O_4 (Cont.38%)GNR

(Figura 19c) é observada densidade de correntes capacitivas menores em comparação ao GNR(Cont.0%) (Figura 19e) e maiores que o Co_3O_4 (Cont.75%) (Figura 19d), com pico de densidade de corrente característico de Co^{2+} e Co^{3+} em torno de 1,34 V [118], sem muita alteração na presença de NO_3^- . Como visto nos catalisadores apresentados anteriormente, (Figura 19h) as densidades de correntes aumentam bastante em potenciais mais negativos que -0,1 V na presença de NO_3^- . De maneira semelhante a este material, o Co_3O_4 (Cont.55%)GNR (Figura 19b) e Co_3O_4 (Cont.53%)GNR (Figura 19a), apresentam comportamentos parecidos para os picos de oxidação para as espécies de Co e densidades de correntes mais elevadas em potenciais mais negativos, sendo este mais acentuado na presença de nitrato, em potenciais de -0,06 V na Figura 19f e 0,03 na Figura 19g, sendo para Co_3O_4 (Cont.55%)GNR o potencial mais positivo em comparação as outras amostras. Além disso, para estes (Figura 19a–b), é visto também menores densidades de correntes capacitivas em comparação ao Co_3O_4 (Cont.38%)GNR (Figura 19c).

Foram utilizadas as curvas de VC em diferentes velocidades de varreduras, para as diferentes concentrações de NO_3^- (Figura 20) e diferentes materiais (Figura 22), para obter os valores de C_{dc} que foram calculados através das inclinações obtidas da curva construída com base na diferença entre as correntes anódicas e catódicas (Figuras 21 e 23), como descrito na Equação 9. Os valores de ECSA foram obtidos a partir do valor da inclinação extraído dessas VCs e estão resumidos nas Tabelas 5 e 6.

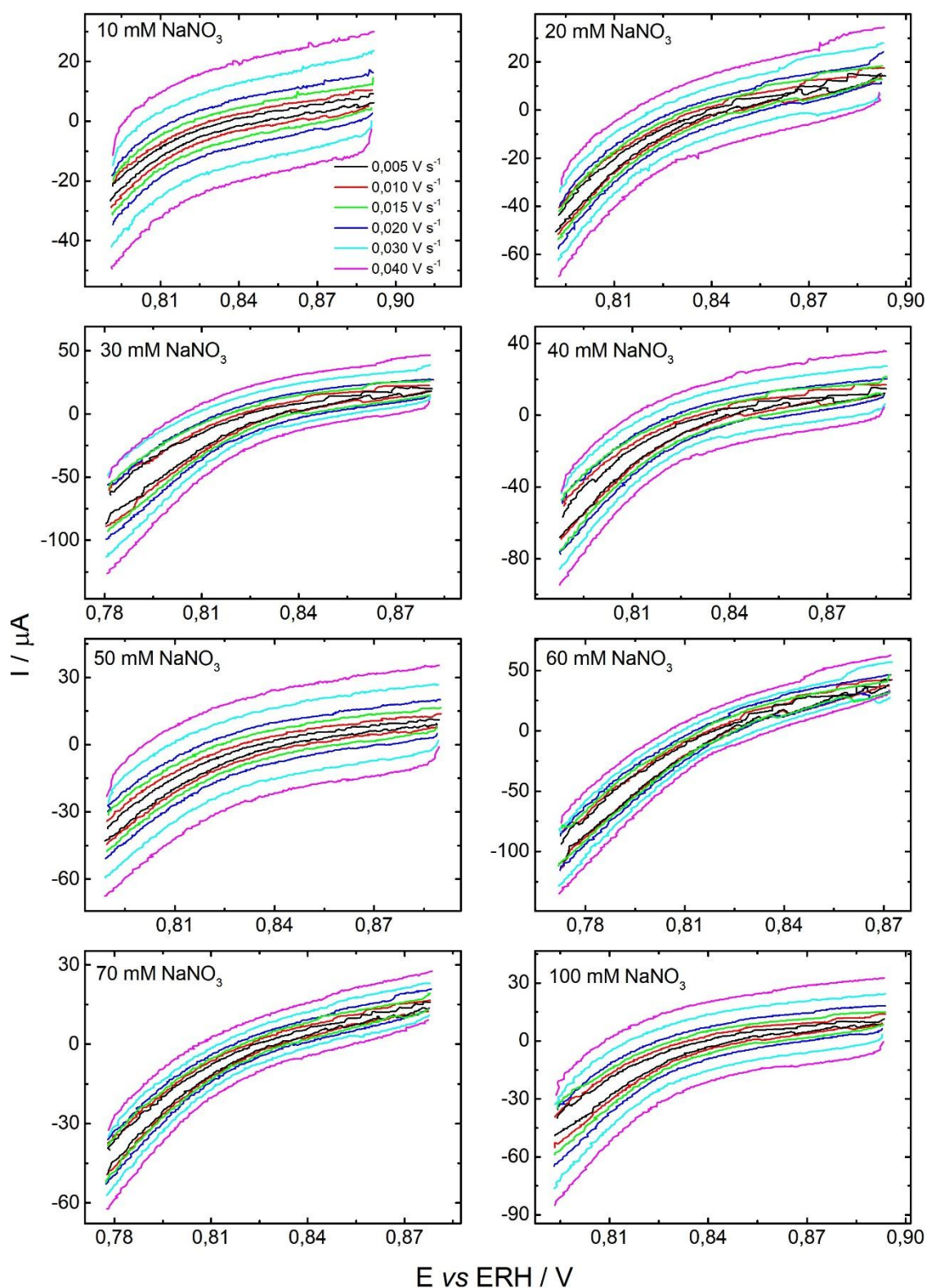


Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO_3^- (10 – 100 mM). O potencial foi mantido constante durante 10 s em cada vértice das voltametrias. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE I).

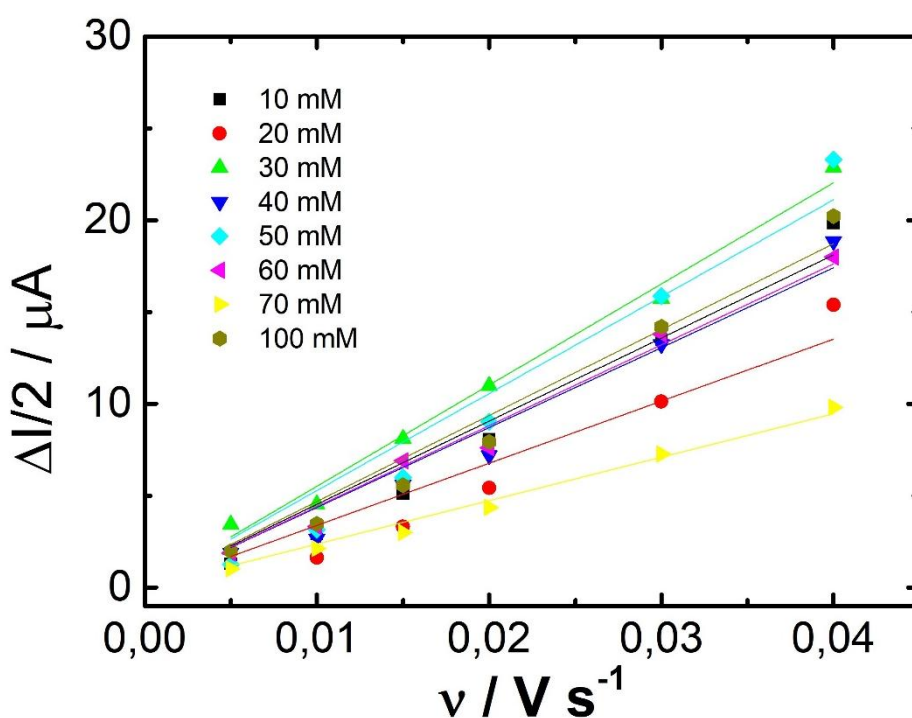


Figura 21. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu g cm^{-2}$ de $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO_3^- (10 – 100 mM). A inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado.

Tabela 5. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondentes às VCs Figura 20 e valores de ECSA para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu g cm^{-2}$ de $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com diferentes concentrações de NO_3^- (10 – 100 mM).

NO_3^- concentração / mM	C_{dc} / mF	ECSA / cm^2
10	0,45	11,3
20	0,34	8,5
30	0,55	13,8
40	0,43	10,9
50	0,53	13,2
60	0,44	11,0
70	0,24	5,9
100	0,47	11,7

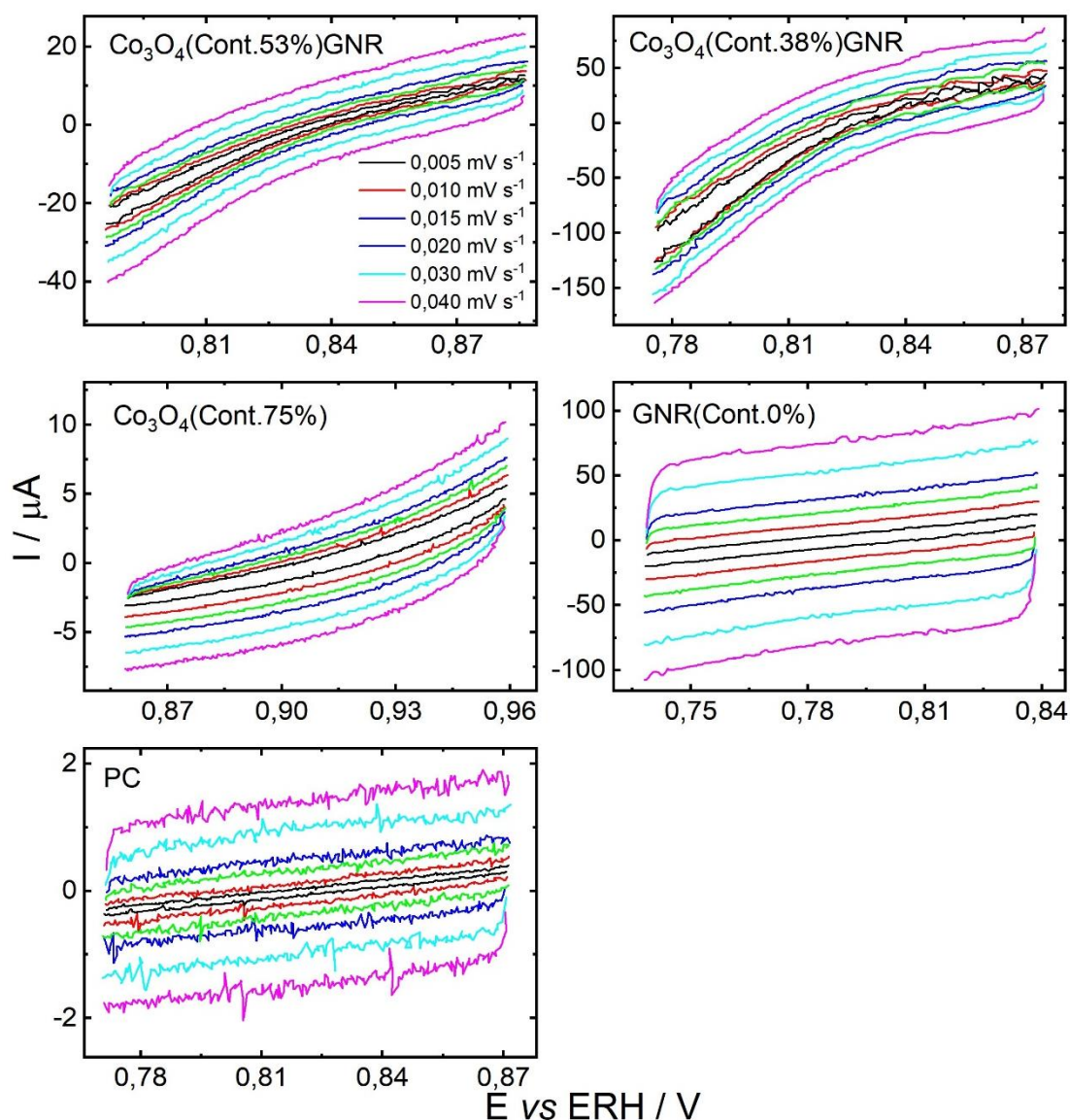


Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC puro e PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- . O potencial foi mantido constante durante 10 s em cada vértice das voltametrias. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE I).

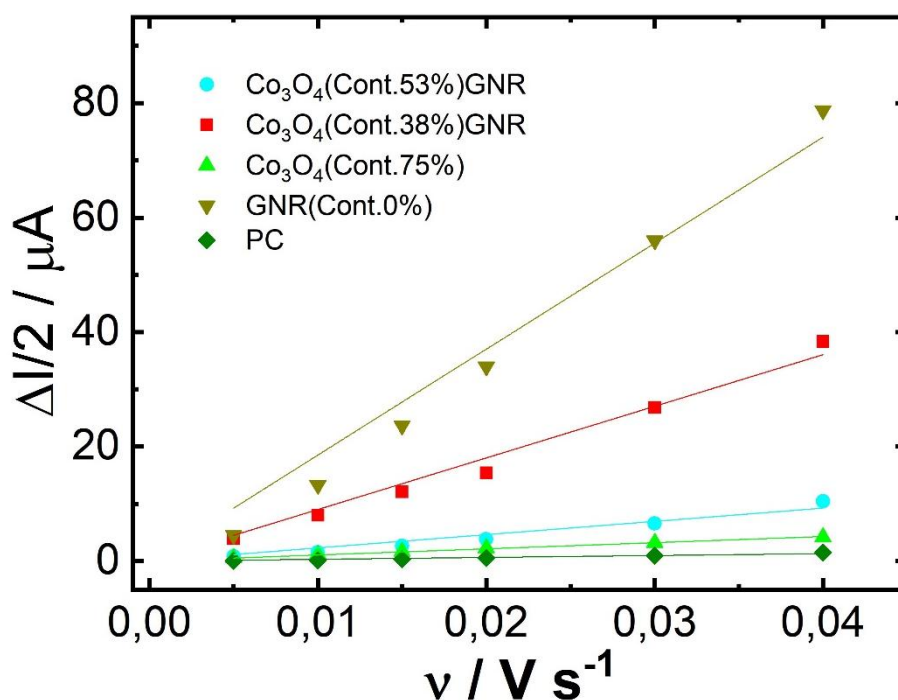


Figura 23. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC puro e PC modificado com $Co_3O_4(Cont.53\%)GNR$, $Co_3O_4(Cont.38\%)GNR$, $Co_3O_4(Cont.75\%)$ e $GNR(Cont.0\%)$ em carregamento de $37,5 \mu g cm^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- . A inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esses eletrodos puro ou modificados.

Tabela 6. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondente as VCs da Figura 22 e valores de ECSA para os eletrodos de PC puro e PC modificado com $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$, $Co_3O_4(Cont.53\%)GNR$, $Co_3O_4(Cont.38\%)GNR$, $Co_3O_4(Cont.75\%)$ e $GNR(Cont.0\%)$ em carregamento de $37,5 \mu g cm^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^-

Catalisador	C_{dc} / mF	ECSA / cm^2
$Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$	0,43	10,9
$Co_3O_4(Cont.53\%)GNR$	0,23	5,8
$Co_3O_4(Cont.38\%)GNR$	0,90	22,5
$Co_3O_4(Cont.75\%)$	0,11	2,7
$GNR(Cont.0\%)$	1,85	46,3
PC	0,03	0,8

Diante dos valores de C_{dc} apresentados nas Figuras 20 e 22 resumidos nas Tabelas 5 e 6, foi calculado a área eletroquimicamente ativa para esses materiais, para as diferentes

concentrações de NaNO_3 em $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ não há diferença significativa nos valores de ECSA (com valores médios de $11,5 \text{ cm}^2$, em exceção para 70 mM de NO_3^- com menor valor de $5,9 \text{ cm}^2$). Esses valores se mostraram muito superiores aos valores do PC puro ($0,8 \text{ cm}^2$) e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ ($2,7 \text{ cm}^2$). É observado para o $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$ maiores valores de ECSA em $46,3$ e $22,5 \text{ cm}^2$, respectivamente, podendo ser visto maior área ativa para este segundo material em relação ao $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ devido a maior influência do GNR na sua estrutura, com maior porcentagem em massa de carbono como visto na Tabela 3. Esses resultados se mostram de acordo com os perfis de VC apresentados na Figura 19. O catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ que apresentou melhor performance na redução eletroquímica de 40 mM de NO_3^- exibiu valores de ECSA superiores em 4 vezes em relação ao valor de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$, o que ressalta que o melhor desempenho pode ser atribuído ao emaranhamento entre o Co_3O_4 e o GNR com a presença do complexo $'(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1.333}'$.

Para melhor entendimento da performance desses materiais, os gráficos de Nyquist são apresentados a seguir e a partir destes resultados de EIE é possível obter informações sobre a resistência eletrolítica da solução e resistência de transferência de carga. São apresentados nas Tabelas 7 e 8 os valores de pH da solução antes e após os experimentos de CA.

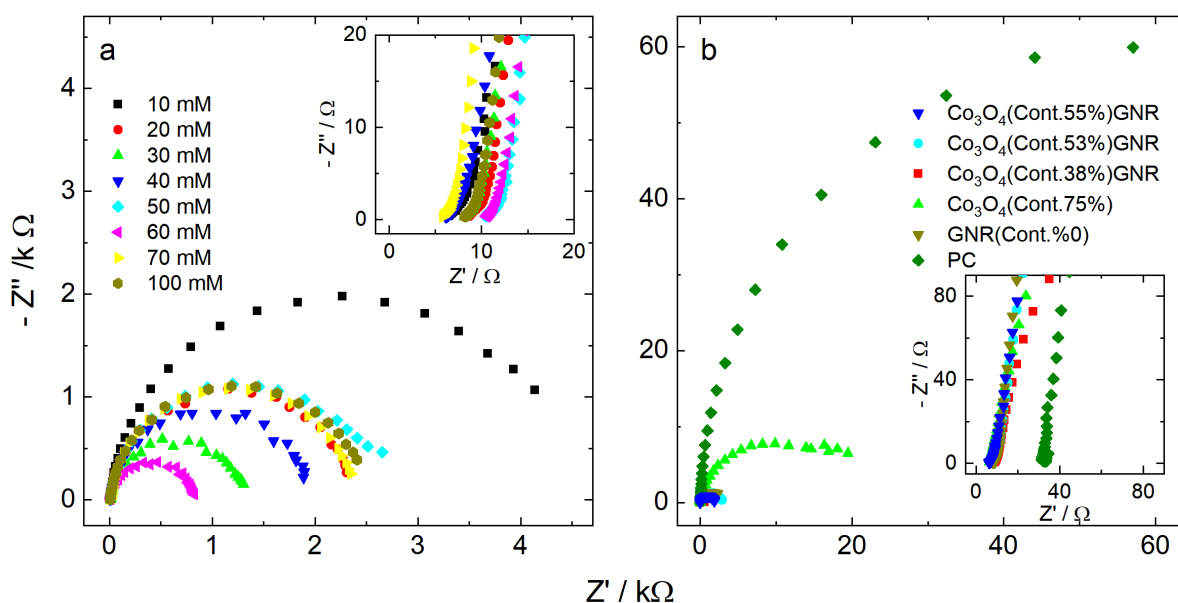


Figura 24. Resultados de EIE (gráfico de Nyquist) para o (a) eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ em diferentes concentrações de NaNO_3 ($10 - 100 \text{ mM}$) e (b) diferentes eletrodos em K_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ em 40 mM de NaNO_3 . Faixa de frequência: $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$ usando o valor do PCA como potencial constante para aquisição da EIE. Para ambos os experimentos, o eletrólito foi saturado em Ar.

Os resultados de EIE apresentados na Figura 24 mostram que a R_s foi de 6,5 a 11,6 Ω para os eletrodos de PC modificados para as diferentes concentrações de nitrato e diferentes catalisadores, e para o eletrodo de PC puro que foi de 34,5 Ω . A R_{tc} apresenta menor valor para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$ em valor de 0,7 $\text{k}\Omega$ na presença de 40 mM de NaNO_3 e maior valor para PC puro ($>> 60 \text{ k}\Omega$). É observado que a combinação de Co_3O_4 e GNR diminui a R_{tc} em relação ao $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ (16 $\text{k}\Omega$). Porém, o melhor catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ e a melhor concentração de 40 mM de NaNO_3 para produção de amônio apresenta valores de 1,9 $\text{k}\Omega$ e R_s de 6,6 Ω . Esses valores estão resumidos nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Valores de resistência da solução eletrolítica (R_s) e transferência de carga (R_{tc}) obtidos para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregando K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar na presença de várias concentrações de NaNO_3 . Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIE (Figura 24a). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA.

Concentração de $\text{NO}_3^- / \text{mM}$	R_s / Ω	$R_{tc} / \text{k}\Omega$	pH da solução antes da CA	pH da solução após a CA
10	7,3	4,5	9,08	9,45
20	9,6	2,3	9,41	12,39
30	9,0	1,4	9,27	11,39
40	6,6	1,9	9,77	10,22
50	11,6	2,7	9,64	9,72
60	11,4	0,8	9,12	12,1
70	6,5	2,4	9,11	10,23
100	9,0	2,5	9,28	12,35

Tabela 8. Valores de resistência da solução eletrolítica (R_s) e transferência de carga (R_{tc}) obtidos para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ dos diferentes catalisadores, empregando 0,1 M de K_2SO_4 saturado com Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 . Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIE (Figura 24b). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA.

Eletrocatalisadores	R_s / Ω	$R_{tc} / \text{k}\Omega$	pH da solução antes da CA	pH da solução após a CA
PC	34,5	>>60,0	8,58	9,85
GNR(Cont.0%)	8,9	2,6	9,37	11,56
Co_3O_4 (Cont.75%)	7,3	16,0	10,7	12,09
Co_3O_4(Cont.38%)GNR	9,3	0,7	10,18	12,51
Co_3O_4(Cont.53%)GNR	8,7	2,7	9,76	11,71
Co_3O_4(Cont.55%)GNR	6,6	1,9	9,77	10,22

5.2.2. Estudo eletroquímico de voltametria de varredura linear e cronoamperometria

Na Figura 26 são apresentadas as respostas do estudo eletroquímico através de voltamogramas de varredura linear estacionária para os materiais de Co_3O_4 (.)GNR, GNR(Cont.0%), Co_3O_4 (Cont.75%) e PC, e diferentes concentrações de nitrato (Figura 25) para Co_3O_4 (Cont.55%)GNR, com correntes normalizadas pela área geométrica dos eletrodos de trabalho (1 cm^2). Os potenciais aplicados na CA foram escolhidos através dos resultados obtidos na LSV e os resultados estão apresentados na Figura 27.

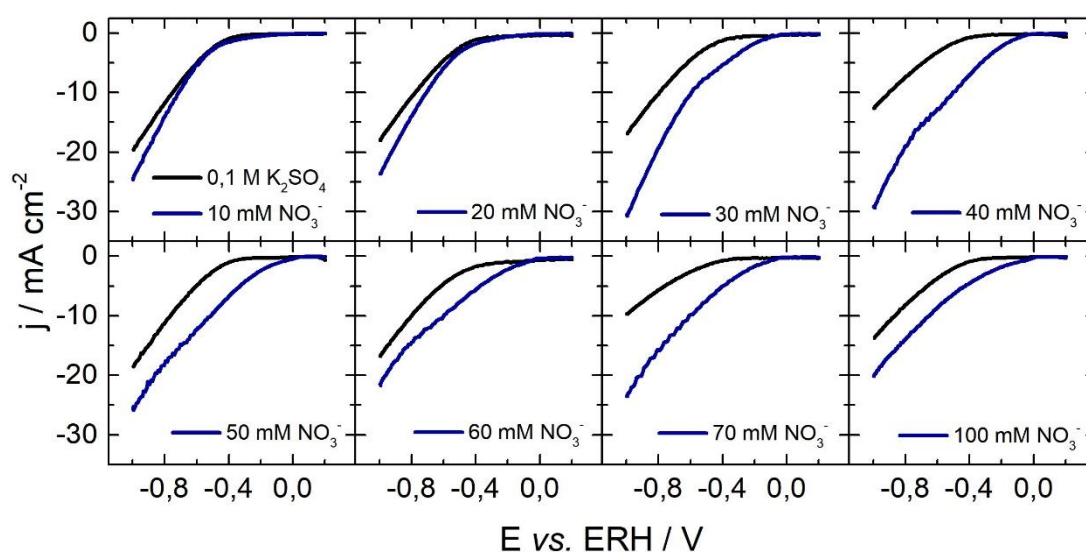


Figura 25. Voltamogramas de: Voltametria de varredura linear (LSV) registrados para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, na presença de diversas concentrações de nitrato a taxa de varredura de 5 mV s^{-1} . As varreduras foram iniciadas em 0,2 V.

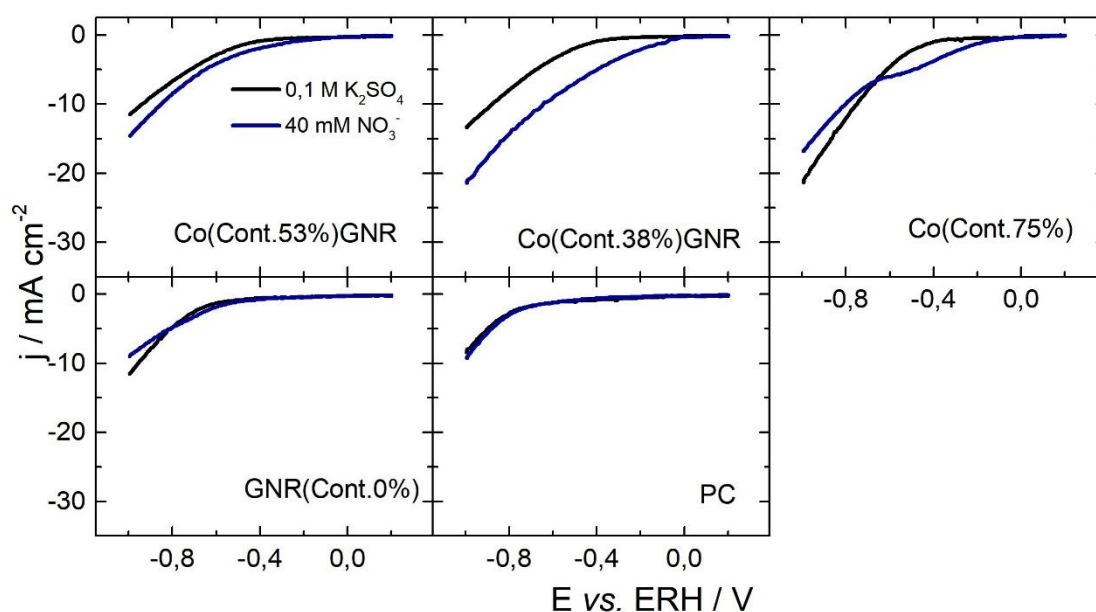


Figura 26. Voltamogramas de: Voltametria de varredura linear (LSV) registrados para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ dos diferentes catalisadores ($\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$, e para o PC sem modificação empregado em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, na presença de 40 mM de nitrato a taxa de varredura de 5 mV s^{-1} . As varreduras foram iniciadas em 0,2 V.

As respostas apresentadas nas figuras acima exibem maiores densidades de corrente para todas as curvas na presença de nitrato em relação a sua ausência (curva de K_2SO_4 0,1 M) e este pode ser um indicativo de que mais elétrons foram dedicados a síntese de NH_4^+ [119]. Os valores de sobrepotencial (η) foram obtidos em -10 mA cm^{-2} através da diferença nos valores de potencial adquirido na curva de K_2SO_4 0,1 M e na curva na presença de NaNO_3 ($\eta = E_{(\text{NaNO}_3)} - E_{(\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ 0,1M})}$). Assim, foi observado maior valor de sobrepotencial para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ na presença de 40 mM de NaNO_3 ($\eta = 406,5 \text{ mV}$), o segundo maior valor foi obtido para a concentração de 70 mM ($\eta = 393,71 \text{ mV}$) e o menor valor para 10 mM de NaNO_3 ($\eta = 49,29 \text{ mV}$). Na Figura 26 são apresentados para os diferentes catalisadores menores valores de sobrepotencial, em $\eta = -51,26 \text{ mV}$ para $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e η de 228,39 e 86,7 mV para $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53\%})\text{GNR}$, respectivamente. É observada diminuição na densidade de corrente na presença de nitrato em relação a curva em K_2SO_4 0,1 M para os eletrocatalisadores puros, já para as variações $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ é visto um aumento na densidade de corrente, sugerindo então que a combinação de GNR com Co_3O_4 possibilita que os elétrons na presença de NaNO_3 sejam direcionados à síntese de NH_4^+ e suprimam assim a produção de H_2 , em destaque para o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em comparação aos demais, dados que serão confirmados no gráfico de produção de NH_4^+ e EF.

Diante dos resultados obtidos na LSV, foram selecionados três potenciais para serem aplicados na CA ($-0,5$, $-0,6$ e $-0,7 \text{ V vs. ERH}$) em 40 mM de NaNO_3 utilizando $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$. Os cromatogramas estão apresentados na figura abaixo e os pulsos observados a cada uma hora de cronoamperometria são devido à pausa do experimento para coleta de alíquotas para análise dos produtos.

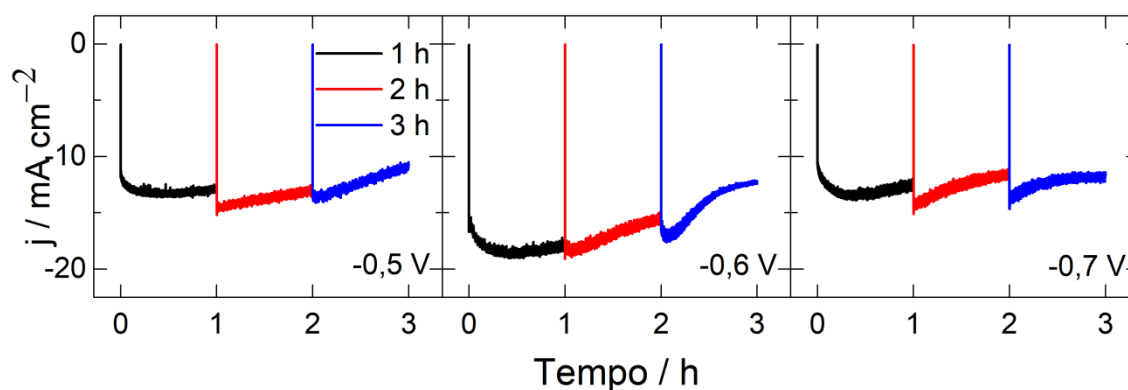


Figura 27. Resultados cronoamperométricos obtidos para os diferentes potenciais ($-0,5$; $-0,6$ e $-0,7 \text{ V vs. ERH}$) obtidos para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1M

saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 . Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.

Foi observado para o potencial $-0,6$ V maior densidade de corrente para as três horas ($-18,66 \text{ mA cm}^{-2}$) de experimento em relação aos demais potenciais estudados ($-13,9$ e $-13,46 \text{ mA cm}^{-2}$ para os potenciais $-0,5$ e $-0,7$ V, respectivamente), mesmo na terceira hora onde é observado um aumento na densidade de corrente no sentido positivo ($-13,55 \text{ mA cm}^{-2}$). Diante desse resultado, foram analisadas as diferentes concentrações de NaNO_3 para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $-0,6$ V e o gráfico apresentado na Figura 28.

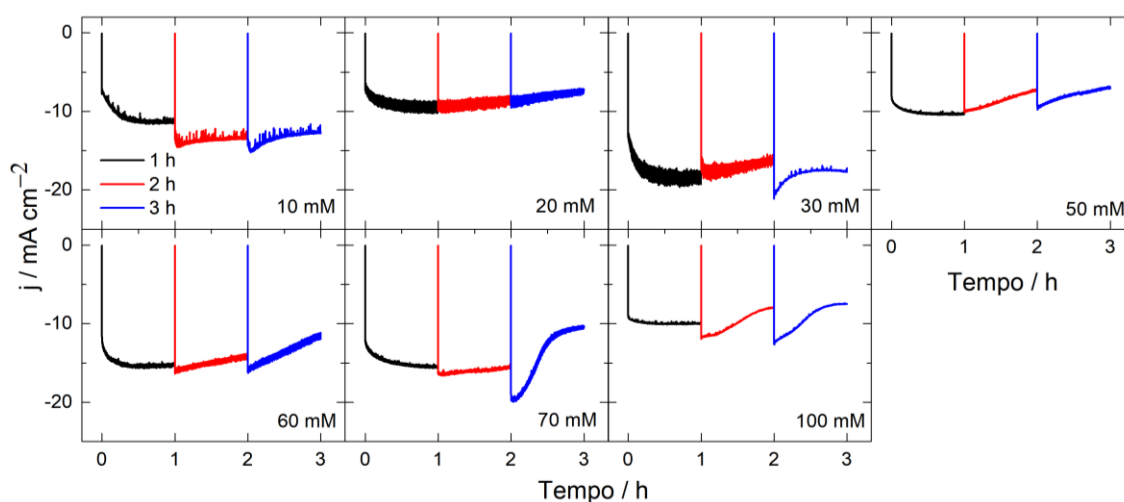


Figura 28. Resultados cronoamperométricos obtidos em $-0,6$ V vs. ERH obtidos para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1M saturado em Ar na presença de diferentes concentrações de NaNO_3 . Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.

Todas as concentrações de nitrato avaliadas apresentaram menor densidade de corrente durante as três horas de cronoamperometria. A concentração de 30 mM apresentou valores muito próximos em densidade de corrente a concentração de 40 mM, como já observado no experimento de LSV (Figura 25), mas devido ao maior sobrepotencial observado nesse experimento, foi empregada a concentração de 40 mM de nitrato em $-0,6$ V para avaliar a performance dos demais eletrocatalisadores, como apresentado na Figura 29.

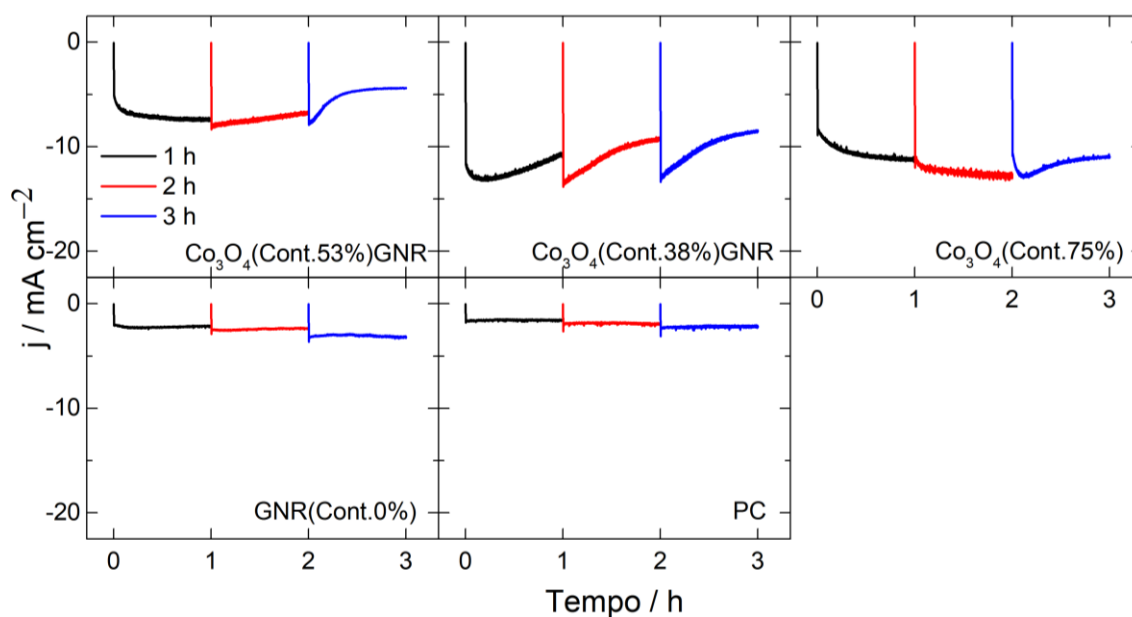


Figura 29. Resultados cronoamperométricos obtidos em $-0,6$ V vs. ERH para os diferentes catalisadores: diferentes variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75}\%)$, $\text{GNR}(\text{Cont.0}\%)$ e PC sem modificação, empregado em K_2SO_4 0,1M saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 . Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.

É observado densidade de correntes quase desprezíveis do PC sem modificação e do $\text{GNR}(\text{Cont.0}\%)$. Para os demais eletrocatalisadores foi observado menor densidade de corrente em comparação ao $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55}\%)\text{GNR}$, em valores de $-7,51$, $-12,2$ e $-12,65$ mA cm^{-2} para $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.53}\%)\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38}\%)\text{GNR}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75}\%)$, respectivamente. Esses resultados indicam que a melhor concentração de 40 mM de NaNO_3 em $-0,6$ V usando o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55}\%)\text{GNR}$ pode apresentar maior rendimento na síntese eletroquímica de NH_4^+ e maior EF, como apresentados na Seção 5.3.

5.3. Análise dos produtos resultantes da eletrorredução de NO_3^-

As quantificações dos produtos foram realizadas através das curvas de calibração com uso de padrões, assim, a Figura 30 apresenta as curvas no UV-visível com as respectivas equações lineares para quantificação de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ e N_2H_2 , e as curvas no CI estão

apresentadas na Figura 31 com as respectivas equações lineares para quantificação de NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ .

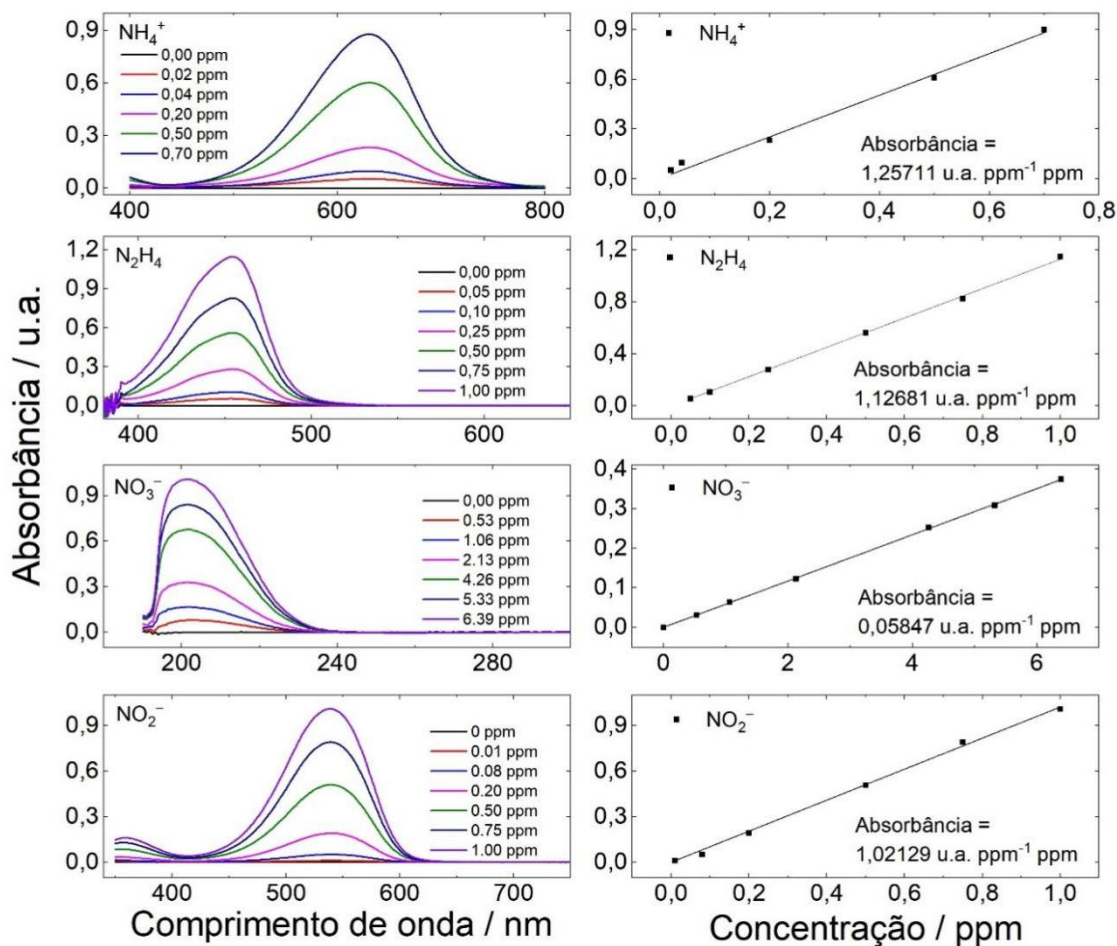


Figura 30. Curvas padrão de calibração no UV-visível (figuras da coluna da esquerda) usadas para quantificar NH_4^+ , N_2H_4 , NO_3^- e NO_2^- . As figuras da direita apresentam o comportamento linear baseado nas respostas obtidas no UV-visível para cada composto na sua faixa de concentração avaliado com sua respectiva equação linear.

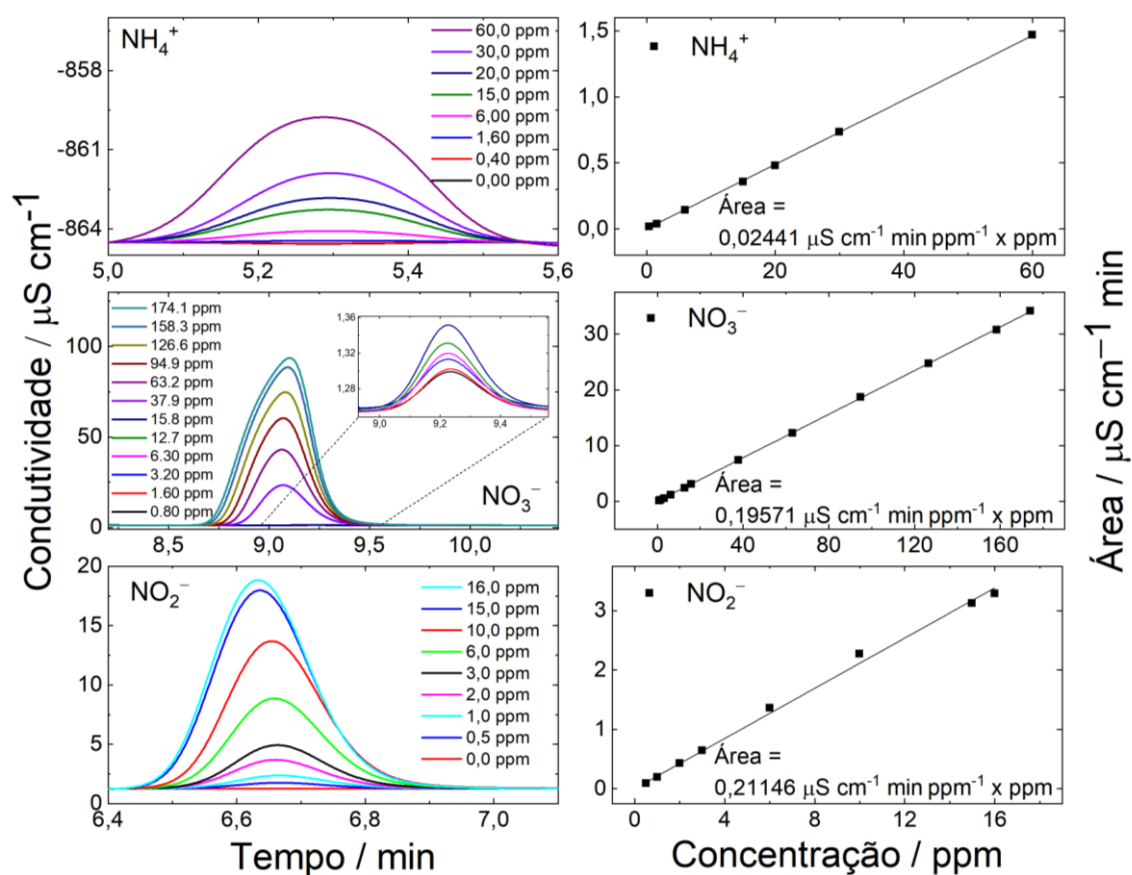


Figura 31. Curvas padrão de calibração no CI (figuras da coluna da esquerda) usadas para quantificar NH_4^+ , NO_3^- e NO_2^- . As figuras da direita apresentam o comportamento linear baseado nas respostas obtidas no CI para cada composto na sua faixa de concentração avaliado com sua respectiva equação linear.

A partir da correlação das absorbâncias com a respectiva equação linear descrita na Figura 30 e correlação da condutividade com a respectiva equação linear apresentada na Figura 31 foram obtidas as quantificações de amônio no ramo catódico da célula H durante as três horas de CA usando $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes potenciais, concentrações e para os diferentes catalisadores na presença de 40 mM de NO_3^- (adicionado apenas no ramo catódico) em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ (em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$) e estão apresentadas na Figura 32, onde foram calculadas a taxa de produção de amônia e EF. Os respectivos cromatogramas e espectros UV-visíveis usados para as quantificações estão apresentados nas Figuras 42 a 50 (APÊNDICE B). A Tabela 14 (APÊNDICE H) também apresenta os rendimentos de NH_4^+ mas em outras dimensões.

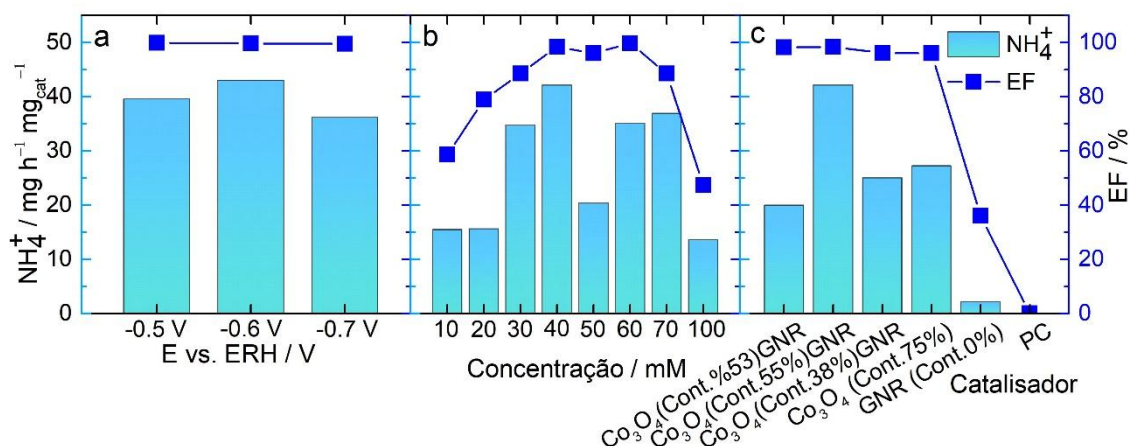
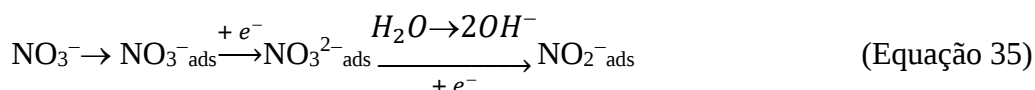
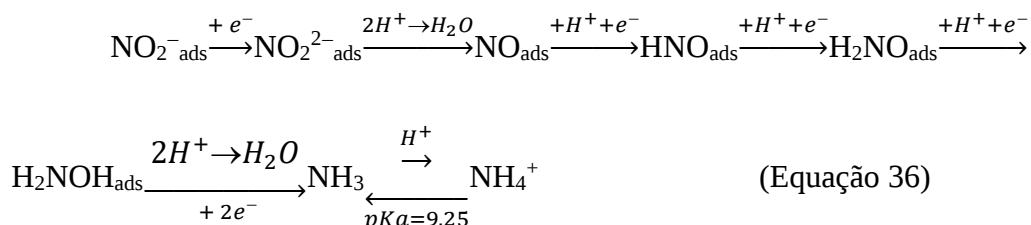


Figura 32. Taxa de rendimento de NH_4^+ e EF obtidos em três horas de CA, experimentos conduzidos em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar e nas seguintes condições: catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em 40 mM de nitrato em diferentes potenciais; (b) catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em diferentes concentrações de nitrato aplicando potencial de -0,6 V vs. ERH; (c) para os diferentes catalisadores em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em 40 mM de NO_3^- aplicando potencial de -0,6 V vs. ERH.

Na Figura 32a–c é exibido a taxa de formação de amônia e EF, para todas as condições avaliadas e foram obtidos melhores resultados empregando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- aplicando o potencial de -0,6 V vs. ERH, em valores de $42,11 \text{ mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, e valores de EF de 98,7 %. Assumimos que o mecanismo de produção de NH_4^+ segue o caminho descrito por Anastasiadou e colaboradores [120]:



onde em meio alcalino/neutro, a conversão de NO_3^- em $\text{NO}_2^-_{\text{ads}}$ é a etapa determinante da taxa para produção de amônia:



Para Figura 32b é apresentado o menor valor de rendimento de NH_4^+ para concentração de 100 mM de NO_3^- em valor de $13,56 \text{ mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ e EF de 47,32%, além disso, é observado uma diminuição na EF para as concentrações menores que 40 mM e nas concentrações de 70 e

100 mM, e a EF reflete a eficiência de transferência de elétrons necessárias para conduzir uma reação eletroquímica específica (como visto nas Equações 35 e 36), o que sugere que a diminuição dessa eficiência pode ser atribuído a formação de N_2 ou outros subprodutos.

Para os diferentes materiais (Figura 32c) é observado para $Co_3O_4(Cont.38\%)GNR$ e $Co_3O_4(Cont.53\%)GNR$ rendimentos de NH_4^+ inferiores em razão de 2x em relação ao melhor catalisador $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$ na mesma condição; e valores de $27,21 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{cat}^{-1}$ e EF de 95,92% para o $Co_3O_4(Cont.75\%)$. Essa diminuição na produção de amônio pode ser atribuída à ausência do GNR nesse catalisador, o que leva ao menor desempenho do catalisador visto que a combinação da estrutura das nanofitas de grafeno a esse metal venha a ser aprimorada por um material de apoio que permite que haja uma distribuição uniforme dos sítios ativos do metal (como visto nas imagens de microscopia SEM e SEM com mapeamento Figura 17), e corroborado pelo desempenho apresentado pelo $Co_3O_4(Cont.55\%)GNR$ para a mesma proporção em síntese de Co na presença de GNR e que apresentou a melhor taxa de produção de NH_4^+ .

Não foi observado a formação de NH_4^+ para o PC sem modificação e valores quase insignificantes no $GNR(Cont.0\%)$ puro. Essas baixas taxas de rendimento e EF podem ser atribuídas também a formação de subprodutos e/ou a conversão incompleta de NO_3^- .

Para essas mesmas condições foram avaliadas a eficiência de conversão de nitrato, seletividade de amônia e a migração de nitrato do ramo catódico para o anódico e estão apresentadas na Figura 33.

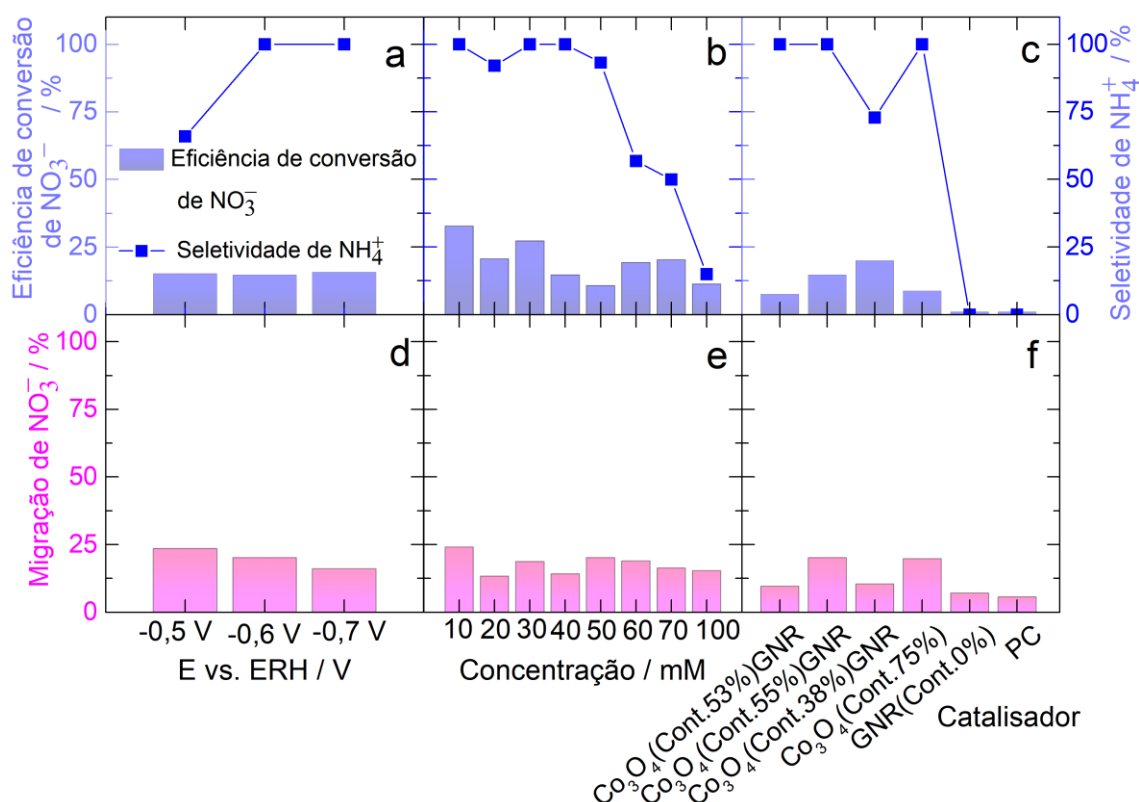


Figura 33. Resultados obtidos após três horas de CA em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar, aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ na presença de 40 mM de NaNO_3 , em potenciais de $-0,5$, $-0,6$ e $-0,7\text{ V}$ vs. ERH (a) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (d) migração de NO_3^- ; Aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $-0,6\text{ V}$ vs. ERH na presença de 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 e 100 mM de NaNO_3 (b) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (e) migração de NO_3^- ; Aplicando o PC sem e com modificação das variações de $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$, $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ em carregamento de $37,5\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ em 40 mM de NaNO_3 a $-0,6\text{ V}$ vs. ERH (c) eficiência de conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- .

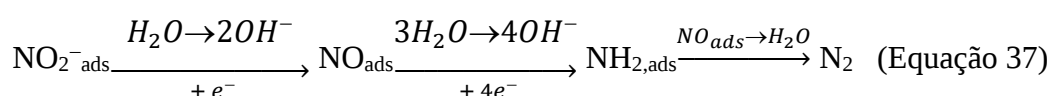
Para o $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ foi observado 100% de seletividade de amônia para ambos os potenciais $-0,6$ e $-0,7\text{ V}$ com 14,7% e 15,78% de conversão de nitrato, respectivamente, e devido a análise do menor custo energético somada a maior taxa de produção de amônia estudada (Figura 33a–c) foi selecionado o potencial $-0,6\text{ V}$ como potencial de trabalho. A Figura 33d apresenta maior valor de migração em 23,54% para o potencial de $-0,5\text{ V}$ que apresentou menor valor de seletividade em 65,91% (Figura 33a).

Na Figura 33b é observado valores de seletividade inferiores a 56,79% para concentrações maiores que 60 mM. Na Figura 33c é observado maior valor de eficiência de conversão de NO_3^- em 19,98% para a variação $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$ dentre as variações estudadas e essa conversão pode ser atribuído a formação de N_2 com menor valor de seletividade de amônia em 72,76%. Além disso, para nenhum dos materiais e condições

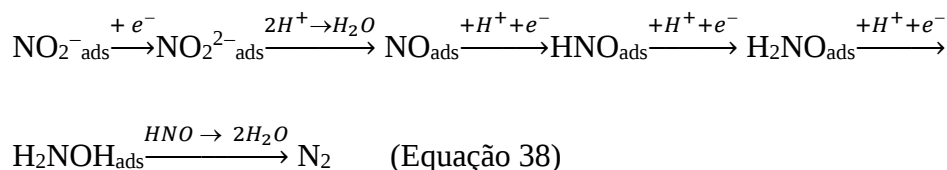
estudadas foi possível quantificar NO_2^- e N_2H_2 em ambos os ramos (catódico e anódico), e não foi quantificado NH_4^+ no ramo anódico.

Para os casos em que é observada menor seletividade de NH_4^+ , o mecanismo de redução de NO_3^- pode ser direcionado à produção de N_2 , isso é representado pela adição das etapas abaixo:

A etapa determinante da taxa de conversão de NO_3^- em NO_2^- [120] é seguida pelo mecanismo de Duca–Feliu–Koper [121] para produção de N_2 :



Ou pelo mecanismo proposto por Katsounaros-Kyriacou [122] no qual é gerado N_2 como segue:



Para todas as condições avaliadas foi quantificado valores de migração superiores ao valor de migração quantificado na ausência de potencial (Tabela 9), isso nos dá o indício de que o potencial tem influência significativa na migração de NO_3^- .

Tabela 9. Porcentagem de migração de NO_3^- em relação ao tempo obtidos a partir dos resultados de UV para o ramo anódico da célula H. O experimento foi conduzido usando 0,1 M de K_2SO_4 saturado com Ar na presença de 40 mM de NO_3^- (adicionado apenas no ramo catódico), sem aplicação de potencial.

Tempo / h	Ramo anódico/ %
0	0
1	0,09
2	2,96
3	3,86

A Figura 34 mostra os resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos conduzidos utilizando o eletrodo PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cowl.}\%55)\text{GNR}$ em 0,1 M

de K_2SO_4 saturado com Ar na ausência de NaNO_3 ; O NaNO_3 não foi aplicado na solução eletrolítica para mostrar que o NH_4^+ é derivado do NO_3^- e não de outras fontes de N.

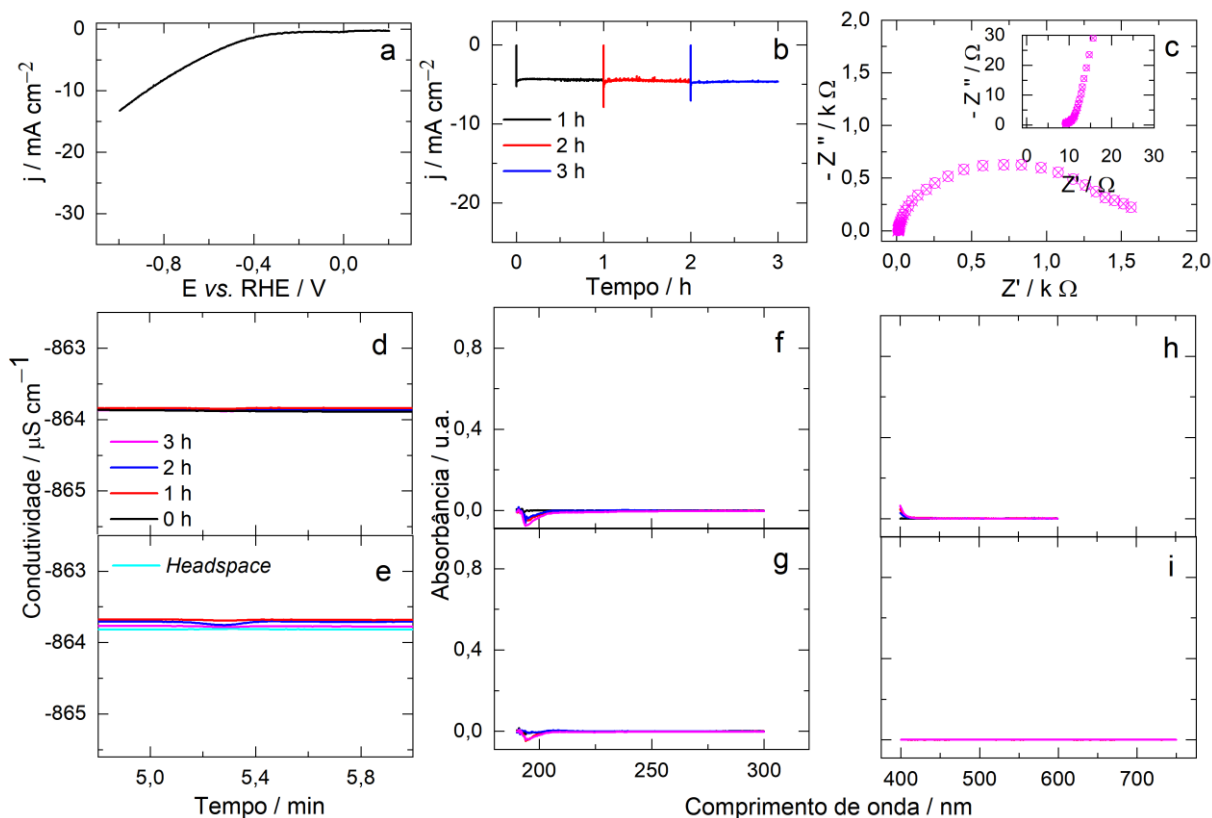


Figura 34. Respostas obtidas para o PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregando K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar: (a) LSV registrada a $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados CA ($-0,6 \text{ V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para retirada de alíquotas da solução; (c) resultados do EIE (gráfico de Nyquist); curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ nos ramos anódicos (d) e catódicos (e) da célula H; curvas UV utilizadas para quantificar NO_3^- nos ramos (f) anódicos e catódico (g); curvas do UV-visível usadas para quantificar hidrazina (h) e NO_2^- (i) no ramo catódico da célula.

A resposta de LSV na Figura 34a apresenta valores muito próximos às curvas para os mesmo catalisador na ausência de NO_3^- (Figura 25); as respostas cronoamperométricas são menores em densidade de corrente em pelo menos três vezes as que foram observadas na presença de NO_3^- (Figura 28); a R_{tc} registrada é de $1,5 \text{ k}\Omega$ (Figura 34c), que é semelhante aos valores de R_{tc} obtidos para o eletrodo $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ na presença das variadas concentrações de NO_3^- (Tabela 7). Além disso, não foi possível detectar a presença de NH_4^+ (Figura 34d-e) e NO_3^- nos ramos anódicos e catódicos da célula H (Figura 34f-g), nem a presença de hidrazina (Figura 34h) e NO_2^- (Figura 34i). O pH da solução variou de 6,0 antes dos experimentos de cronoamperometria para 12,1 após os experimentos.

Os resultados obtidos nesse trabalho são excelentes e comparáveis aos obtidos para os melhores catalisadores relatados na literatura (Tabela 10), empregando menor carregamento de catalisador quando comparado a estes catalisadores aplicados a redução eletroquímica de NO_3^- visando a produção de NH_4^+ .

Tabela 10. Visão geral de catalisadores, potenciais, eficiência de conversão de nitrato, eficiência faradaicas e seletividade de amônia.

Catalisador; carregamento	Potencial ou densidade de corrente	Eficiência de conversão de nitrato (%)	Taxa de rendimento de amônia	EF (%)	Seletividade de amônia (%)	Ref.
Co_3O_4 (Cont.55 %)GNR; $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$	-0,6 V vs. ERH	14,7	42,11 mg $\text{h}^{-1}\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ou $87,79 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ou 2,34 mmol $\text{h}^{-1}\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ou $1,58 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	98,7	100	Este trabalho
$\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{CC}$; –	-0,7 V vs. ERH	–	7,9mg $\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ at -0,9 V vs. ERH	92,6	–	[54]
CoP PANSs; $114,3 \mu\text{g cm}^{-2}$	-0,5 V vs. ERH	–	$19,28 \pm 0,53$ mg h^{-1} $\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ($2,204 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	$94,24 \pm$ 2,8	–	[51]
$\text{Ni}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}(\text{OH})_x$; –	40 mA cm^{-2}	90,3	1,22 mmol $\text{NH}_3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	22	94,0	[56]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CF}$; $6.400 \mu\text{g cm}^{-2}$	-1,3 V vs Ag/AgCl	Remoção de NO_3^- (91%)	$283 \mu\text{g mg}^{-1}$ h^{-1}	22,19	82,1	[60]
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Co}_2\text{O}_4$; $1.000 \mu\text{g cm}^{-2}$	-0,45 V vs. ERH	–	1,09 mmol $\text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	96,5	–	[62]
S- Co_3O_4 ; $400 \mu\text{g cm}^{-2}$	-0,60 V vs. ERH	–	174,2 mmol $\text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$; 314,5 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	89,9; 87,6	–	[65]
$\text{Cu}_2\text{O}+\text{Co}_3\text{O}_4$ on CP; $500 \mu\text{g cm}^{-2}$	-0,30 V vs. ERH	–	$12,76 \text{ mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	85,4	~98	[27]

5.3.1. Diferentes carregamentos do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$

Considerando a grande variedade de cargas de catalisadores usadas na literatura (35 – 6.400 $\mu\text{g cm}^{-2}$, Tabela 10), decidimos avaliar os efeitos da aplicação do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ na superfície do PC em 19; 56; 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Aplicando a melhor condição experimental obtida, os ensaios foram realizados em K_2SO_4 0,1 M na presença de 40 mM de NO_3^- apenas no ramo catódico da célula H, sendo aplicados potencial de $-0,6\text{V vs. ERH}$ e os resultados estão apresentados nas Figuras 35 e 36.

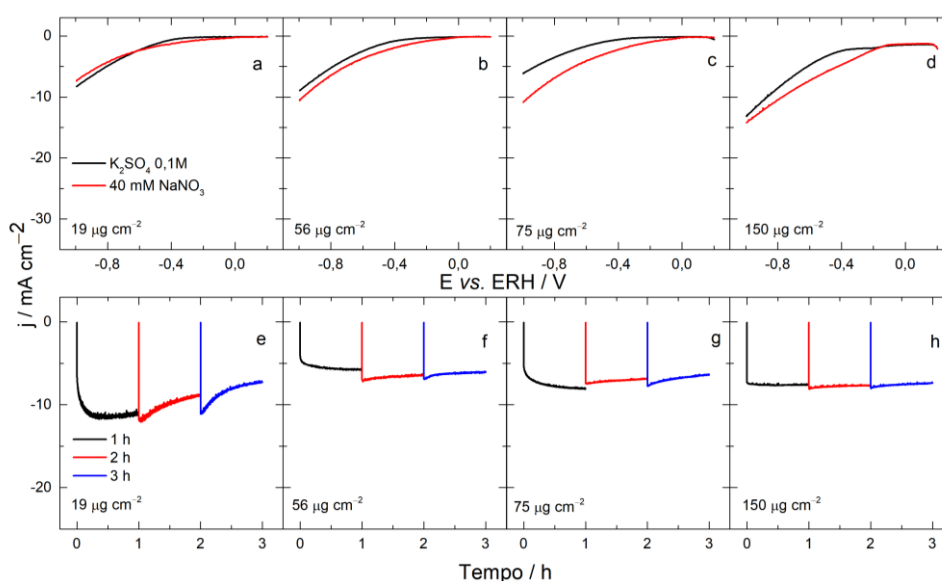


Figura 35. PC modificado com diferentes carregamentos de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregado em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar e 40 mM de NO_3^- : LSVs a taxa de varredura de 5 mV s^{-1} , foram iniciadas em 0,2 V para os carregamentos de (a)19, (b) 56, (c) 75 e (d)150 $\mu\text{g cm}^{-2}$; resultados cronoamperométricos obtidos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ para os diferentes carregamentos (e)19, (f) 56, (g) 75 e (h)150 $\mu\text{g cm}^{-2}$: Após cada hora de experimento de CA, o experimento foi interrompido para coleta das alíquotas.

Na Figura 35a-d foram obtidas menores densidades de corrente em comparação com as respostas da LSV apresentada na Figura 25, para o carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, tanto na presença quando na ausência de NaNO_3 . Além disso, as respostas cronoamperométricas (Figura 35e-h), foram encontradas como sendo, em média, 2,5 vezes menores em densidade de corrente em comparação com as respostas apresentadas na Figura 27. Os valores de R_{tc} obtidos para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ para os carregamentos 19; 56; 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (Tabela 12, APÊNDICE C) foram maiores do que os obtidos para o carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (Tabela

8). O pH da solução variou de 6,9 à 13,9 antes e após os experimentos de CA (Tabela 12, APÊNDICE C).

A partir da correlação das absorbâncias com a respectiva equação linear descrita na Figura 30 e correlação da condutividade com a respectiva equação linear apresentada na Figura 31 foram obtidas as quantificações de amônio no ramo catódico da célula H para os carregamentos 19; 56; 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$ após três horas de CA usando $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em $-0,6\text{ V vs. ERH}$ na presença de 40 mM de NO_3^- (adicionado apenas no ramo catódico da célula H) e estão apresentadas na Figura 36a, onde foram calculadas a taxa de produção de amônio e EF. Para essas mesmas condições foram avaliadas a eficiência de conversão de nitrato, seletividade de amônio (Figura 36b) e a migração de nitrato do ramo catódico para o anódico (Figura 36c).

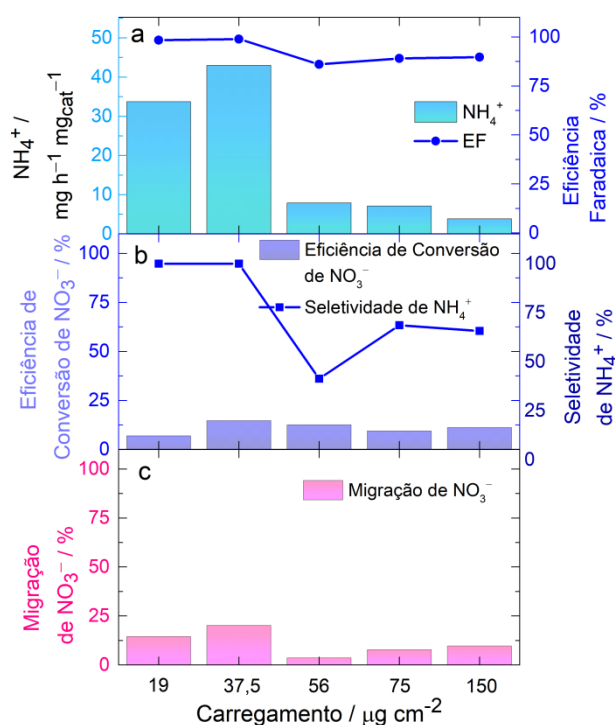


Figura 36. Resultados obtidos após três horas de experimentos cronoamperométricos $-0,6\text{V vs. ERH}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar, aplicando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de 19, 37,5, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$ na presença de 40 mM de NaNO_3 : (a) Taxa de rendimento de NH_4^+ e EF; (b) Eficiência de Conversão de NO_3^- e Seletividade de NH_4^+ e (c) Migração de NO_3^-

A Figura 36a, exibe as taxas de rendimento de NH_4^+ e EF após três horas de experimentos cronoamperométricos, variaram de 3,85 a 7,92 $\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ e 89,7 a 86%, respectivamente, para os carregamentos de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 150, 75 e 56 $\mu\text{g cm}^{-2}$,

enquanto que o eletrodo de PC modificado com $19 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ apresentou taxa de rendimento de NH_4^+ em $30,7 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$ e EF de 98,4%. Esses valores são menores que os valores apresentados para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$. Além disso, a eficiência de conversão de NO_3^- para os carregamentos de 19, 56, 75 e $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ do $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ no eletrodo de PC variou de 12,6 a 7%, com seletividade de NH_4^+ de 41,4 a 99,6% (Figura 36b); e as porcentagens de migração de NO_3^- estavam na faixa de 3,6 a 14,5% (Figura 36c); esses valores são menores que os valores obtidos para o mesmo catalisador em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ (correspondendo a $20,6 \mu\text{g cm}^{-2}$ de Co), que foram de 14,71 % de eficiência de conversão de NO_3^- , 100% de seletividade de NH_4^+ e 20,17% de migração de NO_3^- ; esses resultados são excelentes e comparáveis aos obtidos para os melhores catalisadores relatados na literatura (Tabela 10).

Em essência, os resultados mostram que quando a carga de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ é superiores a $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$, há um aumento nos sítios ativos vizinhos (Tabela 13, APÊNDICE E) e espécies de NO_{ads} ou HNO_{ads} , e isso faz com que o mecanismo de Feliu-Koper [121] ou Katsounaros-Kyricous [122] (Equações 37 e 38) produza N_2 favoravelmente em vez de NH_4^+ .

5.3.2. Migração eletroquímica de NO_3^- do ramo catódico para anódico da célula H

Considerando que o uso da célula H separada com vidro sinterizado claramente permitiu a migração de NO_3^- do cátodo para o ânodo, e que o NH_4^+ e os intermediários produzidos na RRNO_3^- provavelmente também permeou através do vidro sinterizado e migrou para o ânodo, onde é oxidado [123,124], considerar essas variáveis que possam levar a alguns números imprecisos quando se trata em determinar a taxa de rendimento de NH_4^+ e EF é relevante. Para compreender a influência da migração de nitrato nessas quantificações, foram avaliados duas novas condições: (i) foi adicionado NaNO_3 em ambos os ramos da célula H; e (ii) empregando uma célula H contendo uma membrana de Nafion 117 (Figura 9), que separa os ramos anódico e catódico, foi adicionado NaNO_3 apenas no ramo catódico. A membrana de Nafion 117 foi escolhida com base nos relatos da literatura [125–128], dos quais não são apresentadas a influência da migração nos experimentos. Os ensaios foram performados na melhor condição eletroquímica obtida empregando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$, na concentração de

NaNO_3 de 40 mM aplicando potencial cronoamperométrico de $-0,6 \text{ V}$ vs. ERH. Apresentados nas Figuras 37 e 38.

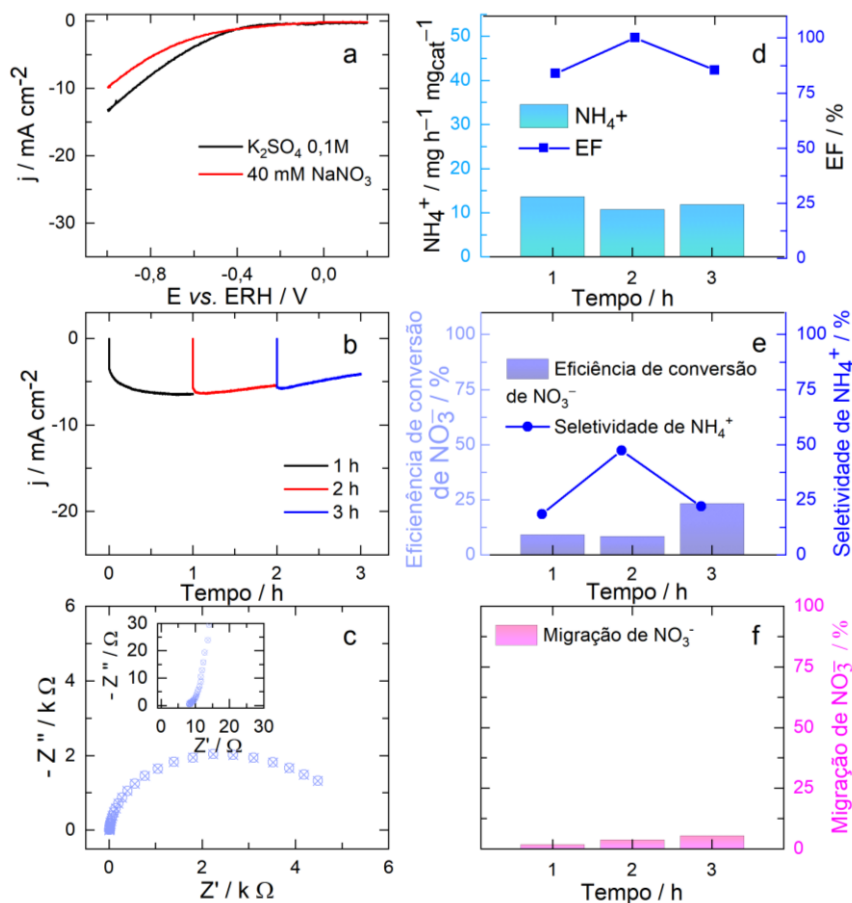


Figura 37. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado em Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 nos ramos anódico e catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6 \text{ V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- .

Na Figura 37a é observada a diminuição na densidade de corrente na presença de NaNO_3 em ambos os ramos em comparação com a resposta obtida na LSV (Figura 25) quando 40 mM de NaNO_3 foi adicionado inicialmente apenas no ramo catódico. Para os experimentos de cronoamperometria (Figura 37b) foi obtido densidade de corrente em pelo menos 2x menor que o experimento com 40 mM NaNO_3 apenas no cátodo (Figura 27). Foram adquiridos valores de R_{tc} 5 k Ω superior em mais de 2,5 vezes do que foi obtido para apenas um ramo (Figura 24). Foi registrado a taxa de rendimento de NH_4^+ de $12,09 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg cat}^{-1}$ que foi 3,5 vezes a menos que

o valor registrado para o mesmo catalisador quando 40 mM de NaNO_3 estava inicialmente presente apenas no ramo catódico da célula H a $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ (Figura 37d), assim como os valores de EF em 89,7% e seletividade de NH_4^+ inferior a 50% (Figura 37e). Alcançando após três horas de CA o valor máximo de 5,29% de migração de nitrato (Figura 37f), representando 4 vezes menos do valor de migração de NO_3^- obtido para o mesmo catalisador quando 40 mM de NaNO_3 estava inicialmente apenas no ramo catódico da célula H.

Quando se trata da produção de NH_4^+ a partir da produção eletroquímica de NO_3^- , esses resultados apontam claramente para a relevância inegável da migração de NO_3^- do ramo catódico da célula H para o ramo anódico, quando NaNO_3 está presente inicialmente apenas no ramo catódico da célula H. Isso pode estar relacionado à complexa reação de redução de NO_3^- envolvendo vários intermediários adsorvidos, conforme descrito nas Equações 35 e 36, o que pode afetar a adsorção desses intermediários, dependendo do fluxo de espécies de NO_3^- perto da superfície do catalisador.

O pH da solução variou de 6,3 à 12,3 antes e após os do experimento de CA. Os valores de R_{tc} , R_s , C_{dc} e ECSA estão resumidos e apresentados Tabela 12 (APÊNDICE C).

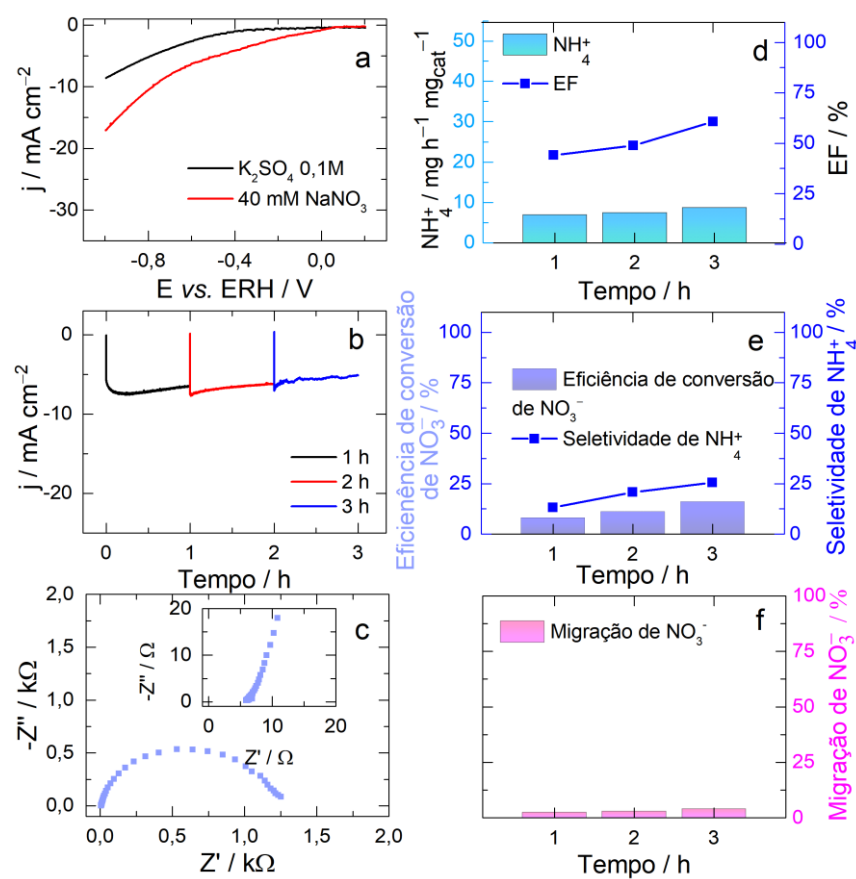


Figura 38. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com Co₃O₄(Cont.55%)GNR em carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ da célula H com membrana de Nafion 117: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a -1,0 V); (b) resultados de CA (-0,6V), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist; (d) taxa de rendimento de NH₄⁺ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO₃⁻ e seletividade de NH₄⁺ e (f) migração de NO₃⁻.

A Figura 38a exibe a resposta da LSV, foi observado que para curva na presença de nitrato a densidade de corrente foi inferior em cerca de 2/3 da resposta obtida na presença de NO₃⁻ em 40 mM (Figura 25). O que reflete nas respostas obtidas no experimento de CA, sendo inferior em pelo menos duas vezes em termos de densidade de corrente em comparação a curva de 40 mM apenas no ramo catódico (Figura 27). Foram obtidos rendimentos de NH₄⁺ em 8,75 $\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ e EF em 61% para terceira hora (Figura 38d), com seletividade de 1/4 do que foi obtido para o mesmo experimento na célula H (Figura 33a).

Apesar dos trabalhos apresentados na literatura não tratarem a influência e os efeitos da migração de NO₃⁻ no sistema, os valores obtidos aqui apresentam que há a migração de NO₃⁻ nesse sistema (Figura 38f), com valor de 4,01% de nitrato migrado para o ramo anódico usando o sistema com célula H com membrana de Nafion 117, embora esse valor seja muito menor do

que o observada no experimento similar conduzido na célula H separada por vidro sinterizado (20,17%, Figura 33d), ela é muito próxima do valor obtido para o experimento conduzido na célula H separada por vidro sinterizado, que inicialmente continha NO_3^- nos ramos anódicos e catódicos (migração de NO_3^- em 3,77%, Figura 37f).

Os resultados obtidos aqui nos provam que apesar de usar a membrana de Nafion 117 como separador, houve a migração de NO_3^- do ramo catódico para o anódico e provavelmente alguma migração de NH_4^+ , em quantidades similares as observadas nos experimentos conduzidos usando a célula H separada por vidro sinterizado, com NO_3^- presente em ambos os ramos anódicos e catódicos, além dos valores relativamente próximos em termos de rendimento de NH_4^+ , EF, conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ , registradas em ambos os sistemas. Os altos valores de taxa de rendimento de NH_4^+ e EF obtidos usando o vidro sinterizado como separador e aplicando NO_3^- inicialmente apenas no ramo catódico, reflete na precisão dos resultados descritos neste trabalho.

Os valores de R_{tc} e R_s (1,2 k Ω e 6,9 Ω , respectivamente) e o valor de ECSA (8,2 cm²) são muito próximos aos obtidos usando o sistema de célula H separado por vidro sinterizado e estão apresentados na Tabela 12 (APÊNDICE C) e Tabela 13 (APÊNDICE E). Foram quantificados 5,19 ppm de NO_2^- para o primeiro tempo de coleta, 13,62 e 25,66 ppm para os tempos 2 e 3, respectivamente (Figura 51, APÊNDICE B), o pH da solução variou de 8,4 antes dos experimentos de cronoamperometria para 12,9 após os experimentos.

5.4. Técnicas in situ para identificar os intermediários e produtos gerados durante a eletrorredução de NO_3^-

Para identificar os intermediários e produtos gerados durante a eletrorredução de NO_3^- , medições de FTIR in situ e Raman in situ foram conduzidas usando o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ com e sem a presença de 40 mM de NO_3^- em 0,1 M de K_2SO_4 . Foram realizadas também análise de Raman in situ para os catalisadores: $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ suportados em carbono puro em

carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$, aplicado em 0,1 M de K_2SO_4 na ausência e na presença de 40 mM de NaNO_3 .

5.4.1. Medições de FTIR in situ

As medições de FTIR in situ foram realizadas suportando o catalisador em carbono vítreo, em K_2SO_4 0,1 M na ausência (Figura 65, APÊNDICE F) e presença de 40 mM de NaNO_3 (Figura 39).

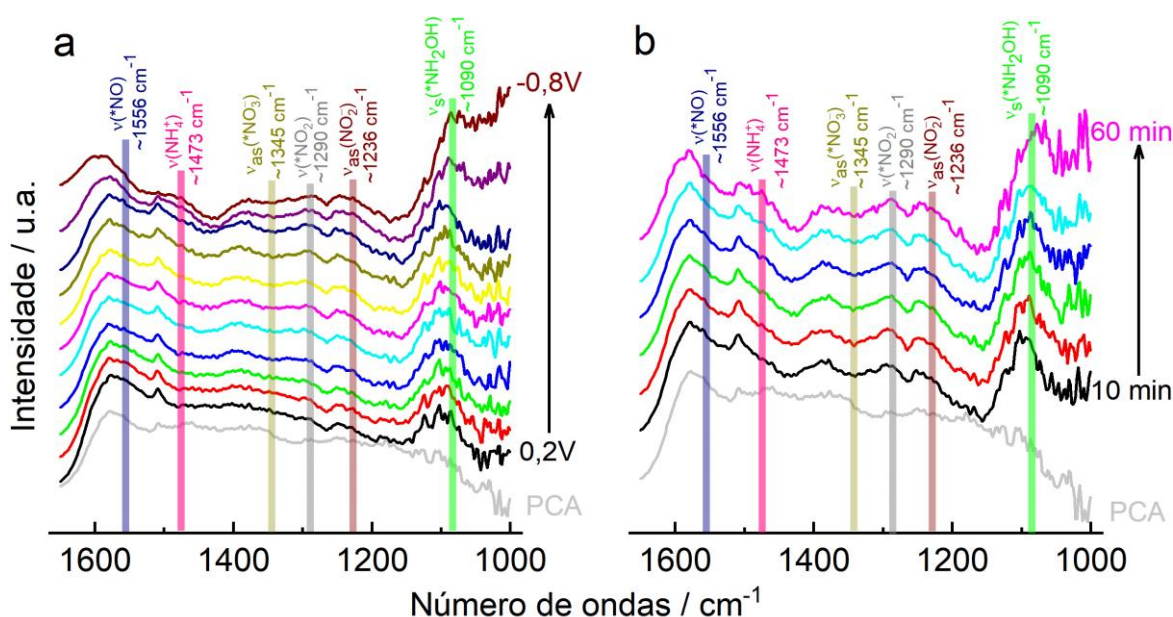


Figura 39. Espectros de FTIR in situ para o eletrodo de CV modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (como ET) na presença de 40 mM de NaNO_3 e 0,1 M de K_2SO_4 : (a) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, 0,2 a $-0,8 \text{ V}$ vs. ERH) e espectro PCA; (b) em diferentes tempos (após 10 min de cronoamperometria em $-0,6 \text{ V}$ vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro do PCA.

A Figura 39a mostra os espectros de FTIR obtidos sob diferentes potenciais cronoamperométricos, tomando o espectro de PCA como referência. Como pode ser observado, há bandas positivas (mais intensas após 0 V na direção de potenciais negativos) em torno de 1090, 1236, 1290, 1473 e 1556 cm^{-1} , que correspondem à vibração de alongamento de NH_2OH adsorvido ($\nu_s(\text{*NH}_2\text{OH})$) [129,130], NO_2^- vibração de alongamento antissimétrica ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^-)$) [130–132], respectivamente, e uma banda negativa em torno de 1345 cm^{-1} que está ligada ao alongamento assimétrico de NO_3^- ($\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$) [129]. Em geral, há um aumento na intensidade desses picos quando o tempo cronoamperométrico é aumentado em um potencial de $-0,6 \text{ V}$

(Figura 39b); além disso, os picos não são observados na ausência de NaNO_3 em 0,1 M de K_2SO_4 (Figura 65, APÊNDICE F).

Os resultados de FTIR in situ ajudaram a mostrar definitivamente que o mecanismo de ação da eletrorredução de nitrato no catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ é exatamente como descrito por Anastasiadou e colaboradores [120] (Equação 36).

5.4.2. Medições de Raman in situ

As medidas em Raman in situ foram realizadas suportando o catalisador em carbono na ausência (Figura 66, APÊNDICE F) e na presença de 40 mM de NaNO_3 (Figura 40), as medições de Raman in situ foram usadas para identificar os intermediários e produtos que foram gerados durante a eletrorredução de NO_3^- .

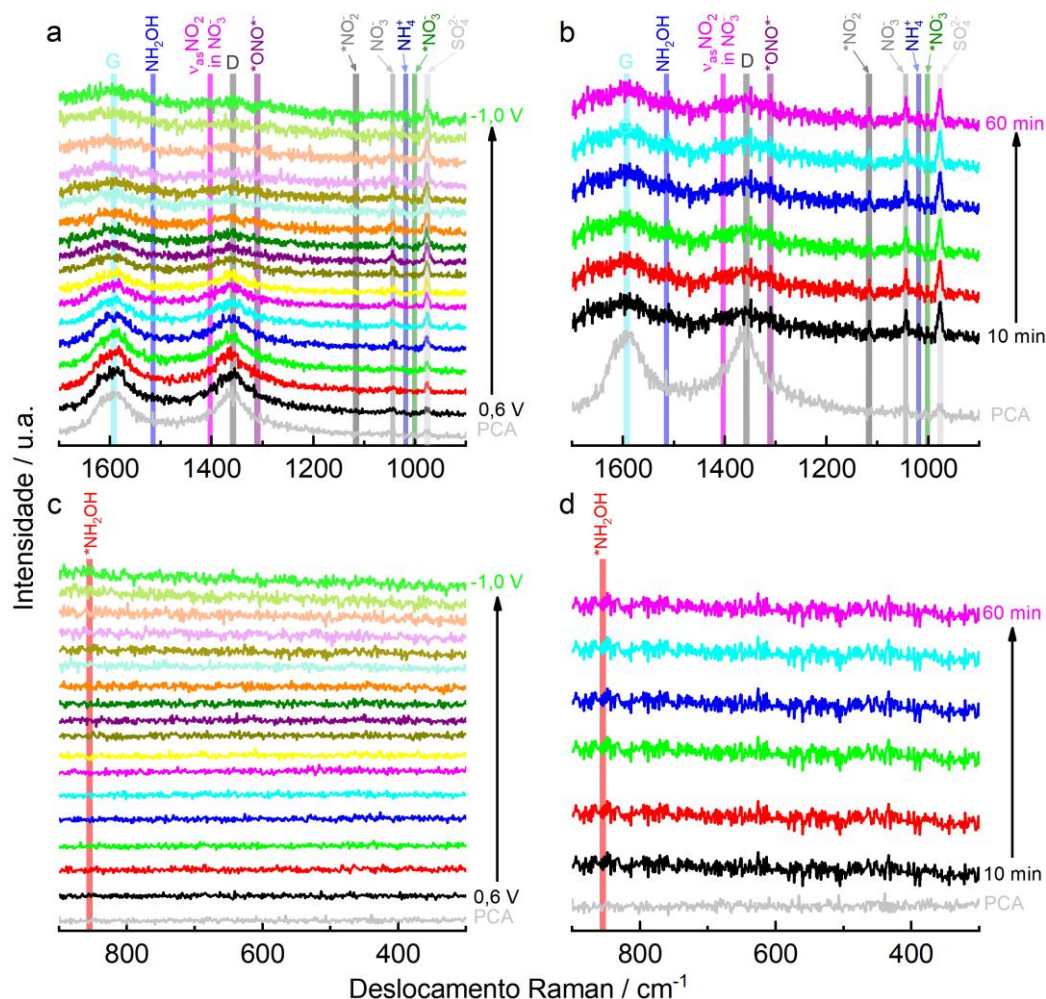


Figura 40. Espectro de Raman in situ para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ suportado em carbono em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ (como ET) em $0,1\text{M}$ de K_2SO_4 e 40 mM de NaNO_3 : (a e c) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de $0,6$ a $-1,0 \text{ V}$ vs. ERH) e espectro de PCA; (b e d) em diferentes tempos (após 10 min de CA em $-0,6 \text{ V}$ vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA.

As Figura 40a e c mostram espectros de Raman sob diferentes potenciais cronoamperométricos, onde o espectro de PCA é tomado como referência. Como pode ser observado, bandas podem ser encontradas em torno de $977, 1001, 1019, 1045, 1116, 1358, 1402, 1514$ e 1593 cm^{-1} correspondem ao SO_4^{2-} [132], espécies de $*\text{NO}_3^-$, [133] simetria vibracional de alongamento de NO_2 adsorvido em uma configuração nitro ($*\text{NO}_2^-$) [132], banda de desordem da banda d do GNR, vibrações antissimétrica do grupo NO_2 em NO_3^- ($v_{as}\text{NO}_2$ em NO_3^-) [132,133], N-H curvatura de NH_2OH [134], e banda de grafite do GNR (banda G), respectivamente. As intensidades de muitas dessas bandas aumentam em potenciais mais negativos do que $-0,1 \text{ V}$ vs. ERH. A banda em cerca de 855 cm^{-1} está ligada ao modo de estiramento de N–O do intermediário $*\text{NH}_2\text{OH}$ adsorvido na superfície [134]. As intensidades

diminuídas das bandas D e G do GNR em potenciais mais negativos que $-0,5$ V (Figura 40a e c) apontam para a adsorção de reagentes e a formação e dessorção de intermediários em diferentes estágios do processo de eletrorredução de nitrato. Além disso, em geral, a intensidade desses picos aumenta quando o tempo de cronoamperometria é aumentado para $-0,6$ V (Figura 40b e d); também, apenas bandas relacionadas a SO_4^{2-} e banda D e G do GNR são identificadas na ausência de NaNO_3 em $0,1$ M de K_2SO_4 (Figura 66, APÊNDICE F).

Os resultados de Raman in situ também ajudaram a confirmar que o mecanismo de ação da eletrorredução de nitrato por meio do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ é exatamente como descrito por Anastasiadou e colaboradores. A eficácia do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ é reforçada quando comparado aos espectros Raman dos catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ e $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ (Figura 67, APÊNDICE F).

As Figura 67a e d (APÊNDICE F) para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$ exibiram apenas o pico Raman que corresponde ao SO_4^{2-} em torno de 975 cm^{-1} e em 1365 e 1590 cm^{-1} correspondendo as bandas D e G referentes ao suporte de carbono puro (que são mais visíveis no PCA e nos potenciais de $0,2$ a $-0,3$ V). Na presença de 40 mM de NaNO_3 e $0,1\text{M}$ de K_2SO_4 (Figura 67b e e, APÊNDICE F), há um pico visível em torno de 1043 cm^{-1} , que está relacionado as espécies de NO_3^- em solução. Para o catalisador $\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$ na presença de 40 mM de NaNO_3 e $\text{K}_2\text{SO}_4\text{ }0,1\text{ M}$ (Figura 67c e f, APÊNDICE F) exibiram apenas os picos de Raman característicos em torno de 1367 e 1587 cm^{-1} correspondentes as bandas D e G, respectivamente, mascarando até mesmo os picos de Raman relacionados as espécies de NO_3^- e SO_4^{2-} .

Assim, a produção de NH_4^+ através da eletrorredução de NO_3^- aplicando o eletrocatalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ é evidenciada através de sua eficácia e revelada pelos intermediários formados, como sugerido por Anastasiadou e colaboradores [120] (Equações 35 e 36).

5.5. Mecanismo de produção de NH_3 a partir de cálculos de DFT.

Aqui, nós investigamos o mecanismo envolvendo a produção de NH_3 usando cálculos de DFT, levando em consideração os intermediários e produtos identificados por meio das análises de espectroscopia FTIR e Raman in situ, e que também estão em linha com o mecanismo sugerido por Anastasiadou e colaboradores [120]. O processo de reação em etapas

e as variações de energia livre de Gibbs (ΔG) [90,101], para cada etapa da reação foram calculados usando as expressões descritas na Seção 4.8). O diagrama de produção de NH_3 é mostrado na Figura 41, com potenciais representativos tomados em $U = 0$ V.

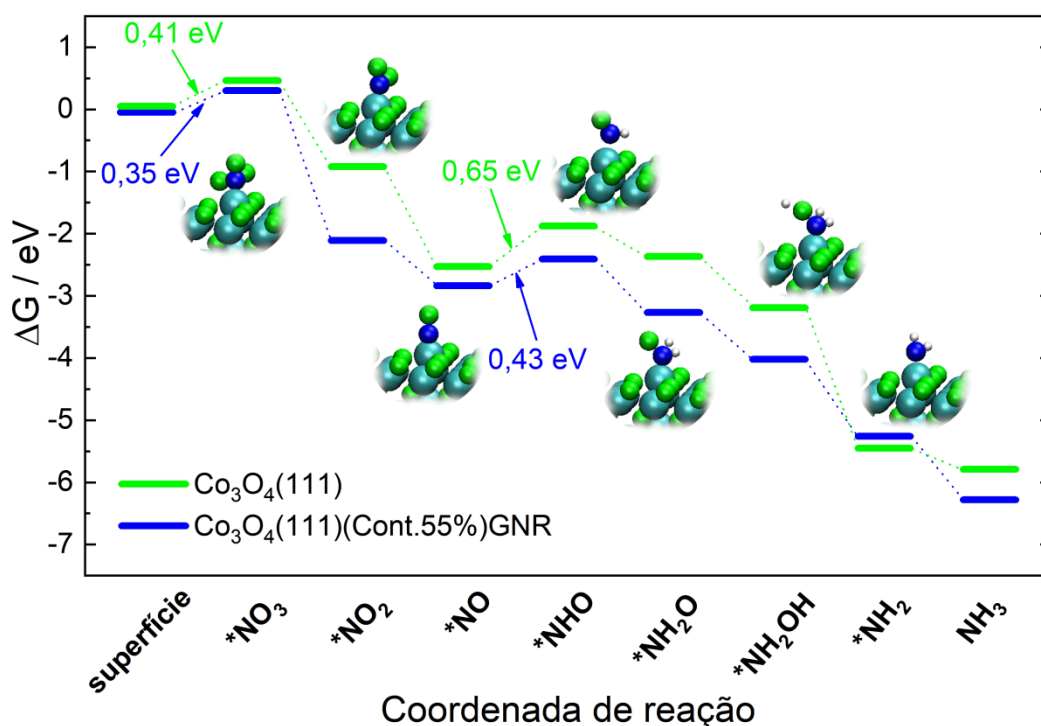


Figura 41. Diagrama de energia livre para produção de NH_3 . Cores dos átomos da estrutura interna: azul escuro = Co, verde = O, azul = N e Branco = H.

Em ambos os sistemas calculados, com e sem o GNR, a primeira etapa, corresponde a adsorção do NO_3^- , envolve uma alta energia. O RDS no processo envolve a adição do primeiro átomo de hidrogênio ao NO, correspondendo a uma energia de 0,65 eV na ausência de GNR e 0,43 eV na presença de GNR; isso está em linha com a etapa ΔG_4 (Equação 29). Vale a pena notar que apenas a etapa ΔG_7 (Equação 32) é considerada mais favorável no sistema sem GNR. Para todas as outras etapas, a presença de GNR desempenha um papel significativo na facilitação da produção de amônia; essencialmente, isso confirma a importância do emaranhamento entre Co_3O_4 e GNR para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$. Os resultados de DFT estão em linha com os resultados na literatura para outros eletrocatalisadores usados para redução de nitrato [129,135].

Deve-se notar que, enquanto alguns autores usam a energia livre de adsorção para construir o diagrama de energia para o mecanismo de redução de nitrato [136–138], no presente estudo, nós empregamos a energia livre de reação (Equações 26 a 33, Seção 4.8) para construir o diagrama (Figura 41). A primeira etapa de adsorção de NO_3^- que envolve alta energia, e o RSD no processo de eletrorredução de nitrato, que envolve a adição do primeiro átomo de hidrogênio ao NO, pode ser ligada a migração efetiva de NO_3^- do ramo catódico da célula H para o ramo anódico, o que favorece a adsorção de espécies na superfície do catalisador durante a RRNO_3^- visando a produção de NH_4^+ .

Os resultados obtidos através desse estudo, em resumo, nos permitem obter algumas clarezas no caminho nebuloso para redução eletroquímica de NO_3^- para produção de NH_4^+ :

- i) As espécies de Co^{2+} e Co^{3+} identificados através da deconvolução de HR-XPS ajudaram a confirmar que o óxido de espinel Co_3O_4 é o óxido predominante nos nanocompósitos $\text{Co}_3\text{O}_4(\cdot)\text{GNR}$ e nas nanoestruturas de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75}\%)$; além disso, os estudos de AE e TG reforçam a prevalência dessa espécie;
- ii) As imagens de mapeamento SEM mostram que existe um forte emaranhamento envolvendo os elementos Co, C, O e N no catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55}\%)\text{GNR}$, responsável pela melhor resposta obtida em termos de eletrorredução de NO_3^- à NH_4^+ ;
- iii) O surgimento de uma espécie de complexo ' $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ ' foi confirmada pelos resultados de DRX, e pelas imagens de HR-TEM, além dos padrões de difração obtidos; a presença de vários planos no Co_3O_4 a algum tipo de estrutura do complexo ' $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ ' na superfície dos catalisadores, em geral, favorece a redução eletroquímica de NO_3^- à produção de NH_4^+ , em destaque ao melhor catalisador, que apresentou um emaranhamento maior entre o Co_3O_4 e o GNR e uma ocorrência altamente efetiva do complexo ' $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}$ ';
- iv) O catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55}\%)\text{GNR}$ apresenta estabilidade eletroquímica, como visto nos experimentos cronoamperométricos, confirmados pelos resultados do XPS e HR-XPS, bem como observado pelas imagens de SEM e de mapeamento, TEM e HR-TEM, e imagens de padrões de difração de elétrons;
- v) Em geral, descobriu-se que os altos valores de ECSA e os baixos valores de R_{tc} obtidos para os catalisadores favorecem a redução eletroquímica de NO_3^- para a

produção de NH_4^+ (com exceção do GNR(Cont.0%) que não apresentou favorecer a redução eletroquímica de NO_3^- nem a produção de NH_4^+);

- vi) A migração efetiva de NO_3^- do ramo catódico para o ramo anódico da célula H parece favorecer a adsorção da espécie na superfície do catalisador (espécies envolvidas na complexa reação de redução eletroquímica de NO_3^-) para produção de NH_4^+ , corroborados pelos ensaios de adição de 40 mM de NO_3^- nos ramos anódicos e catódicos da célula H e pelo ensaio de adição de 40 mM de NO_3^- no ramo catódico da célula H com membrana de Nafion 117;
- vii) O ajuste das condições reacionais como o tipo de catalisador empregado, concentração de NO_3^- , potencial aplicado, carregamento do catalisador na superfície do eletrodo são parâmetros que podem promover a produção de N_2 em vez de apenas a produção de NH_4^+ .
- viii) As análises in situ e o cálculo de DFT auxiliaram na compreensão do caminho para produção de NH_4^+ através da eletrorredução de NO_3^- aplicando o eletrocatalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR, que é evidenciada através de sua eficácia e revelada pelos intermediários formados, como foi sugerido por Anastasiadou e colaboradores.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho utilizou um método hidrotérmico simples, envolvendo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ureia e nanofitas de grafeno (GNR), para a síntese de Co_3O_4 (Cont.75%), Co_3O_4 (Cont.38%)GNR, Co_3O_4 (Cont.53%)GNR, Co_3O_4 (Cont.55%)GNR. A presença de Co_3O_4 nos catalisadores foi confirmada através de resultados de Raman, DRX, imagens de HR-TEM e padrão de difração, e resultados de deconvolução de HR-XPS. A presença do complexo $'(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}'$ responsável pelo forte emaranhamento envolvendo os elementos C, Co, O e N na estrutura do catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR foi confirmado por DRX e padrões de difrações (HR-TEM).

O catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR apresentou os melhores resultados, com taxa de produção de NH_4^+ de $42,11 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$, EF de 98,7%, eficiência de conversão de NO_3^- de 14,71% e 100% de seletividade de NH_4^+ , quando $37,5 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ ($20,6 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de Co) do catalisador foi empregado. Isso foi confirmado através da análise de cargas de catalisadores variando de 19 a $150 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$.

A eficiência do catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR na redução eletroquímica de NO_3^- para NH_4^+ foi favorecido pelos valores médios elevados de ECSA e valores baixos de R_{tc} , exibindo estabilidade eletroquímica e apresentando maior emaranhamento envolvendo Co_3O_4 e GNR, com ocorrência mais efetiva da estrutura tipo complexo $'(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1,333}'$ e migração eficaz de NO_3^- do ramo catódico da célula eletroquímica para o ramo anódico, que foi confirmada pelo experimento conduzido em uma célula H separada por uma membrana de Nafion 117, o que parece favorecer a adsorção de espécies na superfície do catalisador.

Os resultados de FTIR e Raman *in situ* e os cálculos de DFT ajudaram a confirmar a presença dos intermediários adsorvidos NO_3^- , NO_2^- , NO e NH_2OH , e o produto NH_4^+ , com o intermediário adsorvido de NO apresentando transição de baixa energia (0,43 eV para o RDS) para o próximo intermediário ($^*\text{NO}$ para $^*\text{HNO}$) para o catalisador Co_3O_4 (Cont.55%)GNR.

As descobertas deste estudo revelam um mecanismo altamente promissor para síntese de catalisadores de óxidos de Co emaranhados com GNR, demonstrando alta eficiência na eletrossíntese de NH_4^+ a partir da redução de NO_3^- , apresentando excelentes resultados em termos de taxa de rendimento de NH_4^+ , EF, eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de

NH_4^+ . Além disso, o eletrocatalisador proposto é relativamente barato e ecologicamente correto, pois requer uma quantidade muito pequena de metal não nobre em sua preparação.

7. REFERÊNCIAS

- [1] S. Giddey, S.P.S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan, Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 10231–10239. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02219>.
- [2] S.L. Foster, S.I.P. Bakovic, R.D. Duda, S. Maheshwari, R.D. Milton, S.D. Minteer, M.J. Janik, J.N. Renner, L.F. Greenlee, Catalysts for nitrogen reduction to ammonia, *Nat Catal* 1 (2018) 490–500. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0092-7>.
- [3] Y. Xiong, Y. Wang, J. Zhou, F. Liu, F. Hao, Z. Fan, Electrochemical Nitrate Reduction: Ammonia Synthesis and the Beyond, *Advanced Materials* 36 (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202304021>.
- [4] G.F. Chen, Y. Yuan, H. Jiang, S.Y. Ren, L.X. Ding, L. Ma, T. Wu, J. Lu, H. Wang, Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper–molecular solid catalyst, *Nat Energy* 5 (2020) 605–613. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0654-1>.
- [5] Q. Hu, Y. Qin, X. Wang, H. Zheng, K. Gao, H. Yang, P. Zhang, M. Shao, C. He, Grain Boundaries Engineering of Hollow Copper Nanoparticles Enables Highly Efficient Ammonia Electrosynthesis from Nitrate, *CCS Chemistry* 4 (2022) 2053–2064. <https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202101042>.
- [6] M. Wang, M.A. Khan, I. Mohsin, J. Wicks, A.H. Ip, K.Z. Sumon, C.T. Dinh, E.H. Sargent, I.D. Gates, M.G. Kibria, Can sustainable ammonia synthesis pathways compete with fossil-fuel based Haber-Bosch processes?, *Energy Environ Sci* 14 (2021) 2535–2548. <https://doi.org/10.1039/d0ee03808c>.
- [7] T. Kandemir, M.E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, The Haber-Bosch process revisited: On the real structure and stability of “ammonia iron” under working conditions, *Angewandte Chemie - International Edition* 52 (2013) 12723–12726. <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>.

- [8] K. Fan, W. Xie, J. Li, Y. Sun, P. Xu, Y. Tang, Z. Li, M. Shao, Active hydrogen boosts electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Nat Commun* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35664-w>.
- [9] S. Xu, Y. Shi, Z. Wen, X. Liu, Y. Zhu, G. Liu, H. Gao, L. Sun, F. Li, Polystyrene spheres-templated mesoporous carbonous frameworks implanted with cobalt nanoparticles for highly efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Appl Catal B* 323 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122192>.
- [10] J. Li, G. Zhan, J. Yang, F. Quan, C. Mao, Y. Liu, B. Wang, F. Lei, L. Li, A.W.M. Chan, L. Xu, Y. Shi, Y. Du, W. Hao, P.K. Wong, J. Wang, S.X. Dou, L. Zhang, J.C. Yu, Efficient Ammonia Electrosynthesis from Nitrate on Strained Ruthenium Nanoclusters, *J Am Chem Soc* 142 (2020) 7036–7046. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00418>.
- [11] M. Luo, S. Guo, Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials, *Nat Rev Mater* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.59>.
- [12] V. Rosca, M. Duca, M.T. DeGroot, M.T.M. Koper, Nitrogen Cycle Electrocatalysis, *Chem Rev* 109 (2009) 2209–2244. <https://doi.org/10.1021/cr8003696>.
- [13] L.A. Kibler, Hydrogen electrocatalysis, *ChemPhysChem* 7 (2006) 985–991. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500646>.
- [14] C. Sun, F. Li, H. An, Z. Li, A.M. Bond, J. Zhang, Facile electrochemical co-deposition of metal (Cu, Pd, Pt, Rh) nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic reduction of nitrate/nitrite, *Electrochim Acta* 269 (2018) 733–741. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.005>.
- [15] W. Zhang, L. Yang, C. An, J. Zhang, J. Zhu, P. Chen, Enhancing electrochemical nitrogen reduction with Ru nanowires: via the atomic decoration of Pt, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 25142–25147. <https://doi.org/10.1039/d0ta09937f>.
- [16] S. Cattarin, M. Musiani, Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis, *Electrochim Acta* 52 (2007) 2796–2805. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.035>.

- [17] W. Zhang, Y. Shen, F. Pang, D. Quek, W. Niu, W. Wang, P. Chen, Facet-Dependent Catalytic Performance of Au Nanocrystals for Electrochemical Nitrogen Reduction, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 41613–41619. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13414>.
- [18] Y. Wang, W. Zhou, R. Jia, Y. Yu, B. Zhang, Unveiling the Activity Origin of a Copper-based Electrocatalyst for Selective Nitrate Reduction to Ammonia, *Angewandte Chemie - International Edition* 59 (2020) 5350–5354. <https://doi.org/10.1002/anie.201915992>.
- [19] J. Hu, T. Zhao, H. Zhang, X. Li, A. Shi, X. Li, Q. Wang, G. Hu, Fe₂P nanoparticle-decorated porous biochar for high-efficiency electrosynthesis of ammonia from toxic nitrite, *Surfaces and Interfaces* 38 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102818>.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed., 2001.
- [21] S. Xie, H. Dong, E.I. Iwuoha, X. Peng, Phase transition of catalysts for advanced electrocatalysis, *Coord Chem Rev* 514 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215920>.
- [22] Z. Wang, S.D. Young, B.R. Goldsmith, N. Singh, Increasing electrocatalytic nitrate reduction activity by controlling adsorption through PtRu alloying, *J Catal* 395 (2021) 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.031>.
- [23] W. Song, L. Yue, X. Fan, Y. Luo, B. Ying, S. Sun, D. Zheng, Q. Liu, M.S. Hamdy, X. Sun, Recent progress and strategies on the design of catalysts for electrochemical ammonia synthesis from nitrate reduction, *Inorg Chem Front* 10 (2023) 3489–3514. <https://doi.org/10.1039/d3qi00554b>.
- [24] S.L. Foster, S.I.P. Bakovic, R.D. Duda, S. Maheshwari, R.D. Milton, S.D. Minteer, M.J. Janik, J.N. Renner, L.F. Greenlee, Catalysts for nitrogen reduction to ammonia, *Nat Catal* 1 (2018) 490–500. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0092-7>.
- [25] Z. Zhang, K. Yao, L. Cong, Z. Yu, L. Qu, W. Huang, Facile synthesis of a Ru-dispersed N-doped carbon framework catalyst for electrochemical nitrogen reduction, *Catal Sci Technol* 10 (2020) 1336–1342. <https://doi.org/10.1039/c9cy02500f>.

- [26] Y. Tong, H. Guo, D. Liu, X. Yan, P. Su, J. Liang, S. Zhou, J. Liu, G.Q. Lu, S.X. Dou, Vacancy Engineering of Iron-Doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanoreactors for Low-Barrier Electrochemical Nitrogen Reduction, *Angewandte Chemie - International Edition* 59 (2020) 7356–7361. <https://doi.org/10.1002/anie.202002029>.
- [27] J. Zhang, W. He, T. Quast, J.R.C. Junqueira, S. Saddeler, S. Schulz, W. Schuhmann, Single-entity Electrochemistry Unveils Dynamic Transformation during Tandem Catalysis of Cu_2O and Co_3O_4 for Converting NO_3^- to NH_3 , *Angewandte Chemie - International Edition* 62 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202214830>.
- [28] S. Niu, Recent progress and challenges in structural construction strategy of metal-based catalysts for nitrate electroreduction to ammonia, *Journal of Energy Chemistry* 86 (2023) 69–83. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.07.006>.
- [29] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C.J. Werth, Y. Zhang, X. Zhou, Highly active Pd-In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction, *J Hazard Mater* 286 (2015) 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.005>.
- [30] M. Chen, H. Wang, Y. Zhao, W. Luo, L. Li, Z. Bian, L. Wang, W. Jiang, J. Yang, Achieving high-performance nitrate electrocatalysis with PdCu nanoparticles confined in nitrogen-doped carbon coralline, *Nanoscale* 10 (2018) 19023–19030. <https://doi.org/10.1039/c8nr06360e>.
- [31] S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, *Appl Catal B* 236 (2018) 546–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041>.
- [32] X. Zhang, Y. Wang, C. Liu, Y. Yu, S. Lu, B. Zhang, Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction, *Chemical Engineering Journal* 403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126269>.
- [33] X. Zhang, Y. Wang, C. Liu, Y. Yu, S. Lu, B. Zhang, Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction, *Chemical Engineering Journal* 403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126269>.

- [34] Q. Hu, S. Qi, Q. Huo, Y. Zhao, J. Sun, X. Chen, M. Lv, W. Zhou, C. Feng, X. Chai, H. Yang, C. He, Designing Efficient Nitrate Reduction Electrocatalysts by Identifying and Optimizing Active Sites of Co-Based Spinel, *J Am Chem Soc* 146 (2024) 2967–2976. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c06904>.
- [35] K. Wu, C. Sun, Z. Wang, Q. Song, X. Bai, X. Yu, Q. Li, Z. Wang, H. Zhang, J. Zhang, X. Tong, Y. Liang, A. Khosla, Z. Zhao, Surface Reconstruction on Uniform Cu Nanodisks Boosted Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia, *ACS Mater Lett* 4 (2022) 650–656. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.2c00149>.
- [36] J. Cai, Y. Wei, A. Cao, J. Huang, Z. Jiang, S. Lu, S.Q. Zang, Electrocatalytic nitrate-to-ammonia conversion with ~100% Faradaic efficiency via single-atom alloying, *Appl Catal B* 316 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121683>.
- [37] J. Yang, H. Qi, A. Li, X. Liu, X. Yang, S. Zhang, Q. Zhao, Q. Jiang, Y. Su, L. Zhang, J.F. Li, Z.Q. Tian, W. Liu, A. Wang, T. Zhang, Potential-Driven Restructuring of Cu Single Atoms to Nanoparticles for Boosting the Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia, *J Am Chem Soc* 144 (2022) 12062–12071. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02262>.
- [38] Z. Wang, S.D. Young, B.R. Goldsmith, N. Singh, Increasing electrocatalytic nitrate reduction activity by controlling adsorption through PtRu alloying, *J Catal* 395 (2021) 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.031>.
- [39] Q. Wang, X. Zhao, J. Zhang, X. Zhang, Investigation of nitrate reduction on polycrystalline Pt nanoparticles with controlled crystal plane, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 755 (2015) 210–214. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.005>.
- [40] J. Yang, P. Sebastian, M. Duca, T. Hoogenboom, M.T.M. Koper, pH dependence of the electroreduction of nitrate on Rh and Pt polycrystalline electrodes, *Chemical Communications* 50 (2014) 2148–2151. <https://doi.org/10.1039/c3cc49224a>.
- [41] K. Chen, Z. Ma, X. Li, J. Kang, D. Ma, K. Chu, Single-Atom Bi Alloyed Pd Metallene for Nitrate Electroreduction to Ammonia, *Adv Funct Mater* 33 (2023). <https://doi.org/10.1002/adfm.202209890>.

- [42] J. Zhang, W. He, T. Quast, J.R.C. Junqueira, S. Saddeler, S. Schulz, W. Schuhmann, Single-entity Electrochemistry Unveils Dynamic Transformation during Tandem Catalysis of Cu₂O and Co₃O₄ for Converting NO₃[−] to NH₃, *Angewandte Chemie - International Edition* 62 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202214830>.
- [43] S. Zhang, J. Wu, M. Zheng, X. Jin, Z. Shen, Z. Li, Y. Wang, Q. Wang, X. Wang, H. Wei, J. Zhang, P. Wang, S. Zhang, L. Yu, L. Dong, Q. Zhu, H. Zhang, J. Lu, Fe/Cu diatomic catalysts for electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Nat Commun* 14 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39366-9>.
- [44] L. Qiao, D. Liu, A. Zhu, J. Feng, P. Zhou, C. Liu, K.W. Ng, H. Pan, Nickel-facilitated in-situ surface reconstruction on spinel Co₃O₄ for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Appl Catal B* 340 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123219>.
- [45] J.T. Matsushima, V.C. Fernandes, A.B. Couto, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Investigation of a Cu/Pd Bimetallic System Electrodeposited on Boron-Doped Diamond Films for Application in Electrocatalytic Reduction of Nitrate, *International Journal of Electrochemistry* 2012 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2012/213420>.
- [46] Y. Zhang, X. Chen, W. Wang, L. Yin, J.C. Crittenden, Electrocatalytic nitrate reduction to ammonia on defective Au₁Cu (111) single-atom alloys, *Appl Catal B* 310 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121346>.
- [47] J. Xu, L. Wang, Y. Sun, J. Zhang, C. Zhang, M. Zhang, Fabrication of porous MgCo₂O₄ nanoneedle arrays/Ni foam as an advanced electrode material for asymmetric supercapacitors, *J Alloys Compd* 779 (2019) 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.260>.
- [48] Z.Y. Wu, M. Karamad, X. Yong, Q. Huang, D.A. Cullen, P. Zhu, C. Xia, Q. Xiao, M. Shakouri, F.Y. Chen, J.Y. (Timothy) Kim, Y. Xia, K. Heck, Y. Hu, M.S. Wong, Q. Li, I. Gates, S. Siahrostami, H. Wang, Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst, *Nat Commun* 12 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23115-x>.

- [49] J. Wang, C. Cai, Y. Wang, X. Yang, D. Wu, Y. Zhu, M. Li, M. Gu, M. Shao, Electrocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia on Low-Cost Ultrathin CoOx Nanosheets, *ACS Catal* 11 (2021) 15135–15140. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03918>.
- [50] Y. Yu, C. Wang, Y. Yu, Y. Wang, B. Zhang, Promoting selective electroreduction of nitrates to ammonia over electron-deficient Co modulated by rectifying Schottky contacts, *Sci China Chem* 63 (2020) 1469–1476. <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9795-x>.
- [51] Y. Jia, Y.G. Ji, Q. Xue, F.M. Li, G.T. Zhao, P.J. Jin, S.N. Li, Y. Chen, Efficient Nitrate-to-Ammonia Electroreduction at Cobalt Phosphide Nanoshuttles, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 45521–45527. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c12512>.
- [52] J. Wang, C. Cai, Y. Wang, X. Yang, D. Wu, Y. Zhu, M. Li, M. Gu, M. Shao, Electrocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia on Low-Cost Ultrathin CoOx Nanosheets, *ACS Catal* 11 (2021) 15135–15140. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03918>.
- [53] X. Deng, Y. Yang, L. Wang, X.Z. Fu, J.L. Luo, Metallic Co Nanoarray Catalyzes Selective NH₃ Production from Electrochemical Nitrate Reduction at Current Densities Exceeding 2 A cm⁻², *Advanced Science* 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/advs.202004523>.
- [54] Z. Deng, J. Liang, Q. Liu, C. Ma, L. Xie, L. Yue, Y. Ren, T. Li, Y. Luo, N. Li, B. Tang, A. Ali Alshehri, I. Shakir, P.O. Agboola, S. Yan, B. Zheng, J. Du, Q. Kong, X. Sun, High-efficiency ammonia electrosynthesis on self-supported Co₂AlO₄ nanoarray in neutral media by selective reduction of nitrate, *Chemical Engineering Journal* 435 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135104>.
- [55] W. He, J. Zhang, S. Dieckhöfer, S. Varhade, A.C. Brix, A. Lielpetere, S. Seisel, J.R.C. Junqueira, W. Schuhmann, Splicing the active phases of copper/cobalt-based catalysts achieves high-rate tandem electroreduction of nitrate to ammonia, *Nat Commun* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28728-4>.

- [56] G.A. Cerrón-Calle, A. Wines, S. Garcia-Segura, Atomic hydrogen provision by cobalt sites in a bimetallic Ni/Co(OH)_x and trimetallic Ni/Cu₂O/Co(OH)_x configurations for superior ammonia production, *Appl Catal B* 328 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122540>.
- [57] M.S. Wu, B. Xu, C.Y. Ouyang, Manipulation of spin-flip in Co₃O₄: a first principles study, *J Mater Sci* 51 (2016) 4691–4696. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9786-x>.
- [58] L. Xiong, D. Ni, W. Xiong, H. Wang, C. Ouyang, The thermodynamics and electronic structure analysis of P-doped spinel Co₃O₄, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021) 3588–3594. <https://doi.org/10.1039/d0cp05284a>.
- [59] L. Su, K. Li, H. Zhang, M. Fan, D. Ying, T. Sun, Y. Wang, J. Jia, Electrochemical nitrate reduction by using a novel Co₃O₄/Ti cathode, *Water Res* 120 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.069>.
- [60] W. Fu, X. Du, P. Su, Q. Zhang, M. Zhou, Synergistic Effect of Co(III) and Co(II) in a 3D Structured Co₃O₄/Carbon Felt Electrode for Enhanced Electrochemical Nitrate Reduction Reaction, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 28348–28358. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07063>.
- [61] Z. Niu, S. Fan, X. Li, Z. Liu, J. Wang, J. Duan, M.O. Tadé, S. Liu, Facile Tailoring of the Electronic Structure and the d-Band Center of Copper-Doped Cobaltate for Efficient Nitrate Electrochemical Hydrogenation, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 35477–35484. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04789>.
- [62] Q. Hu, S. Qi, Q. Huo, Y. Zhao, J. Sun, X. Chen, M. Lv, W. Zhou, C. Feng, X. Chai, H. Yang, C. He, Designing Efficient Nitrate Reduction Electrocatalysts by Identifying and Optimizing Active Sites of Co-Based Spinel, *J Am Chem Soc* 146 (2024) 2967–2976. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c06904>.
- [63] L. Qiao, D. Liu, A. Zhu, J. Feng, P. Zhou, C. Liu, K.W. Ng, H. Pan, Nickel-facilitated in-situ surface reconstruction on spinel Co₃O₄ for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia, *Appl Catal B* 340 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123219>.

- [64] Z. Deng, C. Ma, Z. Li, Y. Luo, L. Zhang, S. Sun, Q. Liu, J. Du, Q. Lu, B. Zheng, X. Sun, High-Efficiency Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia on a Co_3O_4 Nanoarray Catalyst with Cobalt Vacancies, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 46595–46602. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12772>.
- [65] Z. Niu, S. Fan, X. Li, J. Yang, J. Wang, Y. Tao, G. Chen, Tailored electronic structure by sulfur filling oxygen vacancies boosts electrocatalytic nitrogen oxyanions reduction to ammonia, *Chemical Engineering Journal* 451 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138890>.
- [66] Z. Meng, J.X. Yao, C.N. Sun, X. Kang, R. Gao, H.R. Li, B. Bi, Y.F. Zhu, J.M. Yan, Q. Jiang, Efficient Ammonia Production Beginning from Enhanced Air Activation, *Adv Energy Mater* 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/aenm.202202105>.
- [67] E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, C.D. Rodrigues, F.E.B. Júnior, M. Ledendecker, M.R.V. Lanza, G. Maia, Impacts of Graphene Nanoribbon Production Methods on Oxygen-Reduction Electrocatalysis in Different Environments, *ChemElectroChem* 11 (2024). <https://doi.org/10.1002/celec.202300505>.
- [68] E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, C.D. Rodrigues, M.R.V. Lanza, G. Maia, Exploring the Potential of Heteroatom-Doped Graphene Nanoribbons as a Catalyst for Oxygen Reduction, *Nanomaterials* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13212831>.
- [69] A.S. Souza, L.S. Bezerra, E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, G. Maia, Nickel pyrophosphate combined with graphene nanoribbon used as efficient catalyst for OER, *J Mater Chem A Mater* 9 (2021) 11255–11267. <https://doi.org/10.1039/d1ta00817j>.
- [70] L.S. Bezerra, G. Maia, Developing efficient catalysts for the OER and ORR using a combination of Co, Ni, and Pt oxides along with graphene nanoribbons and NiCo_2O_4 , *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 17691–17705. <https://doi.org/10.1039/d0ta05908k>.
- [71] B.K. Martini, G. Maia, Using a combination of Co, Mo, and Pt oxides along with graphene nanoribbon and MoSe_2 as efficient catalysts for OER and HER, *Electrochim Acta* 391 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138907>.

- [72] M.K.R. De Souza, E.D.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, M.R.V. Lanza, C.E. Nazário, M.V.B. Zanoni, G. Maia, J.C. Cardoso, Combination of Cu-Pt-Pd nanoparticles supported on graphene nanoribbons decorating the surface of TiO₂nanotube applied for CO₂photoelectrochemical reduction, *J Environ Chem Eng* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105803>.
- [73] S. Prass, J. St-Pierre, & M. Klingele, K.A. Friedrich, & N. Zamel, Hydrogen Oxidation Artifact During Platinum Oxide Reduction in Cyclic Voltammetry Analysis of Low-Loaded PEMFC Electrodes, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00627-6/Published>.
- [74] C. SKOOG, WEST, HOLLER, Fundamentos de Química Analítica, 2016.
- [75] D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 2007.
- [76] V. Vivier, M.E. Orazem, Impedance Analysis of Electrochemical Systems, *Chem Rev* 122 (2022) 11131–11168. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00876>.
- [77] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan, H. Su, A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review, *Int J Hydrogen Energy* 47 (2022) 7113–7138. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.072>.
- [78] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [79] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Walter de Gruyter GmbH, 2017.
- [80] I. Giolito, Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, 1974.
- [81] S.K. Kulkarni, Nanotechnology: Principles and Practices, 3^a ed., 2015.

- [82] Z.L. Wang, Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1153–1175. <https://doi.org/10.1021/jp993593c>.
- [83] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley Interscience 6^a ed (1997).
- [84] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3^a ed., Pearson. 2014, p. 283 – 288.
- [85] M. Ladd, R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 2013, p. 111 – 117, 133.
- [86] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (2006). <https://doi.org/10.1002/9780470027325.s4104>.
- [87] Y. Gong, X. Chen, W. Wu, Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: Material characterization and mechanism investigation, *Advances in Sample Preparation* 11 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100122>.
- [88] Stephen Y. Lin, Carlton W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*, Springer. 1992, p. 83.
- [89] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale* 10 (2018) 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>.
- [90] Raymond. Chang, J.W. Thoman, *Physical chemistry for the chemical sciences*, University Science Books, 2014. P. 600 – 602.
- [91] P. Atkins, J. De Paula, *PHYSICAL CHEMISTRY Thermodynamics, Structure, and Change*, 10^a ed., 2014, p. 433, 434, 975 - 977
- [92] H. Polkowska-Motrenko, zena Danko, R. Dybczy, A. Koster-Ammerlaan, P. Bode, Effect of acid digestion method on cobalt determination in plant materials, 2000.

- [93] M.W. Weatherburn, B. Lubochinsky, J.P. Zalta, B. St, Phenol-Hypochlorite Reaction for Determination of Ammonia, UTC, 1954. <https://doi.org/10.1021/ac60252a045>.
- [94] G.W. Watt, J.D. Chrisp, A Spectrophotometric Method for the Determination of Hydrazine, Vol. 24, No 12, 1952.
- [95] H. Wang, Q. Mao, T. Ren, T. Zhou, K. Deng, Z. Wang, X. Li, Y. Xu, L. Wang, Synergism of Interfaces and Defects: Cu/Oxygen Vacancy-Rich Cu-Mn₃O₄Heterostructured Ultrathin Nanosheet Arrays for Selective Nitrate Electroreduction to Ammonia, ACS Appl Mater Interfaces 13 (2021) 44733–44741. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11249>.
- [96] L.X. Li, W.J. Sun, H.Y. Zhang, J.L. Wei, S.X. Wang, J.H. He, N.J. Li, Q.F. Xu, D.Y. Chen, H. Li, J.M. Lu, Highly efficient and selective nitrate electroreduction to ammonia catalyzed by molecular copper catalyst@Ti₃C₂TxMXene, J Mater Chem A Mater 9 (2021) 21771–21778. <https://doi.org/10.1039/d1ta06664a>.
- [97] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H.A. Hansen, H.H. Kristoffersen, M. Kuisma, A.H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P.G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N.A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G.A. Tritsaris, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G.K.H. Madsen, R.M. Nieminen, J.K. Nørskov, M. Puska, T.T. Rantala, J. Schiøtz, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method, Journal of Physics Condensed Matter 22 (2010). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/253202>.
- [98] J.J. Mortensen, L.B. Hansen, K.W. Jacobsen, Real-space grid implementation of the projector augmented wave method, Phys Rev B Condens Matter Mater Phys 71 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035109>.
- [99] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, 1996.
- [100] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations*, 1976.

- [101] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [102] J. Liang, L. Fu, K. Gao, X. Duan, Accelerating radical generation from peroxymonosulfate by confined variable Co species toward ciprofloxacin mineralization: ROS quantification and mechanisms elucidation, *Appl Catal B* 315 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121542>.
- [103] L. Wu, B. Li, Y. Li, X. Fan, F. Zhang, G. Zhang, Q. Xia, W. Peng, Preferential growth of the cobalt (200) facet in co@n-c for enhanced performance in a fenton-like reaction, *ACS Catal* 11 (2021) 5532–5543. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00701>.
- [104] D. Adekoya, H. Chen, H.Y. Hoh, T. Gould, M.S.J.T. Balogun, C. Lai, H. Zhao, S. Zhang, Hierarchical Co₃O₄@N-Doped Carbon Composite as an Advanced Anode Material for Ultrastable Potassium Storage, *ACS Nano* 14 (2020) 5027–5035. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01395>.
- [105] Z. Chen, L. Cai, X. Yang, C. Kronawitter, L. Guo, S. Shen, B.E. Koel, Reversible Structural Evolution of NiCoO_xHy during the Oxygen Evolution Reaction and Identification of the Catalytically Active Phase, *ACS Catal* 8 (2018) 1238–1247. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03191>.
- [106] J. Bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem Soc Rev* 47 (2018) 1822–1873. <https://doi.org/10.1039/c6cs00915h>.
- [107] M.G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K.S. Mali, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, Structurally defined graphene nanoribbons with high lateral extension, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 18169–18172. <https://doi.org/10.1021/ja307697j>.
- [108] X. Li, T. Li, Q. Zhong, K. Du, H. Li, J. Huang, Chemical unzipping of multiwalled carbon nanotubes for high-capacity lithium storage, *Electrochim Acta* 125 (2014) 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.106>.

- [109] R. Wei, Y. Gu, L. Zou, B. Xi, Y. Zhao, Y. Ma, Y. Qian, S. Xiong, Q. Xu, Nanoribbon Superstructures of Graphene Nanocages for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Nano Lett* 20 (2020) 7342–7349. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02766>.
- [110] D. V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* 458 (2009) 872–876. <https://doi.org/10.1038/nature07872>.
- [111] A.N. Abbas, G. Liu, A. Narita, M. Orosco, X. Feng, K. Müllen, C. Zhou, Deposition, characterization, and thin-film-based chemical sensing of ultra-long chemically synthesized graphene nanoribbons, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 7555–7558. <https://doi.org/10.1021/ja502764d>.
- [112] M.G. Schwab, A. Narita, S. Osella, Y. Hu, A. Maghsoumi, A. Mavrinsky, W. Pisula, C. Castiglioni, M. Tommasini, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, Bottom-Up Synthesis of Necklace-Like Graphene Nanoribbons, *Chem Asian J* 10 (2015) 2134–2138. <https://doi.org/10.1002/asia.201500450>.
- [113] X. Wang, J. Ma, W. Zheng, S. Osella, N. Arisnabarreta, J. Droste, G. Serra, O. Ivasenko, A. Lucotti, D. Beljonne, M. Bonn, X. Liu, M.R. Hansen, M. Tommasini, S. De Feyter, J. Liu, H.I. Wang, X. Feng, Cove-Edged Graphene Nanoribbons with Incorporation of Periodic Zigzag-Edge Segments, *J Am Chem Soc* 144 (2022) 228–235. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c09000>.
- [114] A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S.A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I.A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M.R. Hansen, A.H.R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K.S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, K. Müllen, Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons, *Nat Chem* 6 (2014) 126–132. <https://doi.org/10.1038/nchem.1819>.
- [115] D.B. Schuepfer, F. Badaczewski, J.M. Guerra-Castro, D.M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon N Y* 161 (2020) 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.

- [116] H.W. Kim, M.B. Ross, N. Kornienko, L. Zhang, J. Guo, P. Yang, B.D. McCloskey, Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts, *Nat Catal* 1 (2018) 282–290. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0044-2>.
- [117] E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, G. Maia, Use of Rotating Ring-Disk Electrodes to Investigate Graphene Nanoribbon Loadings for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium, *ChemElectroChem* 5 (2018) 1691–1701. <https://doi.org/10.1002/celec.201800331>.
- [118] C.D. Rodrigues, L.S. Bezerra, E.S.F. Cardoso, G. V. Fortunato, P.K. Boruah, M.R. Das, M.R.V. Lanza, G. Maia, Using coupled Ni and Zn oxides based on ZIF8 as efficient electrocatalyst for OER, *Electrochim Acta* 435 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141362>.
- [119] F. Lei, W. Xu, J. Yu, K. Li, J. Xie, P. Hao, G. Cui, B. Tang, Electrochemical synthesis of ammonia by nitrate reduction on indium incorporated in sulfur doped graphene, *Chemical Engineering Journal* 426 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131317>.
- [120] D. Anastasiadou, Y. van Beek, E.J.M. Hensen, M. Costa Figueiredo, Ammonia electrocatalytic synthesis from nitrate, *Electrochemical Science Advances* 3 (2023). <https://doi.org/10.1002/elsa.202100220>.
- [121] M. Duca, M.C. Figueiredo, V. Climent, P. Rodriguez, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, Selective catalytic reduction at quasi-perfect Pt(100) domains: A universal low-temperature pathway from nitrite to N₂, *J Am Chem Soc* 133 (2011) 10928–10939. <https://doi.org/10.1021/ja203234v>.
- [122] I. Katsounaros, G. Kyriacou, Influence of nitrate concentration on its electrochemical reduction on tin cathode: Identification of reaction intermediates, *Electrochim Acta* 53 (2008) 5477–5484. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.018>.
- [123] Y. Tian, Z. Mao, L. Wang, J. Liang, Green Chemistry: Advanced Electrocatalysts and System Design for Ammonia Oxidation, *Small Struct* 4 (2023). <https://doi.org/10.1002/sstr.202200266>.

- [124] Y. Li, H.S. Pillai, T. Wang, S. Hwang, Y. Zhao, Z. Qiao, Q. Mu, S. Karakalos, M. Chen, J. Yang, D. Su, H. Xin, Y. Yan, G. Wu, High-performance ammonia oxidation catalysts for anion-exchange membrane direct ammonia fuel cells, *Energy Environ Sci* 14 (2021) 1449–1460. <https://doi.org/10.1039/d0ee03351k>.
- [125] Q. Yao, J. Chen, S. Xiao, Y. Zhang, X. Zhou, Selective Electrocatalytic Reduction of Nitrate to Ammonia with Nickel Phosphide, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 30458–30467. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22338>.
- [126] N. Pirrone, S. Garcia-Ballesteros, S. Hernández, F. Bella, Membrane/electrolyte interplay on ammonia motion inside a flow-cell for electrochemical nitrogen and nitrate reduction, *Electrochim Acta* 493 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144415>.
- [127] N. Pirrone, S. Garcia-Ballesteros, S. Hernández, F. Bella, Membrane/electrolyte interplay on ammonia motion inside a flow-cell for electrochemical nitrogen and nitrate reduction, *Electrochim Acta* 493 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144415>.
- [128] L. Szpyrkowicz, S. Daniele, M. Radaelli, S. Specchia, Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations, *Appl Catal B* 66 (2006) 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.020>.
- [129] G. Zhang, G. Wang, Y. Wan, X. Liu, K. Chu, Ampere-Level Nitrate Electroreduction to Ammonia over Monodispersed Bi-Doped FeS₂, *ACS Nano* 17 (2023) 21328–21336. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c05946>.
- [130] Y. Liu, Z. Zheng, S. Jabeen, N. Liu, Y. Liu, Y. Cheng, Y. Li, J. Yu, X. Wu, N. Yan, L. Xu, H. Li, Mechanochemical route to fabricate an efficient nitrate reduction electrocatalyst, *Nano Res* 17 (2024) 4889–4897. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6478-8>.
- [131] Y. Yu, C. Wang, Y. Yu, Y. Wang, B. Zhang, Promoting selective electroreduction of nitrates to ammonia over electron-deficient Co modulated by rectifying Schottky contacts, *Sci China Chem* 63 (2020) 1469–1476. <https://doi.org/10.1007/s11426-020-9795-x>.

- [132] S. Zhang, Y. Zha, Y. Ye, K. Li, Y. Lin, L. Zheng, G. Wang, Y. Zhang, H. Yin, T. Shi, H. Zhang, Oxygen-Coordinated Single Mn Sites for Efficient Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia, *Nanomicro Lett* 16 (2024). <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01217-z>.
- [133] J. Sharp, A. Ciotti, H. Andrews, S.R. Udayasurian, M. García-Melchor, T. Li, Sustainable Electrosynthesis of Cyclohexanone Oxime through Nitrate Reduction on a Zn-Cu Alloy Catalyst, *ACS Catal* 14 (2024) 3287–3297. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05388>.
- [134] L. Bai, F. Franco, J. Timoshenko, C. Rettenmaier, F. Scholten, H.S. Jeon, A. Yoon, M. Rüschler, A. Herzog, F.T. Haase, S. Köhl, S.W. Chee, A. Bergmann, R.C. Beatriz, Electrocatalytic Nitrate and Nitrite Reduction toward Ammonia Using Cu₂O Nanocubes: Active Species and Reaction Mechanisms, *J Am Chem Soc* 146 (2024) 9665–9678. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c13288>.
- [135] Z. Niu, S. Fan, X. Li, P. Wang, M.O. Tade, S. Liu, Optimizing Oxidation State of Octahedral Copper for Boosting Electroreduction Nitrate to Ammonia, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 3339–3345. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03969>.
- [136] Q. Yan, R. Zhao, L. Yu, Z. Zhao, L. Liu, J. Xi, Enhancing Compatibility of Two-Step Tandem Catalytic Nitrate Reduction to Ammonia Over P-Cu/Co(OH)₂, *Advanced Materials* (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202408680>.
- [137] R. Zhao, Q. Yan, L. Yu, T. Yan, X. Zhu, Z. Zhao, L. Liu, J. Xi, A Bi-Co Corridor Construction Effectively Improving the Selectivity of Electrocatalytic Nitrate Reduction toward Ammonia by Nearly 100%, *Advanced Materials* 35 (2023). <https://doi.org/10.1002/adma.202306633>.
- [138] X. Zhang, X. Liu, Z.F. Huang, L. Guo, L. Gan, S. Zhang, M. Ajmal, L. Pan, C. Shi, X. Zhang, G. Yang, J.J. Zou, Tandem Nitrate Electroreduction to Ammonia with Industrial-Level Current Density on Hierarchical Cu Nanowires Shelled with NiCo-Layered Double Hydroxide, *ACS Catal* 13 (2023) 14670–14679. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c04541>.

APÊNDICE A – DADOS EXTRAIDOS DOS ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO

Tabela 11. Posição e porcentagens de grupos funcionais ou estados químicos presentes no GNR(Cont.0%), Co₃O₄(Cont.75%), as diferentes variações de Co₃O₄(.)GNR e ao Co₃O₄GNR pós-estabilidade, obtidos a partir do espectro de HR XPS apresentado nas Figuras 13 e 15.

Catalisadores	Nome	Estado químico	Posição (eV)	Cont. %
Co ₃ O ₄ (Cont.53%)GNR	O 1s	Co–O	528,9	5,5
		Co(OH) ₂	530,2	7,5
		O–defeito	531,9	41,5
		C–O	532,7	35,4
		H ₂ O	533,8	10,1
	C 1s	C=C & C-C	282,7	20,3
		C–OH & C–O–C	284,4	31,8
		C=O & COOH	285,5	28,5
		$\pi-\pi$	286,3	19,4
	Co 2p	Co(III)2p _{3/2}	782,6	41,2
		Co(II)2p _{3/2}	785,7	17,7
		satélite	788,8	17,8
		Co(III)2p _{1/2}	797,6	5,3
		Co(II)2p _{1/2}	799,4	9,9
		satélite	803,4	8,1
Co ₃ O ₄ GNR pós-estabilidade	O 1s	Co–O	528,7	20,1
		Co(OH) ₂	530,2	24,7
		O–defeito	532,4	21,7
		C–O	534,4	26,9
		H ₂ O	535,4	6,6
	C 1s	C=C & C-C	285,2	32,7
		C–OH & C–O–C	287,4	41,9
		C=O & COOH	288,2	25,4
		Co(III)2p _{3/2}	779,0	25,4
	Co 2p	Co(II)2p _{3/2}	780,7	14,6
		satélite	786,2	28,4
		Co(III)2p _{1/2}	794,2	13,0
		Co(II)2p _{1/2}	796,1	7,3
		satélite	801,3	11,3
Co ₃ O ₄ (Cont.55%)GNR	O 1s	Co–O	530,7	24,2
		Co(OH) ₂	532,5	37,3
		O–defeito	534,0	26,4
		C–O	535,8	6,0
		H ₂ O	537,1	6,1
	C 1s	C=C & C-C	284,8	32,9
		C–OH & C–O–C	285,9	30,0
		C=O & COOH	287,3	25,6
		$\pi-\pi$	289,2	11,5

Co₃O₄(Cont.38%)GNR	Co 2p	Co(III)2p _{3/2}	780,0	13,7
		Co(II)2p _{3/2}	783,4	16,8
		satélite	786,3	33,5
		Co(III)2p _{1/2}	789,9	21,4
		Co(II)2p _{1/2}	794,8	6,9
		satélite	802,0	7,7
	O 1s	Co–O	529,7	4,0
		Co(OH) ₂	532,3	29,4
		O–defeito	533,7	18,5
		C–O	535,1	24,2
		H ₂ O	537,1	23,9
	C 1s	C=C & C-C	284,3	28,1
		C–OH & C–O–C	285,7	37,4
		C=O & COOH	288,3	18,8
		$\pi-\pi$	289,7	15,7
	Co 2p	Co(III)2p _{3/2}	779,9	7,5
		Co(II)2p _{3/2}	785,0	26,5
		satélite	787,9	31,2
		Co(III)2p _{1/2}	791,3	14,3
		Co(II)2p _{1/2}	794,7	9,4
		satélite	802,9	11,1
Co₃O₄(Cont.75%)	O 1s	Co–O	529,6	16,4
		Co(OH) ₂	530,5	24,9
		O–defeito	531,7	30,0
		C–O	533,0	23,6
		H ₂ O	534,5	5,1
	C 1s	C=C & C-C	284,9	46,0
		C–OH & C–O–C	286,2	38,8
		C=O & COOH	288,3	11,9
		$\pi-\pi$	290,1	3,3
	Co 2p	Co(III)2p _{3/2}	780,0	16,7
		Co(II)2p _{3/2}	781,9	26,9
		satélite	787,5	26,1
		Co(III)2p _{1/2}	795,3	7,5
		Co(II)2p _{1/2}	796,8	11,4
		satélite	802,2	11,4
GNR(Cont.0%)	O 1s	C=O	532,4	33,1
		C–O	534,1	57,2
		H ₂ O	536,7	9,7
	C 1s	C=C & C-C	285,0	39,0
		C–OH & C–O–C	286,2	26,4
		C=O & COOH	287,6	20,8
		$\pi-\pi$	289,4	13,8

APÊNDICE B – CURVAS USADAS PARA QUANTIFICAR AMÔNIO, NITRATO E NITRITO

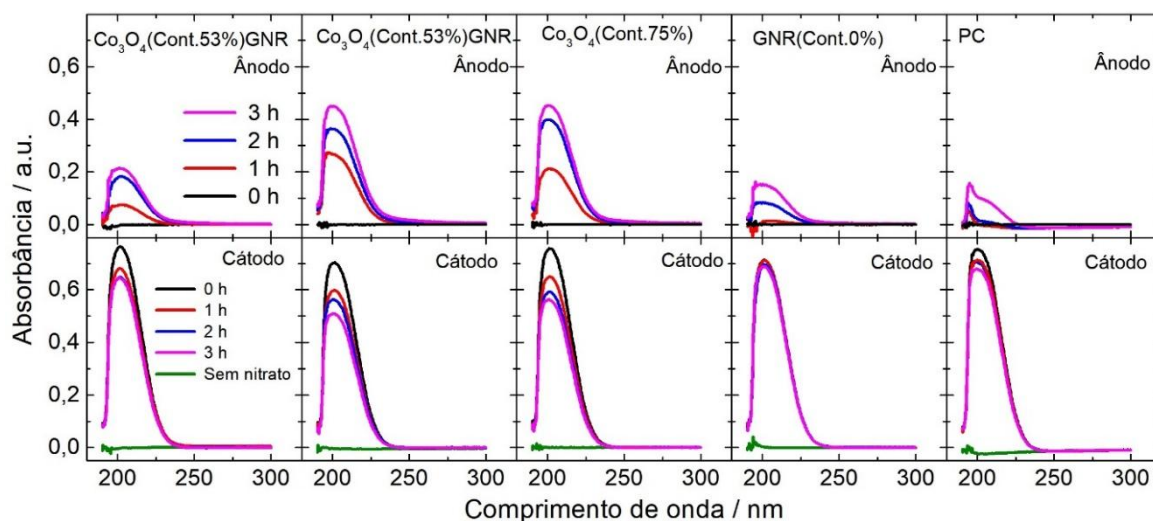


Figura 42. Curvas de UV usadas para quantificar nitrato em ambos os ramos da célula H (alíquotas: ânodo, 60 μL ; cátodo 20 μL) após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicados a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- .

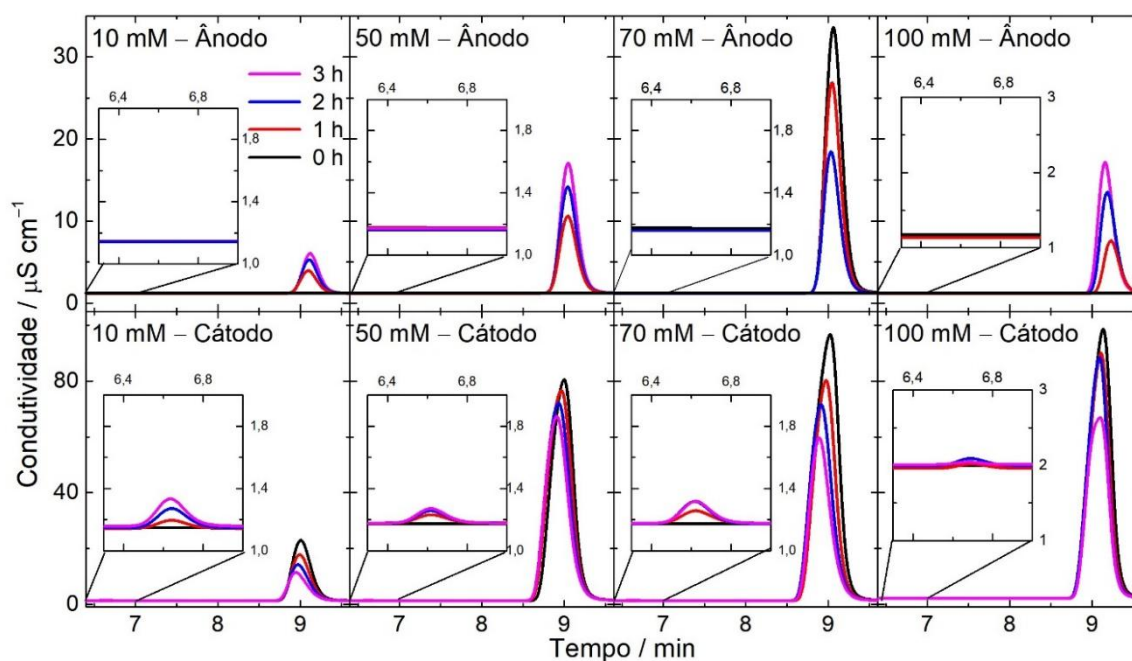


Figura 43. Curvas de CI usadas para quantificar nitrato em ambos os ramos da célula H (alíquotas de 500 μL ânodo e cátodo) após os experimentos cronoamperométricos em -0,6 V vs. ERH aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- .

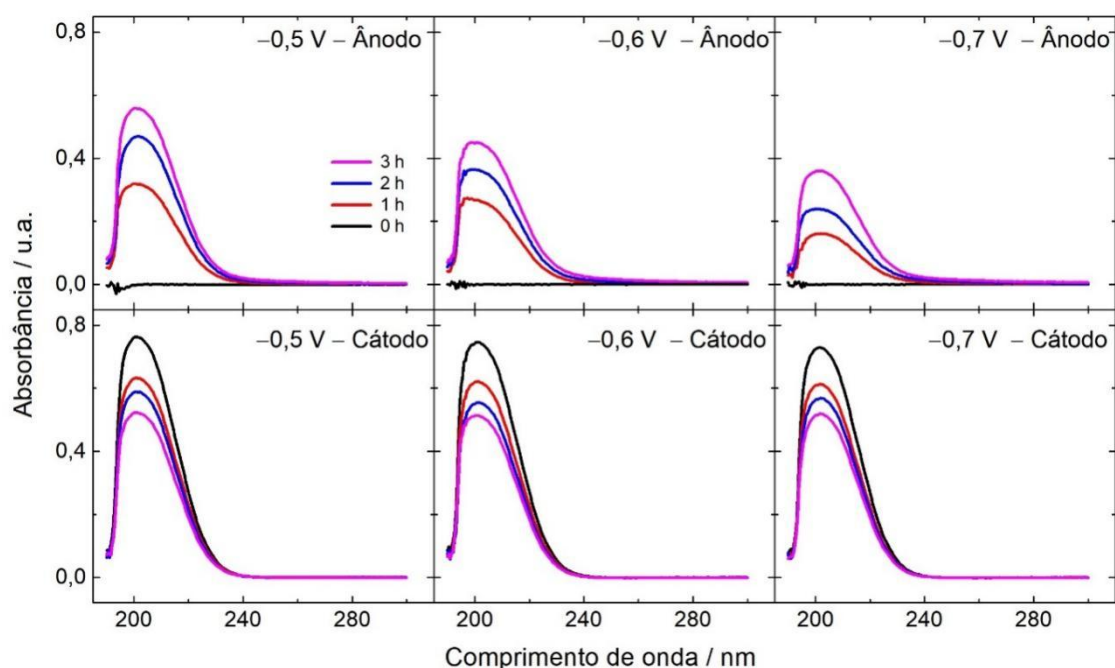


Figura 44. Curvas no UV usadas para quantificar NO_3^- após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquotas: ânodo, 60 μL ; cátodo 20 μL).

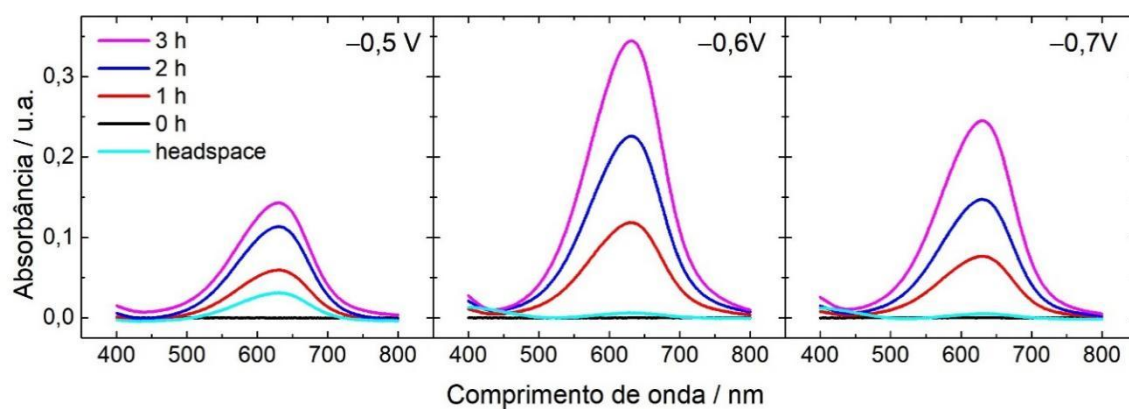


Figura 45. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 20 μL)

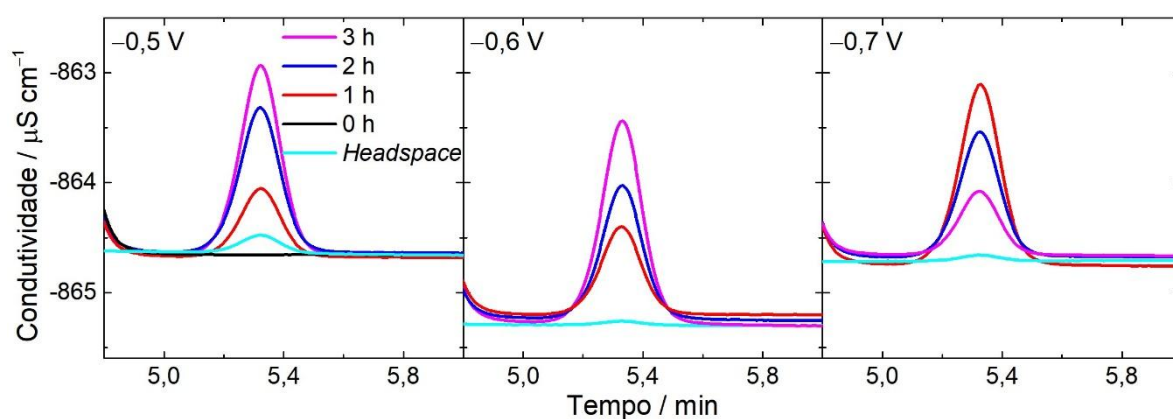


Figura 46. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em diferentes potenciais aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de 100 μL)

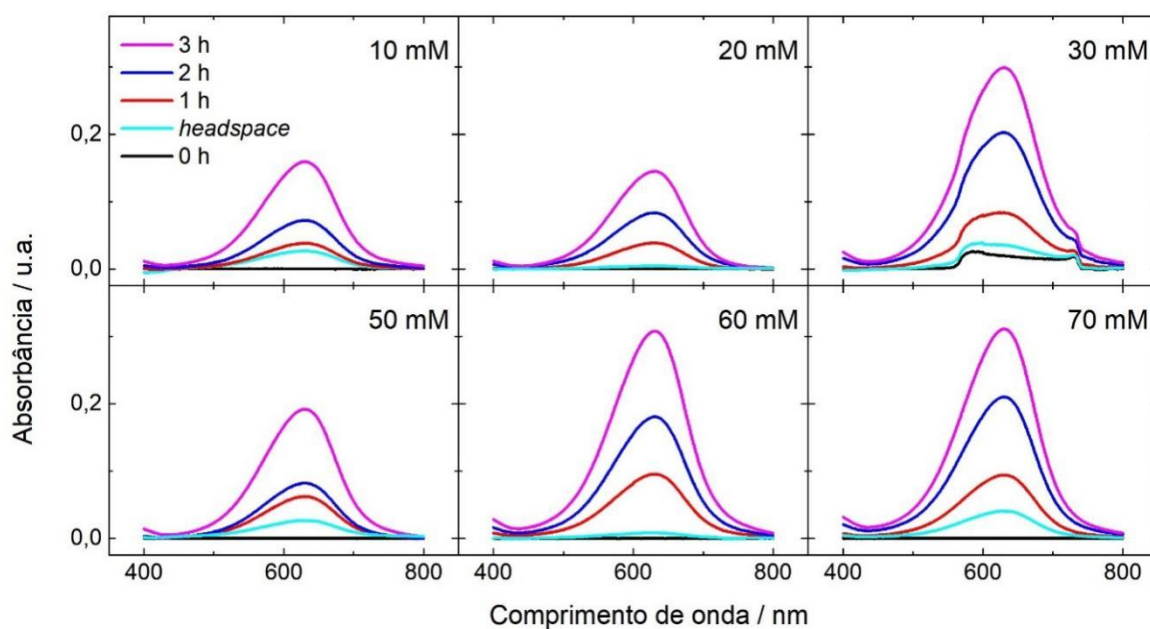


Figura 47. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V}$ vs. ERH aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- (alíquota de 20 μL).

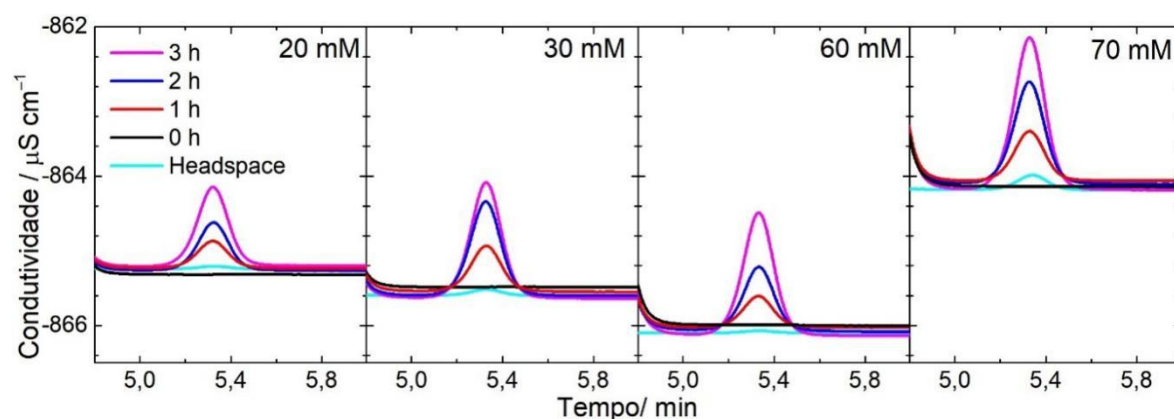


Figura 48. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ aplicado a $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em diferentes concentrações de NO_3^- (alíquota de $100 \mu\text{L}$).

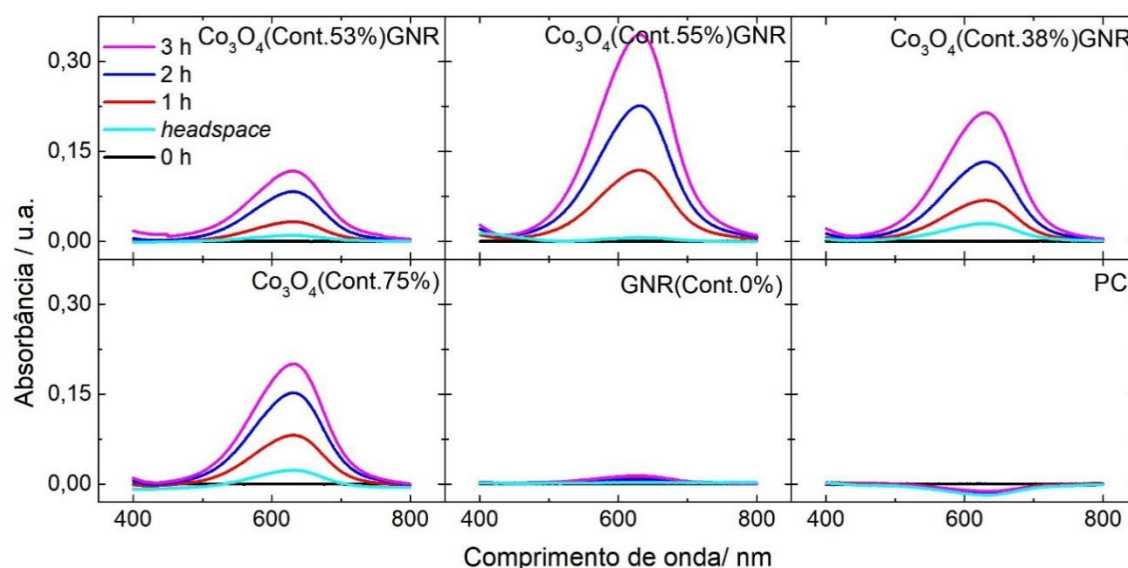


Figura 49. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ aplicado a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- (alíquota de $20 \mu\text{L}$).

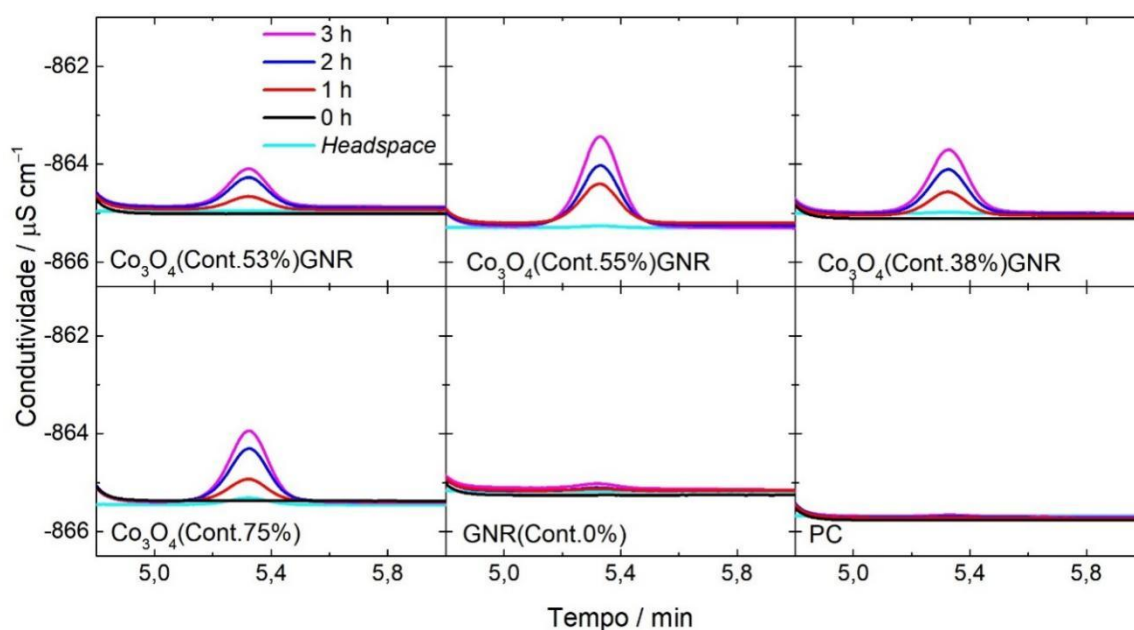


Figura 50. Curvas no CI usadas para quantificar NH_4^+ após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ aplicado a diferentes catalisadores em 40 mM de NO_3^- (alíquota de $100 \mu\text{L}$).

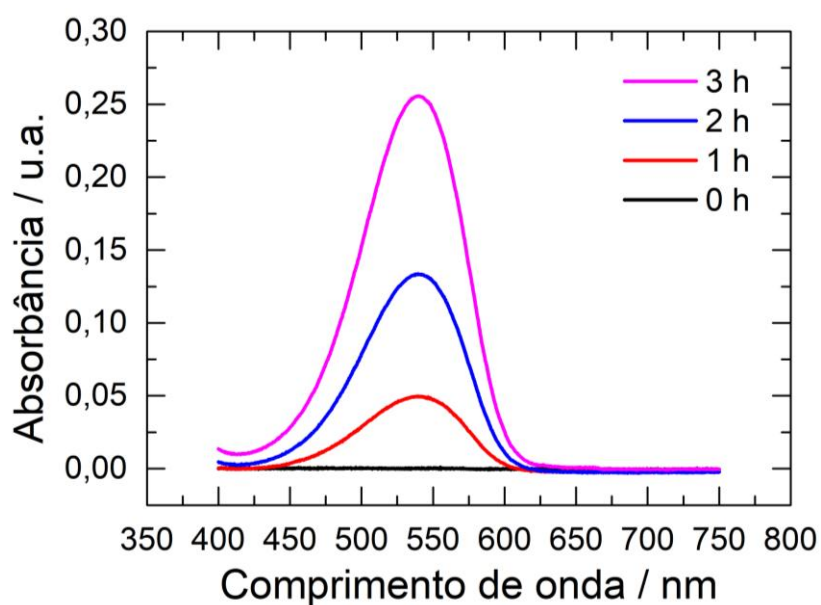


Figura 51. Curvas no UV-visível usadas para quantificar NO_2^- após os experimentos cronoamperométricos em $-0,6 \text{ V vs. ERH}$ aplicado ao catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em 40 mM de NO_3^- (alíquota de $100 \mu\text{L}$) usando a Célula H com membrana de Nafion 117.

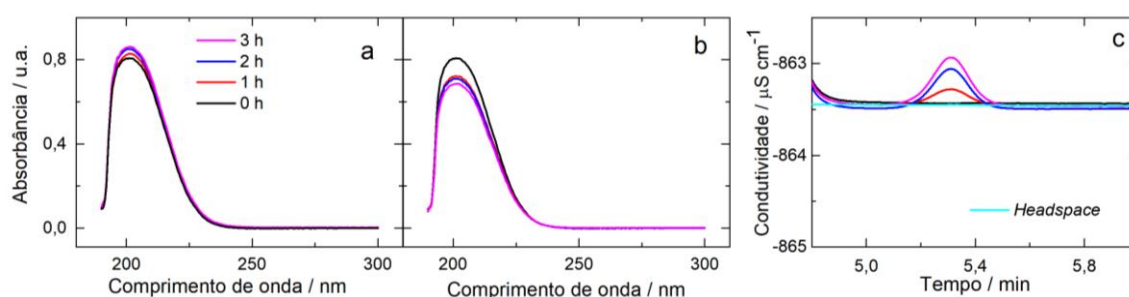


Figura 52. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de 20 μL), (b) catódico (alíquota de 20 μL) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de 100 μL) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6$ V vs. ERH no catalisador de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$.

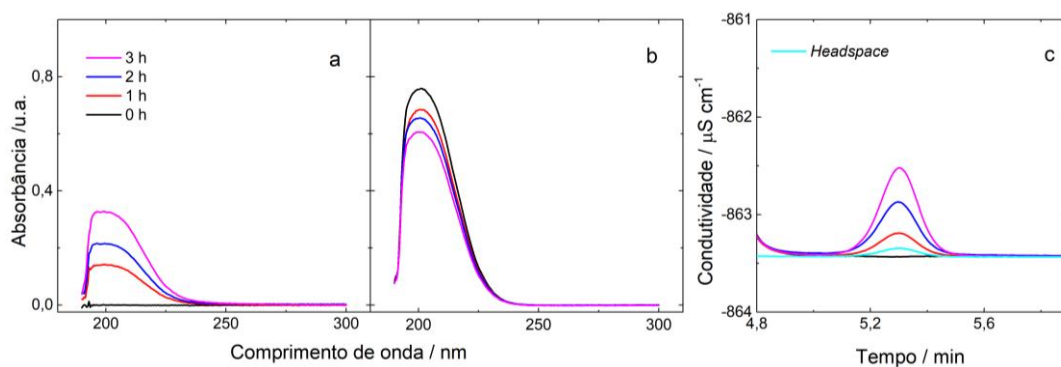


Figura 53. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de 20 μL), (b) catódico (alíquota de 20 μL) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de 100 μL) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6$ V vs. ERH no catalisador de PC modificado com $19 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$.

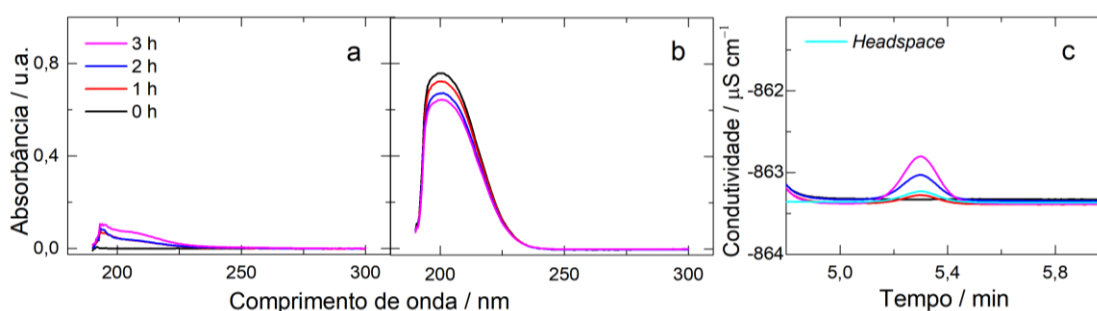


Figura 54. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de 20 μL), (b) catódico (alíquota de 20 μL) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de 100 μL) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6$ V vs. ERH no catalisador de PC modificado com $56 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$.

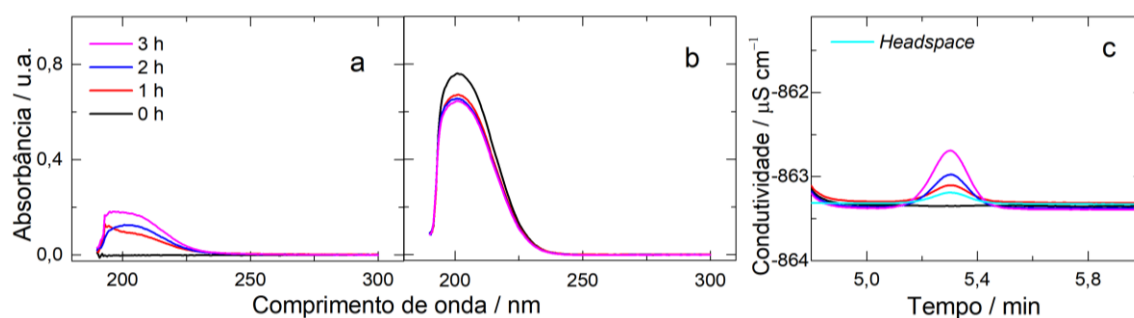


Figura 55. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de 20 μL), (b) catódico (alíquota de 20 μL) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de 100 μL) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6$ V vs. ERH no catalisador de PC modificado com $75 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$.

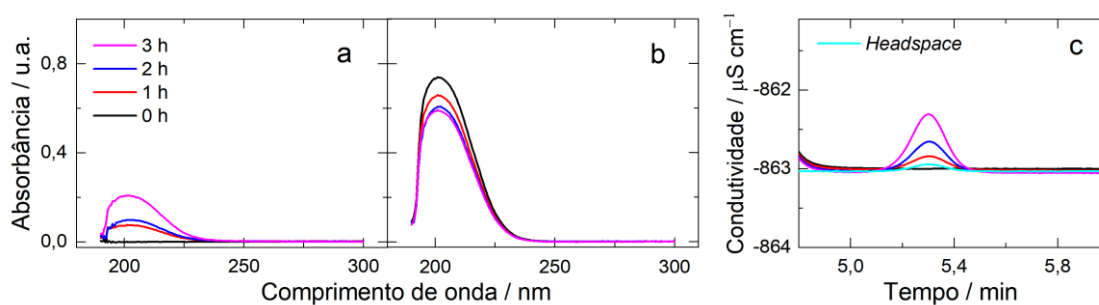


Figura 56. Espectros de UV usados para quantificar NO_3^- nos ramos: (a) anódico (alíquota de 20 μL), (b) catódico (alíquota de 20 μL) da célula H e (c) curvas de CI usadas para quantificar NH_4^+ (alíquota de 100 μL) no ramo catódico, durante os experimentos CA conduzidos a $-0,6$ V vs. ERH no catalisador de PC modificado com $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$.

APÊNDICE C – DADOS EXTRAIDOS DOS GRÁFICOS DE NYQUIST E MEDIDAS DE PH

Tabela 12. Valores de R_s e R_{tc} obtidos para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ empregando K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar na presença de 40 mM de NaNO_3 na célula H e da célula H com membrana de Nafion 117 Os valores de R_s e R_{tc} foram obtidos com base nos resultados do EIS (Figura 38c – Figura 60c). Os pH das soluções são relatados antes e após os experimentos de CA.

Carregamento / $\mu\text{g cm}^{-2}$	R_s / Ω	$R_{tc} / \text{k}\Omega$	pH da solução antes da CA	pH da solução após a CA
37,5 (Célula H com membrana de Nafion117)	6,9	1,2	8,38	12,97
19	9,1	2,6	7,24	12,51
56	12,1	5,1	7,83	11,59
75	10,6	2,9	6,85	11,73
150	10,5	2,3	8,80	13,39

**APÊNDICE D – RESPOSTAS OBTIDAS PARA OS DIFERENTES
CARREGAMENTOS DO $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ NO PC**

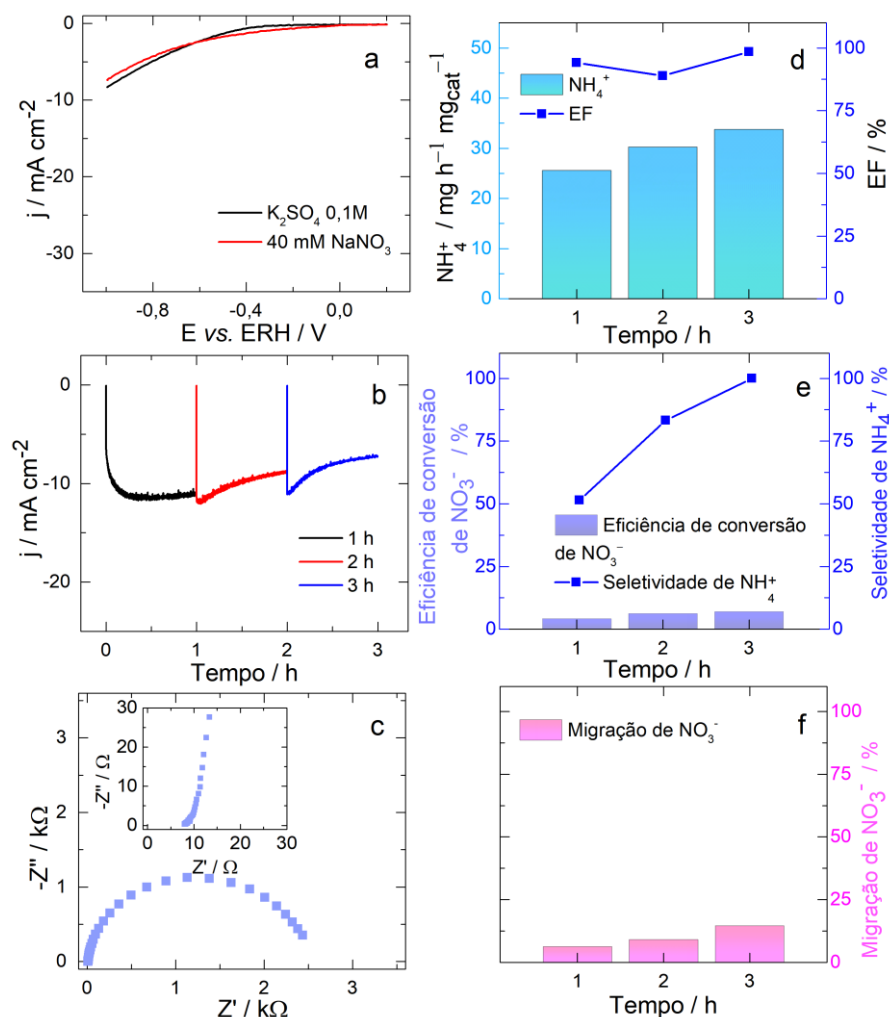


Figura 57. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em carregamento de $19 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a -1,0 V); (b) resultados de CA (-0,6V), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- .

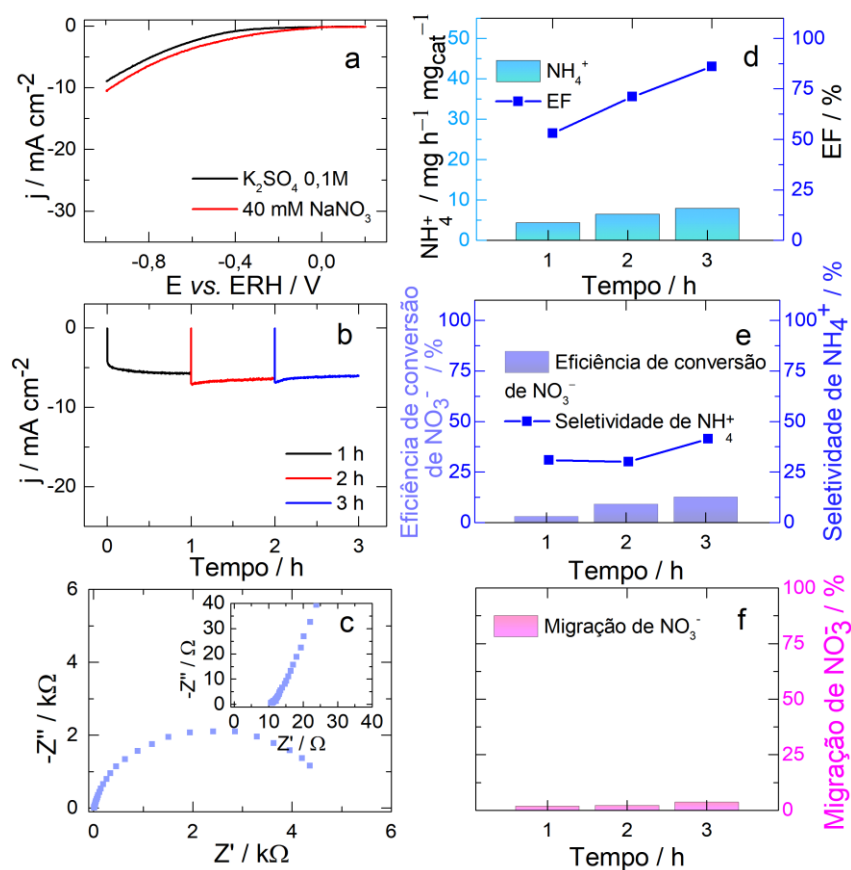


Figura 58. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com Co_3O_4 (Cont.55%)GNR em carregamento de $56 \mu g cm^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 mV s^{-1}$ (0,2 a $-1,0 V$); (b) resultados de CA ($-0,6V$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- .

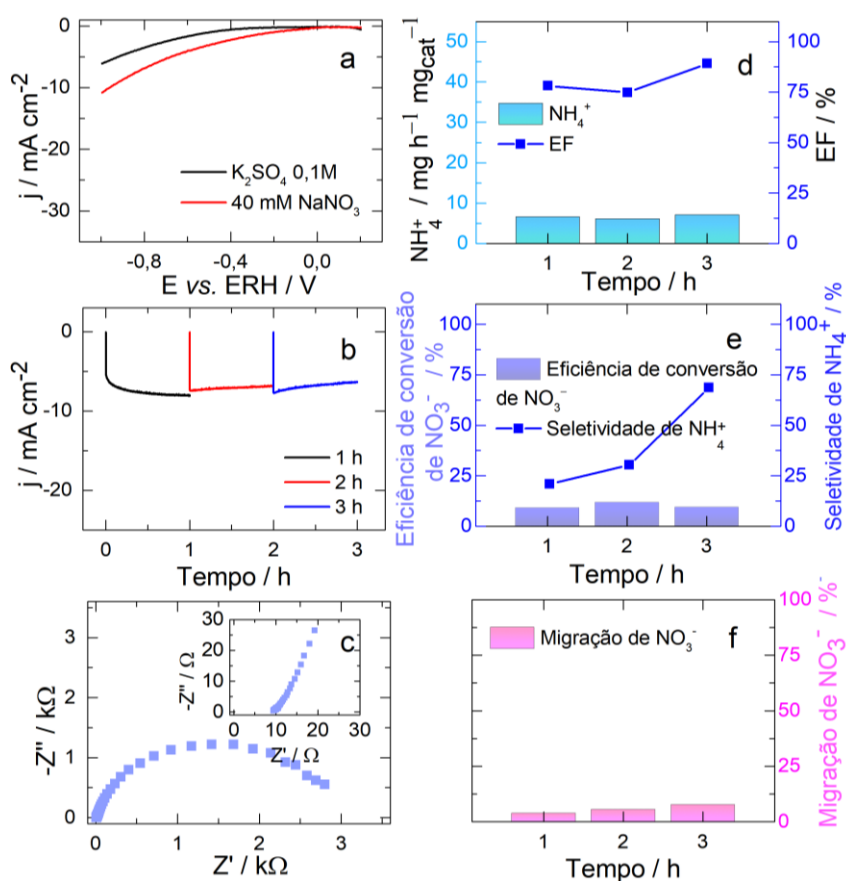


Figura 59. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com $\text{Co}_3\text{O}_4(55\%)\text{GNR}$ em carregamento de $75 \mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6\text{V}$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH_4^+ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO_3^- e seletividade de NH_4^+ e (f) migração de NO_3^- .

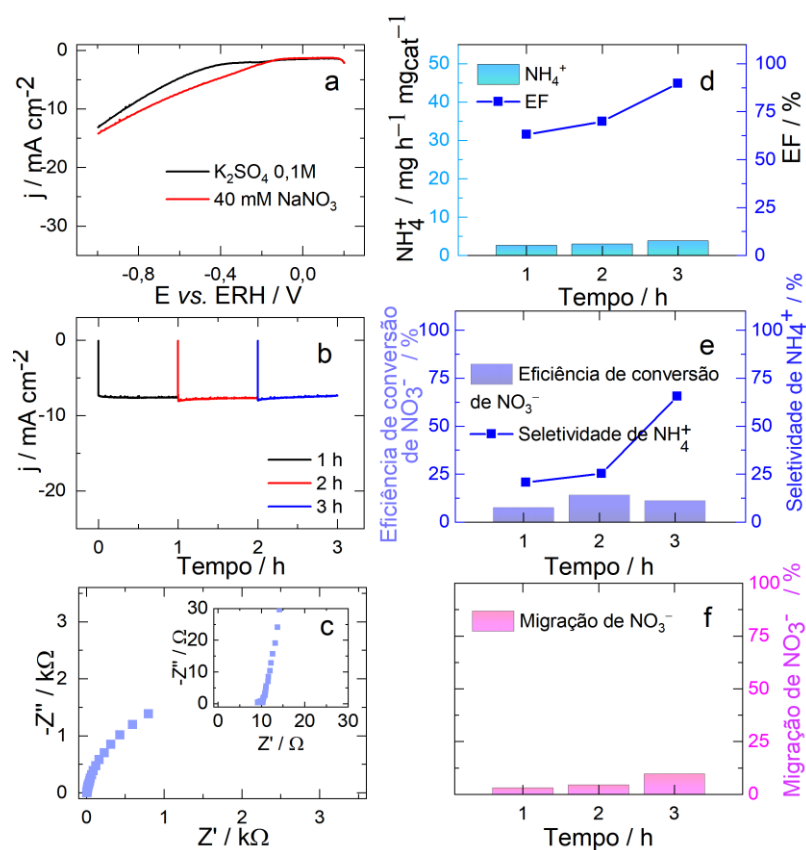


Figura 60. Respostas obtidas para o eletrodo de PC modificado com Co₃O₄(Cont.55%)GNR em carregamento de 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$ com nitrato adicionado no ramo catódico da célula H: (a) LSV registrada em $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (0,2 a $-1,0 \text{ V}$); (b) resultados de CA ($-0,6V$), o experimento foi interrompido a cada hora para a retirada de alíquotas da solução; (c) resultado de EIE (gráfico de Nyquist); (d) taxa de rendimento de NH₄⁺ e valores de EF obtidos após três horas de experimentos de CA; (e) eficiência de conversão de NO₃⁻ e seletividade de NH₄⁺ e (f) migração de NO₃⁻.

APÊNDICE E – VOLTAMETRIAS CICLICAS USADAS PARA OBTEN VALORES DE ECSA

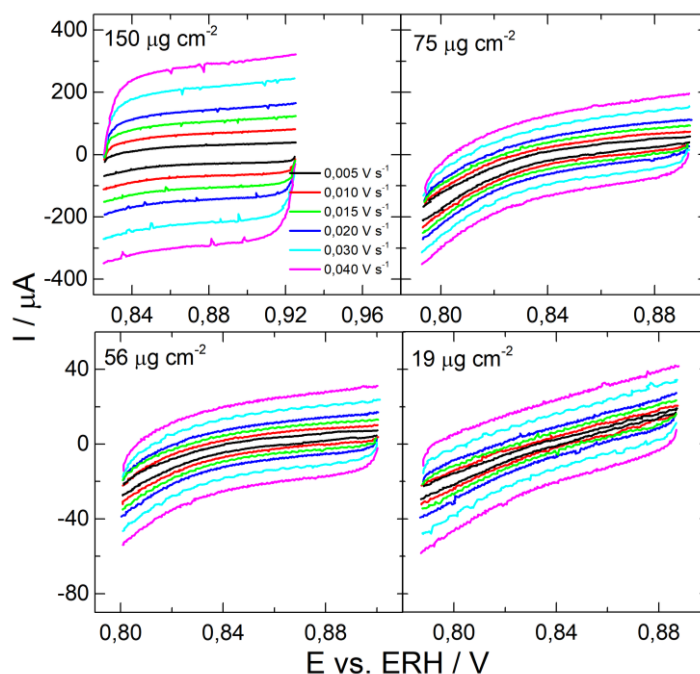


Figura 61. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos (19, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$) de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE I).

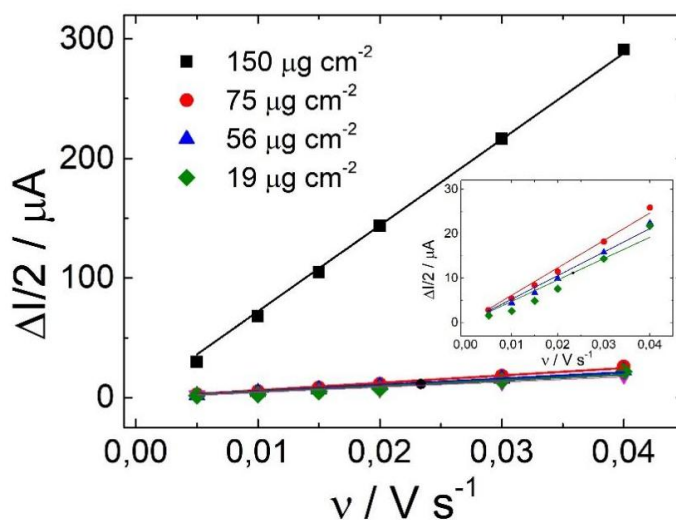


Figura 62. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos (19, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$) de

$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com 40 mM de NO_3^- na célula H; a inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado.

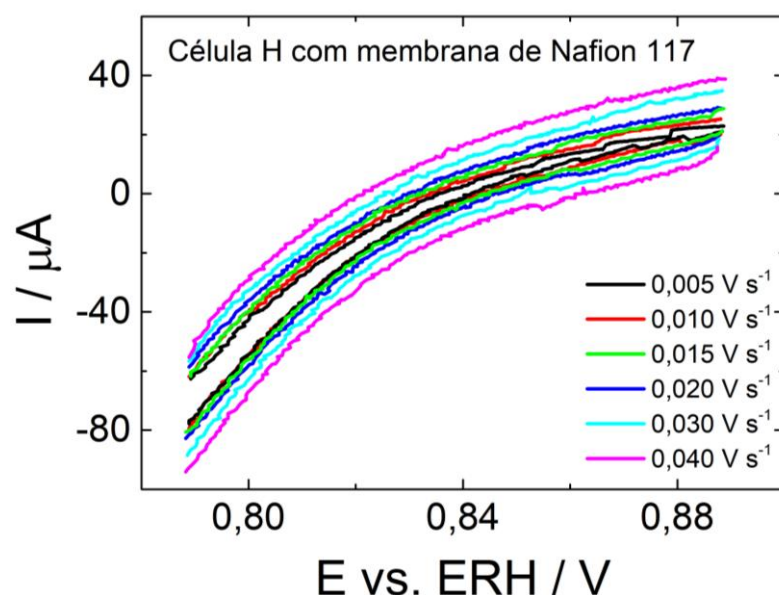


Figura 63. Voltamogramas cíclicos obtidos em uma região de potencial não faradaica para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H com membrana de Nafion 117. O procedimento se iniciou no potencial mais elevado da janela. Os valores de PCA estão apresentados na Tabela 15 (APÊNCICE I).

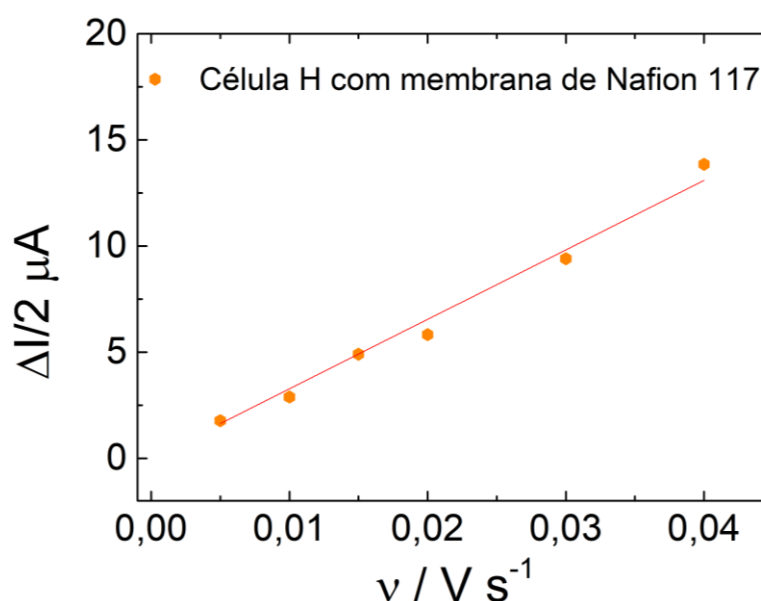


Figura 64. Gráfico da diferença entre as correntes catódicas e anódicas divididas por 2, obtidas em uma janela de potencial de 100 mV com PCA centralizado, versus velocidade de varredura para o eletrodo de PC modificado com $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, em 40 mM de NO_3^- na célula H com membrana de Nafion 117; a inclinação dessas curvas resulta na C_{dc} para esse eletrodo modificado.

Tabela 13. Valores de C_{dc} obtidos da Equação 9 correspondente as VCs Figura 62 e Figura 64 e valores de ECSA para o eletrodo de PC modificado com diferentes carregamentos (19, 56, 75 e 150 $\mu\text{g cm}^{-2}$) de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ em K_2SO_4 0,1 M saturado com Ar, com 40 mM de NO_3^- na célula H; e na célula H com membrana de Nafion 117 para o carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Carregamento / $\mu\text{g cm}^{-2}$	C_{dc} / mF	ECSA / cm^2
19	0,48	12,0
56	0,53	13,2
75	0,62	15,4
150	7,2	177,7
37,5 – Célula H com membrana de Nafion117	0,33	8,2

APÊNDICE F – ESPCETROS *IN SITU* PARA COMPOR O MECANISMO DE REDUÇÃO DE NITRATO

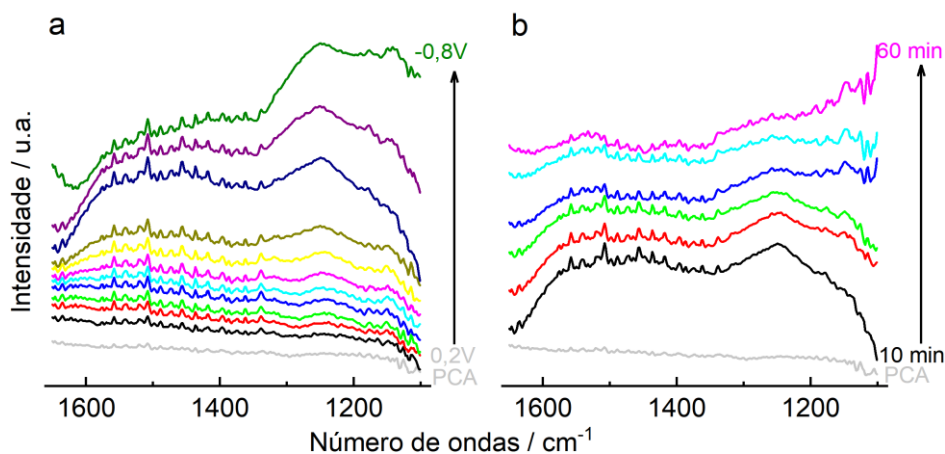


Figura 65. Espectros de FTIR *in situ* para o eletrodo de CV modificado com 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ (como ET) em 0,1 M de K_2SO_4 : (a) em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, 0,2 a $-0,8$ V vs. ERH) e espectro PCA; (b) em diferentes tempos (após 10 min de cronoamperometria em $-0,6$ V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro do PCA.

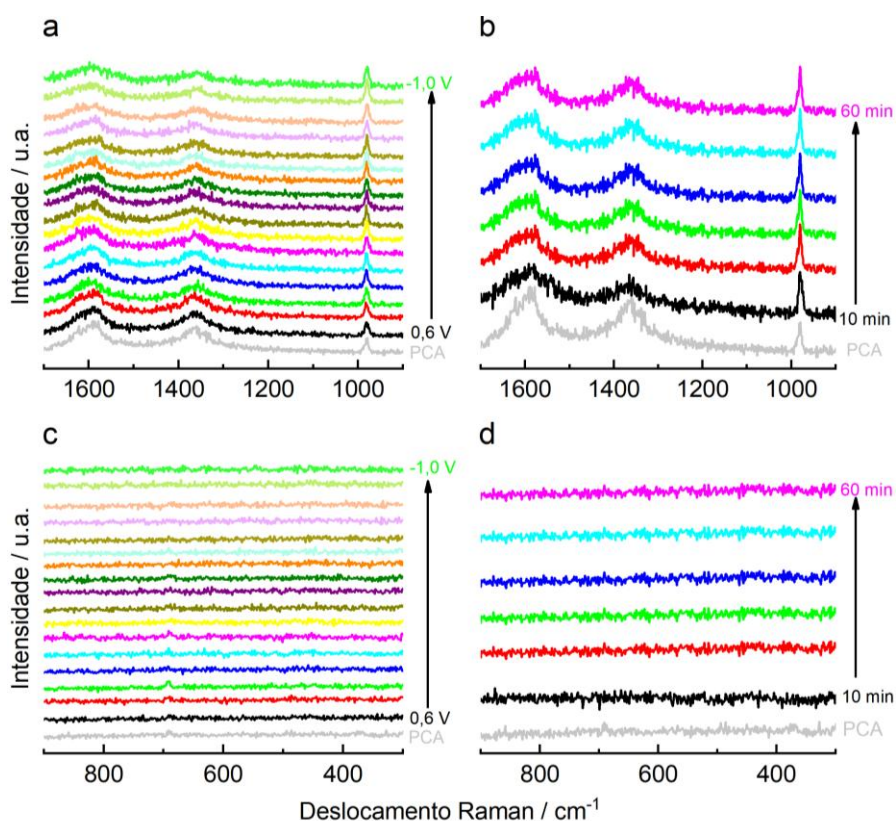


Figura 66. Espectro de Raman *in situ* para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ suportado em carbono em carregamento de 37,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$ (como ET) em 0,1M de K_2SO_4 : (a e c) em diferentes

potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de 0,6 a $-1,0$ V vs. ERH) e espectro de PCA; (b e d) em diferentes tempos (após 10 min de CA em $-0,6$ V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA.

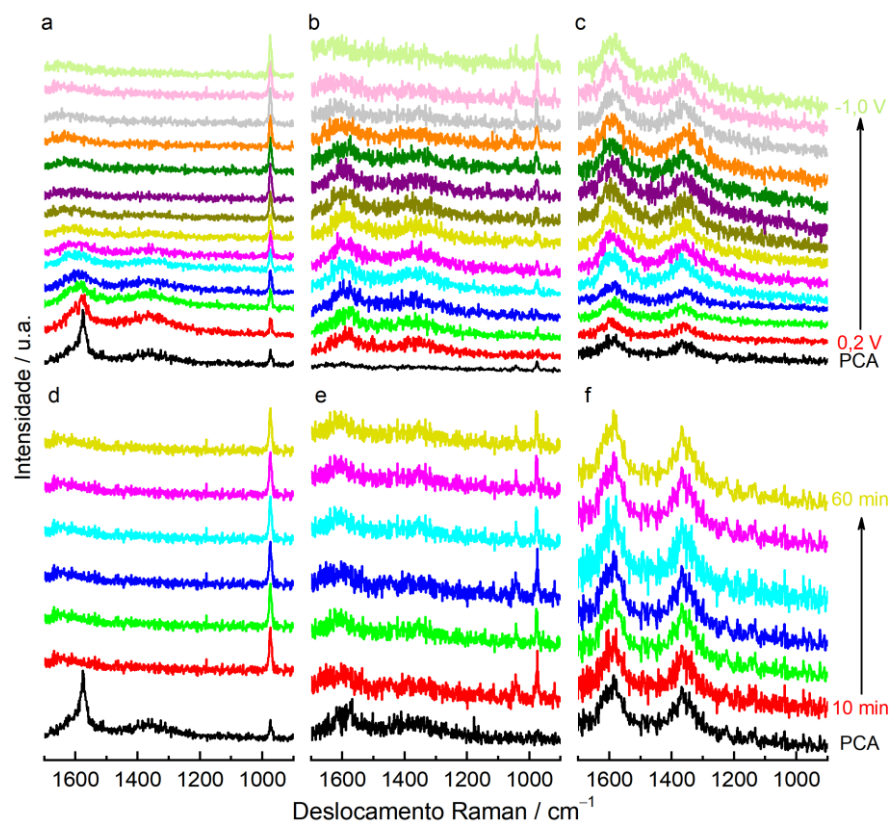


Figura 67. Espectros de Raman in situ em diferentes potenciais cronoamperométricos (diferença de 100 mV para cada espectro, de 0,6 a $-1,0$ V vs. ERH) e espectro de PCA para os catalisadores suportados em carbono em carregamento de $37,5 \mu\text{g cm}^{-2}$, como ET: Co_3O_4 (Cont.75%) em (a) 0,1M de K_2SO_4 , (b) 0,1 M $\text{K}_2\text{SO}_4 + 40 \text{ mM}$ de NaNO_3 e (c) GNR(Cont.0%); espectros em diferentes tempos (após 10 min de CA em $-0,6$ V vs. ERH para aquisição de cada espectro) e espectro de PCA para: Co_3O_4 (Cont.75%) em (d) 0,1M de K_2SO_4 , (e) 0,1 M $\text{K}_2\text{SO}_4 + 40 \text{ mM}$ de NaNO_3 e (f) GNR(Cont.0%) 0,1 M $\text{K}_2\text{SO}_4 + 40 \text{ mM}$ NaNO_3 .

**APÊNDICE G – REPRESENTAÇÃO DO CATALISADOR
 $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ APÓS A OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA**

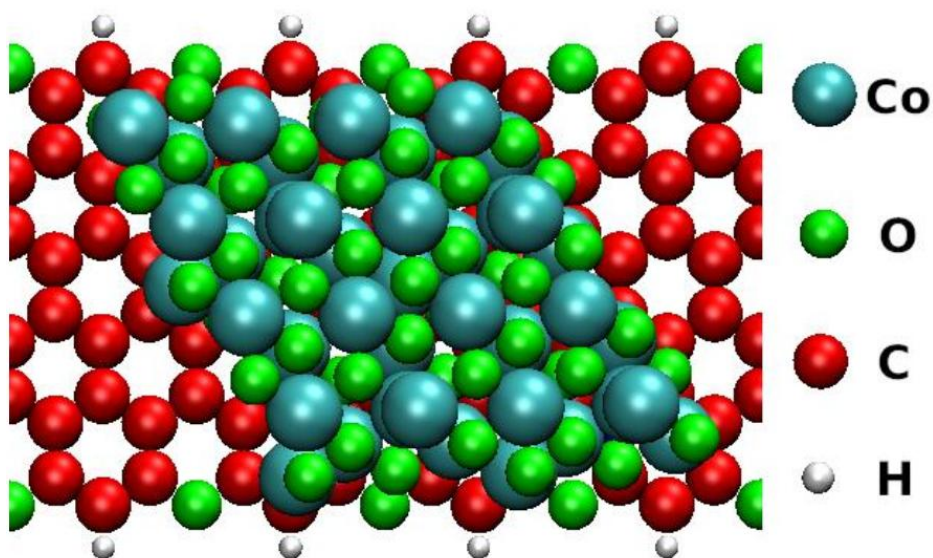


Figura 68. Representação do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4(111)(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$ após a otimização completa da geometria.

APÊNDICE H – TAXAS MÉDIAS DE RENDIMENTO DE NH_4^+

Tabela 14. Taxas médias de rendimento de NH_4^+ após três horas de CA Quantificação obtida a partir de resultados de UV-visível e CI (APÊNDICE B).

Potencial (V vs. ERH)	$\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{mmol h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$
-0.5	82,49	1,48	39,58	2,20
-0.6	87,79	1,58	42,11	2,34
-0.7	75,35	1,35	36,15	2,01
NO_3^- concentração (mM)	$\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{mmol h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$
10	32,25	0,58	15,46	0,86
20	32,52	0,58	15,59	0,87
30	72,30	1,30	34,68	1,93
40	87,79	1,58	42,11	2,34
50	42,34	0,76	20,30	1,129
60	73,05	1,31	35,03	1,95
70	76,87	1,38	36,87	2,05
100	28,23	0,51	13,55	0,75
Catalisadores	$\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{mg h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{mmol h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont. 53\%})\text{GNR}$	41,55	0,75	19,94	1,11
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.55\%})\text{GNR}$	87,79	1,58	42,11	2,34
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.38\%})\text{GNR}$	52,13	0,94	25,00	1,39
$\text{Co}_3\text{O}_4(\text{Cont.75\%})$	56,72	1,02	27,21	1,51
$\text{GNR}(\text{Cont.0\%})$	4,44	0,08	2,13	0,12

APÊNDICE I – VALORES DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Tabela 15. Valores de PCA medidos nos experimentos de voltametrias cíclicas obtidos em uma região de potencial não faradaica usados nas Figura 20, Figura 22, Figura 61e Figura 63.

NO₃⁻ concentração (mM)	PCA / V
10	0,842
20	0,843
30	0,831
40	0,838
50	0,836
60	0,822
70	0,828
100	0,844
Catalisadores	PCA / V
Co₃O₄(Cont.53%)GNR	0,837
Co₃O₄(Cont.55%)GNR	0,838
Co₃O₄(Cont.38%)GNR	0,826
Co₃O₄(Cont.75%)	0,909
GNR(Cont.0%)	0,789
PC	0,822
Células eletroquímicas	PCA / V
Célula H com 40 mM de nitrato em ambos os ramos (catódico e anódico)	0,840
Célula H com 40 mM de nitrato no ramo catódico	0,838
Célula H com membrana de Nafion 117	0,840
Diferentes carregamentos	PCA / V
19	0,839
37,5	0,838
56	0,852
75	0,845
150	0,877

**APÊNDICE J – VALORES DE VARIAÇÕES NA ENERGIA DO PONTO
ZERO E O TERMO ENTRÓPICO**

Tabela 16. Correção de Energia de Ponto Zero e Contribuições entrópicas para as energias Livres.

Co₃O₄(Cont.55%)GNR						
	ΔE	TS	T ΔS	ZPE	ΔZPE	ΔZPE–TΔS
Superfície		0,45	0,00	0,36	0,00	0,00
*NO₃ + H⁺	-0,53	0,20	-0,25	0,46	0,10	0,35
*NO₂ + H₂O_(l)	-2,03	0,67	0,27	0,30	-0,29	-0,56
*NO + 2H₂O_(l)	-2,93	0,67	0,27	0,26	-0,12	-0,39
*NHO	-3,12	0,00	-0,20	0,23	0,03	0,23
*NH₂O	-3,84	0,00	-0,20	0,25	-0,12	0,09
*NH₂OH	-4,57	0,00	-0,20	0,25	-0,14	0,07
*NH₂ + H₂O_(l)	-5,39	0,67	0,47	0,40	0,02	-0,46
NH₃	-6,38	0,34	0,14	0,10	-0,25	-0,39
Co₃O₄(Cont.75%)						
	ΔE	TS	T ΔS	ZPE	ΔZPE	ΔZPE–TΔS
Superfície		0,45	0,00	0,36	0,00	0,00
*NO₃ + H⁺	-0,47	0,20	-0,25	0,46	0,10	0,35
*NO₂ + H₂O_(l)	-0,94	0,67	0,27	0,30	-0,29	-0,56
*NO + 2H₂O_(l)	-2,72	0,67	0,27	0,26	-0,12	-0,39
*NHO	-2,68	0,00	-0,20	0,23	0,03	0,23
*NH₂O	-3,04	0,00	-0,20	0,25	-0,12	0,09
*NH₂OH	-3,83	0,00	-0,20	0,25	-0,14	0,07
*NH₂ + H₂O_(l)	-5,48	0,67	0,47	0,40	0,02	-0,46
NH₃	-5,99	0,34	0,14	0,10	-0,25	-0,39

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Journal of Electroanalytical Chemistry 856 (2020) 113384



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem



The effective role of ascorbic acid in the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ preconcentrated on TiO₂ nanotubes modified by ZIF-8



J.C. Cardoso ^{a,*}, S. Stulp ^b, M.K.R. de Souza ^a, F.F. Hudari ^c, J.R. Gubiani ^d, R.C.G. Frem ^c, M.V.B. Zanoni ^c

^a Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Müller, 1555, CP 549, CEP 79074-460 Campo Grande, MS, Brazil

^b Universidade do Vale do Taquari (Univates), Center of Sciences and Engineering, Lajeado

^c São Paulo State University (UNESP), Institute of Chemistry, Araraquara, Brazil

^d Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2019

Received in revised form 12 August 2019

Accepted 15 August 2019

Available online 17 August 2019

Keywords:

Photoelectrocatalysis

Photocatalyst

Methanol

Ethanol

Electron donor agent

ABSTRACT

This work is aimed at investigating the effects of ascorbic acid as sacrificial agent in the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to alcohol. The results show that the addition of electron donor agent (0.2 mol L⁻¹ ascorbic acid) to the electrolyte (0.1 mol L⁻¹ sodium sulfate pH 4.5) led to an improvement of 22% and 12% in CO₂/methanol and CO₂/ethanol conversion respectively, after 3 h of photoelectrolysis conducted on TiO₂ nanotubes decorated with ZIF-8 nanoparticles under E_{app} = 0.1 V and UV-Vis irradiation. The photoelectrocatalytic results were compared with photocatalytic, photolytic and electrocatalytic performance. The findings of this work unfold an interesting perspective for the use of sacrificial agent in photoelectrocatalysis and the generation of products of great energetic value from pollutants that cause environmental degradation in systems carried out under constant pressure and low temperature.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Combination of Cu-Pt-Pd nanoparticles supported on graphene nanoribbons decorating the surface of TiO₂ nanotube applied for CO₂ photoelectrochemical reduction

Marciéli Karoline Rodrigues de Souza^a, Eduardo dos Santos Freitas Cardoso^a,
Guilherme V. Fortunato^b, Marcos R.V. Lanza^b, Carlos Eduardo Nazário^a,
Maria Valnice Boldrin Zanoni^c, Gilberto Maia^a, Juliano Carvalho Cardoso^{a,d,*}

^a Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Müller, 1555, CP 549, CEP 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

^b São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos, SP 13566-590, Brazil

^c São Paulo State University (UNESP), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, Brazil

^d Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, SP, 05508000, Brazil

ARTICLE INFO

Editor: Dr. G. Palmisano

Keywords:

Photoelectrocatalysis

Photocatalysis

Added-value products

Methanol

Ethanol

ABSTRACT

The photoelectrocatalysis (PEC) technique was applied in CO₂ reduction using different proportions of Cu, Pd, and Pt supported on graphene nanoribbons (GNR) and deposited on the surfaces of TiO₂ nanotubes. Altogether, nine combinations of TiO₂-NT/GNR-metal were assembled, although only three of them efficiently promoted the generation of methanol and ethanol in high quantities. Comparison with the photocatalysis, photolysis, and electrocatalysis techniques showed the extremely high efficiency of PEC, which enabled production of methanol and ethanol at levels around 19.2-fold and 44.4-fold higher, respectively, than photocatalysis, the second most efficient technique. The presence of metallic nanoparticles in the system facilitated CO₂ reduction due to the trapping of the photogenerated electrons, prolonging their lifetime, lowering the reaction energy barrier for CO₂ reduction, and provided active intermediates. Therefore, the assembly of these materials containing low amounts of metals is highly promising, since it can assist in alleviating environmental problems caused by CO₂ emissions, while at the same time enabling the energetically efficient generation of compounds of commercial value.



Electrochemical conversion of biomass-derived aldehydes into fine chemicals and hydrogen: A review

Jayaraman Theerthagiri¹ · K. Karuppasamy² · Juhyeon Park¹ · Nihila Rahamathulla³ · M. L. Aruna Kumari⁴ · Marciéli K. R. Souza⁵ · Eduardo S. F. Cardoso⁵ · Arun Prasad Murthy³ · Gilberto Maia⁵ · Hyun-Seok Kim² · Myong Yong Choi¹ 

Received: 11 October 2022 / Accepted: 8 November 2022 / Published online: 23 November 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Abstract

The decrease in fossil fuel usage and the projected 28% increase in the global energy demand by 2040 are calling for advanced methods to convert modern biomass into fine chemicals. For instance, biomass-derived aldehydes appear as promising substitutes for the chemical and fuel industries. Here, we review electrochemical upgrading of furfural and 5-hydroxymethylfurfural with a focus on catalysis and selectivity mechanisms. We also present hybrid water electrolysis systems for production of hydrogen and chemicals. We discuss electrochemical oxidation or hydrogenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural using metal oxides, noble metals, transition metal nanoparticles and alloys, and nonoxides. We compare electrochemical processes with combustion, chemical, thermochemical, and biochemical processes for biomass conversion.

Keywords Biomass-derived aldehydes · Furfural · 5-Hydroxymethylfurfural · Electrochemical oxidation · Hydrogenation · Hybrid water electrolyzer · Value-added chemicals · Hydrogen fuel



Contents lists available at ScienceDirect

Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ccr

Review

Structural engineering of metal oxyhydroxide for electrochemical energy conversion and storage

Jayaraman Theerthagiri^{a,1}, K. Karuppasamy^{b,1}, C. Justin Raj^{c,1}, Gilberto Maia^{d,1},
M.L. Aruna Kumari^{e,1}, L. John Kennedy^c, Marcielli K.R. Souza^d, Eduardo S.F. Cardoso^d,
Soorathep Kheawhom^f, Hyun-Seok Kim^{g,*}, Myong Yong Choi^{a,*}

^a Core-Facility Center for Photochemistry & Nanomaterials, Department of Chemistry (BK21 FOUR), Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea

^b Department of Chemical and Petroleum Engineering, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi 127788, United Arab Emirates

^c Department of Physics, School of Advanced Sciences, Vellore Institute of Technology (VIT), Chennai Campus, Chennai 600 127, Tamil Nadu, India

^d Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Muller, 1555, Campo Grande, MS 79074-460, Brazil

^e Department of Chemistry, The Oxford College of Science, Bengaluru, Karnataka 560102, India

^f Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^g Division of Electronics and Electrical Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 04620, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Keywords:

Metal oxyhydroxides
Electrocatalysis
Electrode materials
Energy conversion and storage
Hydrogen Production

ABSTRACT

In electrochemical energy conversion and storage (EECS) technologies, developing highly active electrocatalysts and electrode materials with improved electrochemical and cycling activities has been a crucial study for many decades. The metal oxyhydroxides (MOOHs) are robust materials searching for new nanostructured catalysts/electrodes with enhanced electrochemical performance and desired structural and composite characteristics. Their recent advances in defect engineering are very inspiring. Herein, we discuss the advantages and present the accomplishments of various MOOHs (M = mono-, bi-, and mixed-metal) in EECS systems, including supercapacitors, alkali metal ion batteries, and hydrogen and oxygen evolutions via water electrolysis. We thoroughly discussed the design and synthetic strategies of MOOH with the control of distinct promises for EECS. Additionally, we highlighted useful accessibilities to unravel practical and scientific interpretations in targeting MOOH products for EECS. Finally, we concisely proposed the existing difficulties and directions for future consideration.



Review Article

Recent progress on graphene nanoribbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction

Yogesh Kumar¹, Srinu Akula¹, Marcielli K. R. Souza², Gilberto Maia² and Kaido Tammeveski¹

Abstract

Graphene nanoribbons (GNRs) have emerged as promising candidates for catalysing the oxygen reduction reaction (ORR) due to their unique structural and electronic properties. This review presents a comprehensive overview of recent advances in utilising GNRs as catalysts or support materials for ORR application and discusses the underlying active sites, synthesis strategies, and optimisation approaches. The synergistic effects between GNRs and dopants, heteroatom substitutions and hybridisation with other materials have also been included. Moreover, experimental studies have elucidated the intricate interplay between GNR structure and the ORR kinetics, providing valuable catalyst design and optimisation insights. This review highlights the potential of GNR-based catalysts for ORR electrocatalysis and underscores the ongoing efforts to overcome existing limitations to realise their applicability in future electrochemical energy conversion technologies.

Addresses

¹ Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14a, Tartu 50411, Estonia

² Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Müller 1555, Campo Grande, MS 79074-460, Brazil

Corresponding author: Tammeveski, Kaido (kaido.tammeveski@ut.ee)

Current Opinion in Electrochemistry 2024, 47:101554

This review comes from a themed issue on **Electrocatalysis (2024)**

Edited by **Pawel J. Kulesza** and **Iwona Rutkowska**

For complete overview about the section, refer **Electrocatalysis (2024)**

Available online 10 June 2024

<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101554>

2451-9103/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Keywords

Oxygen reduction reaction, Hydrogen peroxide, Graphene nanoribbons, Heteroatom-doped GNR, Transition metal-doped GNR, Graphene nanoribbon-supported platinum, Electrocatalysis.

Introduction

In pursuing cleaner and more efficient electrochemical energy conversion technologies, electrocatalysis has become a focus for researchers seeking alternatives to conventional energy conversion and storage systems.

The oxygen reduction reaction (ORR) is important among the critical electrochemical processes, serving as a linchpin in devices such as polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and metal-air batteries [1,2]. However, the sluggish kinetics of the ORR necessitates the development of electrocatalysts capable of accelerating the four-electron reduction pathway.

In this context, graphene nanoribbons (GNRs) have emerged as promising candidates, drawing attention to their unique structure and electronic properties [3]. As 1-dimensional derivatives of graphene, GNRs exhibit distinctive features, such as well-defined edges and tuneable widths, offering opportunities for tailored catalytic applications [4]. The synthesis of GNRs has evolved to provide precise control over their dimensions and edge structures, thereby influencing their electrocatalytic behaviour. Understanding the fundamental electrochemical mechanisms of GNR-based catalysts involves exploring the role of edge sites, defects, heteroatom and transition metal doping, and attachment of other materials [5–11*]. Currently, efforts to enhance the ORR performance focus on structural engineering, surface functionalisation, and hybridisation with other materials, emphasising the creation of synergistic effects for improved electrocatalytic efficiency and stability.

This review aims to comprehensively survey the recent advances in utilising GNRs as electrocatalysts for the ORR, shedding light on their synthesis methods, electrochemical mechanisms, and strategies for enhancing their performance. The review is based on the papers published in the last five years. Also, this review delves into the theoretical underpinnings, using computational modelling to elucidate the details of the ORR mechanism on GNRs. A general understanding of the structure–activity relationships governing GNR-based electrocatalysts emerges by combining experimental insights with theoretical predictions.

Synthesis of graphene nanoribbons

GNRs can be synthesised using two primary approaches: (i) top-down and (ii) bottom-up methods [12]. Top-down methods typically involve techniques such as unzipping carbon nanotubes (CNTs) [13], slicing graphene [14], and cracking graphite [15]. Among

REVIEW

Electrochemical strategies for urea synthesis *via* C–N coupling of integrated carbon oxide–nitrogenous molecule reduction

Cite this: DOI: 10.1039/d4ta02891k

Jayaraman Theerthagiri,^{†a} K. Karuppasamy,^{†bc} Gilberto Maia,^{†d} M. L. Aruna Kumari,^{†e} Ahreum Min,^{†a} Cheol Joo Moon,^{†a} Marciélli K. R. Souza,^d Neshanth Vadivel,^f Arun Prasad Murthy,^{†f} Soorathep Kheawhom,^{†g} Akram Alfantazi^{bc} and Myong Yong Choi^{†a}

The electrochemical coupling of C and N has sparked considerable research attention, heralded as a capable method to curb carbon and nitrogen emissions while concurrently storing surplus renewable electricity in valuable chemical compounds such as urea, amides, and amines. Electrocatalytic urea synthesis *via* a C–N coupling reaction (CNCR) comprises the electroreduction of CO₂ alongside the coreduction of various inorganic nitrogen sources (NO₃[−], NO₂[−], N₂, and NO). However, the main hurdles for this electrochemical C–N coupling are the inert nature of the involved molecules and the prevalence of competing side reactions. This review comprehensively examines recent advancements in electrocatalytic C–N coupling, emphasizing the various mechanistic pathways involved in urea production, including the CO₂ reduction and NO₃ reduction reaction. Additionally, electrochemical key performance parameters and future advancement directions for electrocatalytic urea production are discussed. The electrochemical CNCR accomplishes effective resource use and delivers direction and reference for molecular coupling reactions. The insights gleaned from these observations may illuminate the development of effective catalysts in forthcoming research and expand the potential applications in green urea production.

Received 26th April 2024
Accepted 1st July 2024

DOI: 10.1039/d4ta02891k
rsc.li/materials-a

Este trabalho:

Effective Nitrate Electroconversion to Ammonia Using an Entangled Co_3O_4 /Graphene Nanoribbon Catalyst

Marcielli K. R. Souza, Eduardo S. F. Cardoso, Leandro M. C. Pinto, Isabela S. C. Crivelli, Clauber D. Rodrigues, Robson S. Souto, Ary T. Rezende-Filho, Marcos R. V. Lanza, and Gilberto Maia*

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2025, 17, 1295–1310

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: There has been huge interest among chemical scientists in the electrochemical reduction of nitrate (NO_3^-) to ammonia (NH_4^+) due to the useful application of NH_4^+ in nitrogen fertilizers and fuel. To conduct such a complex reduction reaction, which involves eight electrons and eight protons, one needs to develop high-performance (and stable) electrocatalysts that favor the formation of reaction intermediates that are selective toward ammonia production. In the present study, we developed and applied Co_3O_4 /graphene nanoribbon (GNR) electrocatalysts with excellent properties for the effective reduction of NO_3^- to NH_4^+ , where NH_4^+ yield rate of $42.11 \text{ mg h}^{-1} \text{ mg}_{\text{cat}}^{-1}$, FE of 98.7%, NO_3^- conversion efficiency of 14.71%, and NH_4^+ selectivity of 100% were obtained, with the application of only $37.5 \mu\text{g cm}^{-2}$ of the catalysts (for the best catalyst— Co_3O_4 (Cwt %55)GNR, only $20.6 \mu\text{g cm}^{-2}$ of Co was applied), confirmed by loadings ranging from 19 – $150 \mu\text{g cm}^{-2}$. The highly satisfactory results obtained from the application of the proposed catalysts were favored by high average values of electrochemically active surface area (ECSA) and low R_d values, along with the presence of several planes in Co_3O_4 entangled with GNR and the occurrence of a kind of “ $(\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{12})_{1.333}$ complex” structure on the catalyst surface, in addition to the effective migration of NO_3^- from the cell cathodic branch to the anodic branch, which was confirmed by the experiment conducted using a H-cell separated by a Nafion 117 membrane. The in situ FTIR and Raman spectroscopy results helped identify the adsorbed intermediates, namely, NO_3^- , NO_2^- , NO, and NH_2OH , and the final product NH_4^+ , which are compatible with the proposed NO_3^- electroreduction mechanism. The Density Functional Theory (DFT) calculations helped confirm that the Co_3O_4 (Cwt %55)GNR catalyst exhibited a better performance in terms of nitrate electroreduction in comparison with Co_3O_4 (Cwt %75), considering the intermediates identified by the in situ FTIR and Raman spectroscopy results and the rate-determining step (RDS) observed for the transition of $^*\text{NO}$ to $^*\text{NHO}$ (0.43 eV).

KEYWORDS: Ammonia, nitrate electroreduction, graphene nanoribbon, Co_3O_4 , entanglement

INTRODUCTION

With the world facing imminent threats of climate change in our present time, the electrochemical conversion of nitrate (NO_3^-) to ammonia (NH_3) has become extremely important to chemical scientists and the society at large, since the product of this conversion process can be used in diverse applications that can contribute to pollution reduction and environmental preservation. Among these applications include the following: (i) NH_3 can be used in nitrogen fertilizers and fuels¹—green liquid and hydrogen-rich energy carrier, which is carbon-free and easily transportable²—and as chemical precursors;¹ (ii) NO_3^- can be electrochemically converted to the nontoxic N_2 gas, which is of great interest to environmental scientists;³ and (iii) NO_3^- electrochemical conversion to NH_3 can be used in place of the Haber–Bosch (H–B) industrial NH_3 synthesis process ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ —synthesis process that requires both high temperature and pressure: 350 – 550 °C, 150 – 350 atm⁴), which involves the consumption of a large amount of energy and high carbon emission.^{5,6} NH_3 production under the H–B process involves the consumption of approximately 2% of global energy and the release of nearly 1.8 tons of CO_2 per

NH_3 ton produced.⁴ The amount of CO_2 released during the preparation of hydrogen gas used in the H–B process is equivalent to nearly 1.5% of global CO_2 released from fossil fuels into the atmosphere.⁷ Due to the lower dissociation energy of the $\text{N}=\text{O}$ bond (only 204 kJ mol^{-1}), theoretically, NO_3^- requires low overpotentials to be reduced to NH_3 .⁸

NO_3^- pollution in the environment is caused by the rampant use of artificial fertilizers, undesirable industrial activities, fossil fuels combustion, and household/human waste accumulated in animals and plants, as well as in surface and underground waters.⁹ The presence of NO_3^- in drinking water poses serious risks to human health; these risks include liver damage, cancer, and blue baby syndrome—linked to nitrite anions (NO_2^- , a product derived from NO_3^- transformation),¹⁰ particularly

Received: October 23, 2024

Revised: December 7, 2024

Accepted: December 16, 2024

Published: December 27, 2024

