

## INVESTIGAÇÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A ELETRORREDUÇÃO DE NITRATO UTILIZANDO ELETRODOS A BASE DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Manuela Santiago Monteiro<sup>1</sup>

Janaina de Souza Garcia<sup>2</sup>

**Resumo:** O aumento da demanda agrícola intensificou a contaminação de cursos d'água por nitrato, proveniente da lixiviação de fertilizantes. Esse composto, ao ser ingerido, é convertido em espécies prejudiciais à saúde. A redução do nitrato pode ocorrer por microrganismos, catálise heterogênea ou eletrocatalise, gerando diferentes produtos. Para consumo humano, o produto ideal é o nitrogênio molecular, mas, para produtos de maior valor agregado, podem ser obtidos óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) ou amônia ( $\text{NH}_3$ ). A redução eletroquímica do nitrato destaca-se como uma alternativa viável para conversão. O processo depende do meio reacional e do material do eletrodo, sendo os óxidos do tipo perovskita amplamente estudados. Em particular, a perovskita  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  mostrou bons resultados na redução de nitrato a amônia e nitrogênio molecular. Este projeto visa revisar a literatura sobre eletrorredução de nitrato e o uso de perovskitas como eletrocatalisadores. A análise começou com estudos sobre eletrodos tradicionais, como Pt e Pd, e evoluiu para catalisadores de Cu e perovskitas. Catalisadores de Pt exibiram alta seletividade para  $\text{NH}_3$ , otimizada pela adição de cobre e estanho. Catalisadores de Pd produziram  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{N}_2$ , com eficiência melhorada ao combinar metais como rutênio. Catalisadores de Cu foram eficazes na produção de amônia e nitrito. Já as perovskitas demonstraram potencial para otimizar conversão e seletividade, sendo promissoras para aplicações futuras.

**Palavras-Chave:** nitrato, perovskitas, eletrocatalise

**Abstract:** The increase in agricultural demand has intensified the contamination of waterways by nitrate, due to fertilizer leaching. This compound, when ingested, is converted into chemical species that are harmful to health. Nitrate reduction can occur by microorganisms, heterogeneous catalysis or electrocatalysis, generating different products. For human consumption, the ideal product is molecular

---

<sup>1</sup>Aluna do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – [manuela.monteiro@etec.sp.gov.br](mailto:manuela.monteiro@etec.sp.gov.br)

<sup>2</sup>Professora Doutora da Universidade Federal do ABC – [janaina.garcia@ufabc.edu.br](mailto:janaina.garcia@ufabc.edu.br)

nitrogen, but for products with higher added value, nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ), hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) or ammonia ( $\text{NH}_3$ ) can be obtained. The electrochemical reduction of nitrate emerges as a viable alternative for conversion. The process depends on the reaction medium and the electrode material, with perovskite-type oxides being widely studied. In particular, the perovskite  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  has shown good results in the reduction of nitrate to ammonia and molecular nitrogen. This project aims to review the literature on nitrate electroreduction and the use of perovskites as electrocatalysts. The analysis began with studies on traditional electrodes, such as Pt and Pd, and evolved to Cu and perovskite catalysts. Pt catalysts exhibited high selectivity for  $\text{NH}_3$ , optimized by the addition of copper and tin. Pd catalysts produced  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}^{2-}$  and  $\text{N}_2$ , with improved efficiency when combining metals such as ruthenium. Cu catalysts were effective in the production of ammonia and nitrite. Perovskites demonstrated potential to optimize conversion and selectivity, being promising for future applications.

**Keywords:** nitrate, perovskites, electrocatalysis

---

<sup>1</sup>Aluna do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio – [manuela.monteiro@etec.sp.gov.br](mailto:manuela.monteiro@etec.sp.gov.br)

<sup>2</sup>Professora Doutora da Universidade Federal do ABC – [janaina.garcia@ufabc.edu.br](mailto:janaina.garcia@ufabc.edu.br)

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda agrícola tem intensificado problemas de contaminação de cursos d'água por compostos nitrogenados, como nitrato, oriundos da lixiviação dos fertilizantes usados no cultivo. No processo de lixiviação as espécies nitrogenadas são oxidadas a nitrito e nitrato, que se mantêm solubilizados na água dos rios e fontes subterrâneas. Este problema está presente em várias partes do mundo [1] e formas de remoção dessas espécies durante o tratamento da água para consumo humano são foco de estudo há vários anos. Contudo, uma metodologia 100% segura de remoção ainda é tema de pesquisa.

O nitrato, quando ingerido, é convertido em outras espécies prejudiciais à saúde. Em recém-nascidos de até 3 meses de idade, o nitrato pode ser convertido por ação bacteriana a nitrito, que se liga fortemente à hemoglobina, dificultando o transporte de oxigênio e causando a síndrome do bebê azul. No sistema intestinal de adultos, o nitrato é convertido a nitrosaminas, que são substâncias carcinogênicas [2].

A concentração máxima de nitrato na água para consumo humano varia de acordo com o país. Enquanto no Brasil o valor máximo permitido é de 10 mg L<sup>-1</sup>[3], na Europa esse valor pode chegar a 50 mg L<sup>-1</sup>[4]. Contudo, em áreas de intensa atividade agrícola, a concentração de nitrato encontrada nas fontes d'água pode chegar a 200 mg L<sup>-1</sup> [2,4].

A redução do nitrato a outras espécies pode se dar por meio de microrganismos, catálise heterogênea ou por eletrocatalise e pode levar a vários produtos. Dessa forma, se o objetivo da redução do nitrato for sua remoção no tratamento de água potável, o uso de microrganismos não é recomendável, devido à possibilidade de contaminação da água por estes, nem a redução por catálise heterogênea, que leva também à produção de amônia [2]. Dessa forma, uma opção viável seria a eletrorredução seletiva a nitrogênio molecular [5]. Contudo, é importante ressaltar que a composição do eletrocatalisador tem um papel fundamental na seletividade da reação [6]. Ainda, se a seletividade do eletrocatalisador direcionar a reação para a formação de amônia, a eletrorredução de nitrato pode ainda ser considerada como uma alternativa ao processo de Haber-Bosch [7–9].

Óxidos do tipo perovskita vêm sendo utilizados como eletrocatalisadores para várias reações, entre elas, a eletrorredução de nitrato [10]. Para perovskita do tipo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , foram observados como produtos da reação tanto amônia como nitrogênio [11–14]. Esse tipo de óxido une as vacâncias de oxigênio com a presença de cobre, conhecido por ser ativo para a eletrorredução de nitrato [6,15]. Modificações na composição deste material poderiam levar à seletividade para amônia ou nitrogênio. Sendo assim, o foco deste estudo é fazer um levantamento das informações disponíveis na literatura sobre a eletrorredução de nitrato, incluindo os mecanismos propostos e dos tipos de perovskitas ativas como eletrocatalisadores para essa reação de forma a propor modificações que poderiam levar à seletividade da reação para nitrogênio molecular ou amônia.

### **1.1. Eletrorredução de nitrato**

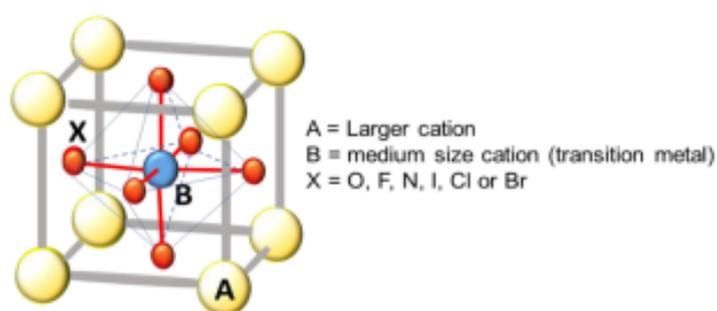
O estudo da eletrorredução de nitrato teve início no final da década de 70 e tinha como foco os produtos obtidos para esta reação:  $\text{N}_2\text{O}$ , usado como anestésico;  $\text{NH}_3$  usada como fonte de nitrogênio em fertilizantes e  $\text{NH}_2\text{OH}$ , usada na preparação do precursor do Nylon®. Outro interesse dessa reação era o tratamento de efluentes de usinas nucleares, ricos em nitrato de urânio, usado como precursor do combustível. Com a contaminação dos cursos d'água por nitratos provenientes da lixiviação de compostos nitrogenados utilizados como fertilizantes na agricultura [1,2], esse também passou a ser um interesse no estudo dessa reação.

A eletrorredução de nitrato depende fortemente do meio reacional, do material do eletrodo e do potencial. Os estudos iniciais tiveram como ênfase eletrodos constituídos de metais nobres, como ouro [16], platina [16–18] e paládio [17,19,20], e modificações destes com metais não nobres [6,21–23]. Existem várias propostas de mecanismo de reação nesse tipo de eletrodos, mas há um consenso na dependência do mecanismo com a habilidade do eletrodo de dessorver espécies intermediárias como  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  [6,7,20]. Nesse sentido, o cobre apresenta a habilidade de dessorver o  $\text{NO}$  formado como intermediário na reação e, com isso, levar à formação de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  como produtos da reação [6,23].

## 1.2. Perovskitas

Óxidos tipo perovskita vem sendo utilizados como catalisadores e eletrocatalisadores para diversas reações [10]. Este tipo de óxido possui retículos cristalinos do tipo  $ABO_3$  (Figura 1) podendo A ser um cátion metálico alcalino ou alcalino terroso, B um cátion metálico de transição e O representa o elemento não metálico, o oxigênio [24]. Os íons que ocupam as posições A e B são responsáveis pelas propriedades do material, como maior semicondutividade, ferroeletricidade, piroeletricidade, etc.

**Figura 1:** Estrutura dos óxidos tipo perovskita. [24]



**Fonte:** P.V.B. Santiago (2020)

Perovskitas à base de lantânio ( $LaBO_3$ ) têm recebido bastante atenção, visto que este elemento confere estabilidade à perovskita. Perovskitas de La com vários metais de transição têm sido utilizadas com sucesso como eletrocatalisadores para diversas reações [10–14,25–33]. Combinado ao cobre, a estrutura mais provável de ser obtida numa síntese de perovskita é a  $La_2CuO_4$  [24]. Este tipo de perovskita apresentou atividade significativa como eletrocatalisador para reações como a eletrorredução de  $CO_2$  [34] e de nitrato [11,12].

Os resultados obtidos para a eletrorredução de nitrato em  $La_2CuO_4$  mostram uma alta taxa de conversão, mas tanto nitrogênio molecular, como amônia são produzidos ao longo da reação [11]. A atividade é atribuída à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura da perovskita. Gong *et al.* [12] demonstraram que a seletividade da reação pode ser modificada com a substituição parcial dos átomos do sítio B (Cu) por outros metais de transição. Isso indica que modificações parciais, tanto na posição A como na posição B da perovskita podem moldar seu comportamento eletrocatalítico de forma a direcionar a seletividade para o produto desejado.

Considerando que perovskitas vêm sendo cada vez mais utilizadas como eletrocatalisadores para diversas reações, o objetivo deste estudo é fazer um levantamento minucioso da literatura para entender como sua composição e a presença de vacâncias de oxigênio atuam na seletividade do material, em especial para a reação de eletrorredução de nitrato em  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e suas modificações. Ao final, pretende-se propor novas modificações de forma a obter um material com maior seletividade para a formação de amônia e/ou nitrogênio molecular.

## 1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral fazer uma revisão bibliográfica sobre a eletrorredução de nitrato, avaliando mecanismos de reação e eletrocatalisadores estudados com foco no uso de perovskitas como eletrocatalisadores para a reação.

Como objetivos específicos deste trabalho podemos listar:

1. Fazer um levantamento bibliográfico sobre a eletrorredução de nitrato em eletrocatalisadores tradicionais, como platina e paládio;
2. Identificar, por meio de revisão bibliográfica, quais eletrocatalisadores têm sido mais usados para a eletrorredução de nitrato e quais os produtos obtidos;
3. Fazer uma revisão bibliográfica sobre o uso de eletrocatalisadores do tipo perovskita para eletrorredução de nitrato e outras reações.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Metodologia

Foi adotada uma revisão sistemática da literatura com o objetivo de analisar a eletrorredução de nitrato e os produtos resultantes desse processo. A pesquisa foi realizada em dois bancos de dados acadêmicos amplamente reconhecidos: Scopus e Web of Science. Para organizar e gerenciar as referências, utilizou-se o software Mendeley.

A revisão foi iniciada com foco em estudos relacionados à eletrorredução de nitrato, com ênfase na avaliação de eletrocatalisadores à base de platina e paládio. As palavras-chave utilizadas incluíram “nitrate”, “electroreduction”, “platinum” e

“palladium”. Para aumentar a abrangência da busca, utilizou-se também o termo genérico “electro\*”, permitindo englobar variações de termos relacionados à eletrorredução. Os resultados gerados pelas bases de dados foram analisados criticamente, e os artigos considerados relevantes, com potencial de contribuir significativamente para o tema, foram selecionados para uma revisão mais aprofundada.

Os artigos selecionados foram revisados de maneira detalhada, e um resumo estruturado foi elaborado para cada um, destacando as principais contribuições de cada estudo. Esses resumos foram organizados de acordo com os eletrocatalisadores estudados, sendo primeiramente agrupados em duas categorias: estudos envolvendo platina e estudos envolvendo paládio.

Em uma segunda etapa, a revisão foi ampliada para incluir outros eletrocatalisadores, como cobre e perovskitas, utilizando as palavras-chave “nitrate”, “electroreduction”, “copper” e “perovskite”. Para facilitar a análise comparativa entre os estudos, foi elaborada uma tabela síntese contendo as seguintes informações: título do artigo, DOI, ano de publicação, pH do meio reacional, tipo de eletrólito, catalisador, potencial aplicado, eletrodo de referência, produtos obtidos e observações relevantes.

Essa tabela permitiu uma comparação sistemática dos resultados, destacando tendências emergentes, lacunas na literatura, áreas de consenso e controvérsias sobre a eficiência de diferentes catalisadores e métodos de eletrorredução de nitrato. A partir dessas comparações, foi possível identificar oportunidades para futuras pesquisas, como a exploração de novos materiais ou combinações inovadoras de técnicas que possam aumentar a eficiência do processo.

## **2.2 Resultados e Discussão**

### 2.2.1. Platina

A platina é um metal nobre, frequentemente usado como eletrodo em processos electrocatalíticos, por ser estável em vários meios eletrolíticos e também possui uma alta capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas, uma característica que a distingue dos outros metais.

Catalisador	Eletrólito	Produtos	Referência
Platina modificada com metatungstato	NaNO <sub>3</sub> (0,10 M) e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10 M)		[35]
Platina modificado com adátomos de cobre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e CuSO <sub>4</sub> (0,5 M)	Íons nitrato	[36]
Pt(100)	HClO <sub>4</sub> (0,1 M) com NaNO <sub>3</sub> (20 mM)	Amônia e hidrazina	[37]
Pt(100) modificado com adátomos de cobre	NaNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HClO <sub>4</sub>	Óxido nitroso e amônia	[38]
Pt(1 1 0)	HClO <sub>4</sub>	Amônio e nitrito	[39]
Sn/Pt	HClO <sub>4</sub>	Amônio, nitrogênio e óxido nitroso	[40]
Pt-NP e Pt-NT	HClO <sub>4</sub> (0,1 M) e KNO <sub>3</sub>	Amônia	[41]
Pt(100) e Pt(111)	Soluções contendo nitrato	Amônio	[42]
Pt(1 1 1) + Cu ad	(0,5 M) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou (5 mM) NaNO <sub>3</sub>	Amônio	[43]
Pt-Cu	NaOH (0,05 M)	Amônia e hidrazina	[44]
Pt, Ir e uma liga Pt-Ir	(0,5 M) HClO <sub>4</sub> com (0,1 M) NaNO <sub>3</sub>	Dióxido de nitrogênio ou Ácido nitroso	[45]
Nanopartículas de Pt modificadas com átomos de cobre	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) ou HClO <sub>4</sub> (0,1 M)	Amônia e nitrito	[46]
Cu/Cu <sub>2</sub> O/Pi NWs	KNO <sub>3</sub> (0,1 M)	Amônia, nitrito e hidroxilamina	[47]
Pt(100), Pt(111) e Pt(210)	HClO <sub>4</sub> (0,1 M) e NaNO <sub>3</sub>	Amônia, óxido nítrico e	[48]

		hidroxilamina	
Pt modificada com átomos de Ge adsorvidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) e KNO <sub>3</sub>	Amônio e hidroxilamina	[49]
Sn/Pt e Sn/Pd/Au	NaNO <sub>3</sub> (0,01 M e 0,1 M) com HClO <sub>4</sub> (0,1 M)	Amônio, óxido nitroso e/ou nitrogênio	[50]
Platina policristalina	HClO <sub>4</sub> (0,1 M) + KNO <sub>3</sub> (10 mM)	Amônio	[51]
Pt(1 1 1) modificado com bismuto	HClO <sub>4</sub> (0,1 M) com ou sem KNO <sub>3</sub> (10 mM)	Óxido nitroso e óxido nítrico	[52]
Nanopartículas cúbicas de Pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrado), fosfatos de sódio e NaNO <sub>3</sub>	Amônio e óxido nítrico	[53]
Pt policristalino	HClO <sub>4</sub> (0,1m)	hidroxilamina e amônia	[54]
Pt(111)	HClO <sub>4</sub> (0,1 M)	Óxido nítrico e amônia	[55]
	KOH (0,1 M) com NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (10 mM)	Amônia	[56]

Estudos de redução de nitrato em eletrodos de platina apresentaram amônia como principal produto de redução [35-56], tanto para estudos em meio alcalino [44,56] como em meio ácido [35-43,45-55]. Alguns eletrodos de platina também obtiveram como produto da reação o nitrito [39,46-47]. Os eletrodos de Pt(111) também geraram óxido nítrico (NO) [49,56] Rudnev A. *et al.*, utilizando eletrodo de Platina modificado com átomos de cobre adsorvidos, observou a formação de íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em meio ácido, com uma baixa taxa de redução.[36] Já Ureta-Zañartu S e Yáñez C observaram dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) ou Ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) como produto da reação em eletrodos de Pt, Ir e uma liga Pt-Ir. [45] Também houve a formação de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) em alguns eletrodos [37,44]

### 2.2.2.Paládio

O paládio, um metal com alta atividade catalítica, não é tóxico e tem propriedades eletroquímicas semelhantes às da platina. Existem correntes de

absorção, adsorção e dessorção de hidrogênio em potenciais anódicos, mas o sobrepotencial de redução de hidrogênio é baixo em potenciais catódicos, e a superfície do eletrodo libera muito hidrogênio gasoso.

Catalisador	Eletrólito	Produtos	Referência
Bi1Pd	$\text{NO}_3^-$	Amônia e nitrito	[57]
Nanopartículas Janus Au-AgPd	$\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$		[58]
PdCu NCs-NOMC	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M) com $\text{NO}_3$ (100 ppm)	Amônio e nitrogênio	[59]
Pd-Cu <sub>2</sub> O	$\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,5 M) com e sem $\text{KNO}_3$ (50 ppm)	Amônia	[60]
Pd/NiAl-LMO	KOH (1 M)	Nitrogênio	[61]
PdCu e Pd	NaOH (0,5 M)	Nitritos e nitratos	[62]
Pd-Cu	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M) com $\text{KNO}_3$	Nitrito, nitrogênio e amônio	[63]
PteCu	$\text{NaNO}_3$ (0,1 M)	Nitrito	[64]
Sn/PdPt e Sn/Pd	$\text{HClO}_4$ (0,1 M)	Nitrito, amônia, amônio, óxido nitroso, nitrogênio	[65]
Pd spray-revestidos em papéis de carbono	NaOH (0,1 M) com $\text{NO}_3^-$ (400 ppm)	Nitrito e amônia	[66]
Pt(100), Pd(100) e Pd-Pt(100) modificados com Sn	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5 M)	Óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio	[67]
$\text{RuO}_x/\text{Pd}$	KOH (1 M) com $\text{KNO}_3$ (0,1 M)	Amônia, nitrito e hidrazina	[68]
PdSn/Ni	$\text{KNO}_3$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1 M)	Nitrito e amônio	[69]

PdCoO/NF	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M)	Amônia	[70]
Ligas de Au-Pd	HCl (10 mM)	Amônia, hidrogênio e nitrogênio	[71]

Estudos de redução de nitrato em eletrodos contendo paládio apresentaram amônia como principal produto de redução [57-71]. Eletrodos contendo cobre [62-64], bismuto [57,69] ou estanho [65] também apresentaram nitrito como produto de redução. Com o eletrodo RuO<sub>x</sub>/Pd também foi observado a formação de hidrazina (H<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como produto em meio alcalino [68]. Já Hu C. *et al.* [61], utilizando eletrodo de Pd/NiAl-LMO, observou apenas a formação de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Enquanto Kato M. *et al.* [67] além de obter amônia e nitrito, também observou a formação de óxido nítrico (NO) em meio ácido.

### 2.2.3. Cobre

Os eletrodos de cobre são comuns em várias aplicações eletroquímicas. O cobre é um bom condutor de eletricidade e é bom para baterias e células eletroquímicas. Além disso, é um produto barato e eficiente, que é resistente à corrosão sem precisar de materiais caros. A durabilidade dos eletrodos é garantida por sua resistência à corrosão, especialmente em ambientes secos ou longe de ácidos fortes. Os eletrodos de cobre são fundamentais para uma grande variedade de reações eletroquímicas, pois podem se dissolver ou participar ativamente de determinadas reações eletroquímicas, como a deposição eletrolítica de cobre.

Catalisador	Eletrólito	Produtos	Referência
Cu/a-CeOx	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a 100 a 500 mM	Amônia e nitrito	[72]
Cu <sub>2</sub> Co <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M)	Amônia e nitrito	[73]
Cu-NC	NaNO <sub>3</sub> e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ambos a 0,2 M)	Amônia e nitrito	[74]
Cu amorfo/PCNF	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) com NaNO <sub>3</sub> (0,05	Amônia, nitrito, e hidrazina	[75]

	M)		
Cu/Cu-P-O	KOH (0,1 M)	Amônia	[76]
Cu-Ru@C		Amônia e nitrito	[77]
Pd-Cu	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 50 mg-N/L de e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 M)	Amônia e nitrito	[78]
Cu <sub>5</sub> Co <sub>5</sub> /OMC		Amônia e nitrito	[79]
CuCoOx	50 mg/L N-NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M)	Amônia, nitrito e nitrogênio	[80]
Fe <sub>1</sub> /Cu <sub>2</sub> -Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a (0,2 M)	Amônia e nitrito	[81]
PdCuAg	KOH (0,10 M) e KNO <sub>3</sub> (10 mM)	Amônia e nitrito	[82]
Fe <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> @MXene		Amônia	[83]
CuCoAl LDH/Vulcan	Tampão fosfato (0,5 M)	Amônia e nitrito	[84]
Cu/Co <sub>0,85</sub> SeVSe	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,01 M) e KOH (0,1 M)	Amônia e nitrito	[85]
Cu <sub>5</sub> Pd	KOH (1 M) com KNO <sub>3</sub> (100 mM)	Amônia	[86]
CuTABQ		Amônia	[87]
30Cu-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	KOH (0,1 M) com NO <sub>3</sub> (0,1 M)	Amônia	[88]
Cu <sub>x</sub> S NAs	Solução tampão de fosfato (0,5 M) com NaNO <sub>3</sub> (0,1 M)	Amônia e nitrito	[89]
30Cu-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	KOH (0,1 M)	Amônia	[90]
CuPc e FeNC	KOH (1 M) e	Amônia	[91]

	$\text{KNO}_3$ (0,2 M)		
$\text{Cu}_2\text{O}$		Amônia, hidrazina e óxido nítrico	[92]
Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Pi NWs	$\text{KNO}_3$ (0,1 M)	Amônia e nitrito	[93]
Co/Cu foam	$\text{NaNO}_3$	Amônia	[94]
Cu-HTBs	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,5 M) com $\text{KNO}_2$ (0,1 M)	Amônia e nitrito	[95]
Cu-N-C	$\text{KNO}_3$ (0,05 M a 1 M)	Amônia	[96]
Cu-Pd/C e Cu/C	$\text{KOH}$ (0,1 M)	Amônia e nitrito	[97]
cobre modificado com grafeno	$\text{NaOH}$ (0,1 M) e $\text{NO}_3^-$ (0,04 M)	Amônia e nitrogênio	[98]
Ppy	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , tampão de oxalato e $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	Amônia	[99]
$\text{Cu}_2\text{O}$ -Cu/Ti	$\text{KNO}_3$ e $\text{NaOH}$ (1 M)	Amônia e nitrito	[100]
Espuma de cobre	$\text{HClO}_4$ + $\text{NaClO}_4$ + $\text{NaCl}$ (1 mM) + $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (10 mM)		[101]
Fios de Pt e Rh	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 M)	Amônia, nitrogênio, óxido nítrico e óxido nitroso	[102]
Cobre e nanotubos de carbono de parede múltipla	$\text{NaNO}_3$	Nitrito e nitrogênio	[103]
Cobre puro	$\text{NaNO}_3$ (0,1 M) e $\text{NaOH}$ (1 M)	Amônia, nitrito e hidroxilamina	[104]
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,05 M)	íon amônio	[105]

Cu@AC	Ácido sulfúrico (0,5 M)	Amônia, nitrogênio e hidrazina	[106]
Cu <sub>2</sub> O h-NCs	H <sub>2</sub> O e C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O com uma solução de Nafion	Amônia e nitrito	[107]
CuNPs e CuCdNPs	[Hbet][TFSA]		[108]
Polímero tetrakis (aminofenil) porfirina (TAPP) e seus análogos de Cu(II) e Ni(II)	HClO <sub>4</sub> (0,5 M) e NaClO <sub>4</sub> (0,1 M)	Nitrito e Óxido nitroso	[109]
Cu <sub>52</sub> Al <sub>48</sub> -LDO-r	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com Ar	Amônia	[110]

Estudos de redução de nitrato em eletrodos contendo cobre apresentaram amônia como principal produto de redução [72-110], tanto para estudos em meio alcalino [75-76,78,80-83,85-88,90-92,96-98,103-106,110] como em meio ácido [73,81,83,89,100-102,105,109]. Eletrodos contendo paládio [78,82,86,97], cobalto [73,79-81,84-85,87-88,90,94]. CeO<sub>2</sub> [72] ou rutênio [77] também apresentaram nitrito como produto de redução. O suporte dos eletrodos não apresenta impacto significativo nos produtos observados [72,74-75,77,79,84-91,93-98,100-101,103,106-110]. Fang L *et al.* [80], utilizando eletrodo de CuCoOx, além de obter amônia e nitrito, também observou a formação de nitrogênio (N<sub>2</sub>) em meio alcalino. Já Shen Z e colaboradores [75] observaram também hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como produto da reação em eletrodos de aCu/PCNF (cobre amorfo suportado em nanofibras de carbono porosas).

#### 2.2.4. Perovskitas

Os eletrodos à base de perovskitas destacam-se por sua versatilidade estrutural, baixo custo, alta estabilidade e excelente atividade catalítica, sendo particularmente eficazes em reações essenciais para a conversão de energia e o tratamento ambiental. A capacidade de ajustar suas propriedades para diferentes aplicações torna esses materiais especialmente promissores em tecnologias emergentes, como células a combustível, baterias e processos de purificação de águas contaminadas.

<b>Catalisador</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Produtos</b>	<b>Referência</b>
Cu <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) com NaNO <sub>3</sub>	Amônia	[111]
NbWO <sub>6-x</sub>	NO <sub>3</sub>	Amônia e óxido nítrico	[112]
LaCrO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub> e LaCoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 M)	Amônio, nitrito e nitrogênio	[113]
LaFe <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> <sup>-δ</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M)	Amônia e nitrito	[114]
LaMn <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (50 mg/L) e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 M)	Amônio, nitrogênio e nitrito	[115]
LaCoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) com KNO <sub>3</sub> (0,5 M)	Amônia, nitrito e hidrazina	[116]
Co <sub>3</sub> CuN	KOH (0,5 M)		[117]
LMFCCZ/CC e Pt plate	KOH (100 mM)	Amônia, nitrogênio e N-P-K	[118]
BiFeO <sub>3</sub> /CC	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (0,1 M)	Amônia e amônio	[119]

Os estudos de redução de nitrato em eletrodos contendo diferentes tipos de perovskitas apresentaram como principal produto formado amônia [111-119], mas o Feng T *et al.* [112], com o eletrodo de  $\text{NbWO}_{6-x}$  observou também a formação de óxido nítrico (NO). Alguns eletrodos contendo cobalto também obtiveram nitrito com produto [115-116]. Os eletrodos  $\text{LaMn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{CuN}$  também apresentaram amônio como produto [115,117]. Zhen H *et al.* [116], utilizando eletrodo de  $\text{LaCoO}_3$ , além de obter amônia e nitrito, também observou a formação de hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Já Yang L e colaboradores [118] observaram também nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e N-P-K como produtos da reação em eletrodos de LMFCZ/CC e Pt plate.

### 3. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nas análises realizadas sobre os diferentes materiais, conclui-se que a eletrorredução de nitrato com eletrodos de platina, paládio, cobre e perovskitas produz uma vasta variedade de produtos. A seletividade e eficácia do processo são significativamente afetadas pela composição do eletrocatalisador e pelas circunstâncias experimentais, que incluem o tipo de eletrólito utilizado. No que diz respeito à platina, a eletrorredução de nitrato produz compostos como amônia, hidrazina, nitrito, óxido nítrico e óxido nitroso. Sendo notável a alta seletividade na produção de amônia, particularmente quando a platina é modificada com metais como cobre, estanho ou bário. Alterações na superfície da platina, através da incorporação de átomos adsorvidos de outros metais, têm demonstrado capacidade para melhorar a eficiência do processo e adequar a seletividade dos produtos formados.

Em relação ao paládio, este material é igualmente eficaz na eletrorredução de nitrato, produzindo principalmente amônia, nitrito e nitrogênio molecular. A fusão de paládio com metais como cobre, rutênio e estanho tem potencial para aumentar a eficácia do processo, além de impactar na seletividade dos produtos. A seleção do eletrólito desempenha um papel fundamental na definição dos produtos finais, que podem englobar, além de amônia e nitrogênio, óxido nítrico e hidrazina, de acordo com as circunstâncias experimentais.

A eletrorredução de nitrato com eletrodos de cobre leva principalmente à produção de amônia e nitrito, embora a geração de outros compostos, como hidrazina e nitrogênio molecular, possa ser beneficiada por modificações na composição do eletrocatalisador e nas condições reacionais. A incorporação de

metais como o cobalto aos eletrodos de cobre demonstrou aprimorar a seletividade e eficácia do processo, ao passo que as variações no tipo de eletrólito empregado afetam diretamente a produtividade dos produtos produzidos.

Em última análise, os eletrodos perovskitas, como o  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , se apresentam como opções promissoras para a eletrorredução de nitrato, apresentando elevada eficiência na transformação de nitrato em amônia e oxigênio molecular. A versatilidade estrutural das perovskitas, aliada à sua estabilidade e custo reduzido, faz desses materiais um atrativo para usos em grande escala. A alteração na composição das perovskitas, como a troca parcial de íons de cobre por outros metais de transição, teve um efeito direto na seletividade dos produtos, possibilitando modificações para orientar a reação para a geração de amônia ou nitrogênio, de acordo com a finalidade pretendida. No entanto, há ainda uma lacuna de estudos voltados especificamente para a eletrorredução de nitrato em perovskitas, especialmente no caso do  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , o que evidencia a necessidade de mais pesquisas nessa área para explorar plenamente o potencial desse material.

#### 4 REFERÊNCIAS

- [1] SAVCI, S. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. APCBEE Procedia, v. 1, p. 287–292, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.047>. Acesso em: 31 maio 2023.
- [2] PINTAR, A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. Catalysis Today, v. 77, p. 451–465, 2003.
- [3] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. 2005.
- [4] EUROPEAN UNION. European Commission. Energy, Climate Change, Environment. Water. Nitrates. Disponível em: [https://environment.ec.europa.eu/topics/water/nitrates\\_en#law](https://environment.ec.europa.eu/topics/water/nitrates_en#law). Acesso em: 31 maio 2023.
- [5] TALHI, B.; MONETTE, F.; AZZOUZ, A. Effective and selective nitrate electroreduction into nitrogen through synergistic parameter interactions. Electrochimica Acta, v. 58, p. 276–284, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.09.044>.
- [6] DIMA, G. E.; DE VOOYS, A. C. A.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 554-555, p. 15–23, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01443-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01443-2).
- [7] VAN LANGEVELDE, P. H.; KATSOUNAROS, I.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic nitrate reduction for sustainable ammonia production. Joule, v. 5, p. 290–294, 2021.
- [8] YIN, H. et al. New insight on electroreduction of nitrate to ammonia driven by

- oxygen vacancies induced strong interface interactions. *Journal of Catalysis*, v. 406, p. 39–47, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2021.12.031>.
- [9] CHENG, J. et al. Electroreduction of nitrate to ammonia on atomically-dispersed Cu-N4 active sites with high efficiency and stability. *Fuel*, v. 332, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126106>.
- [10] HWANG, J. et al. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, v. 358, p. 751–756, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAM7092>.
- [11] YANG, W.-J. et al. Perovskite oxide LaMO<sub>3-δ</sub> (M = Fe, Co, Ni, and Cu) cathode for efficient electroreduction of nitrate. *Separation and Purification Technology*, v. 295, p. 1383–5866, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121278>.
- [12] GONG, Z. et al. Improving electrochemical nitrate reduction activity of layered perovskite oxide La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> via B site doping. *Catalysis Today*, v. 402, p. 259–265, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2022.04.019>.
- [13] JIA, T. et al. The influence of oxygen vacancy on the electronic and optical properties of ABO<sub>3-δ</sub> (A = La, Sr; B = Fe, Co) perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, p. 20454–20462, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9CP03883C>.
- [14] ZHENG, H. et al. Perovskites with enriched oxygen vacancies as a family of electrocatalysts for efficient nitrate reduction to ammonia. *Small*, v. 19, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/SMLL.202205625>.
- [15] CALLE-VALLEJO, F. et al. Why is bulk thermochemistry a good descriptor for the electrocatalytic activity of transition metal oxides? *ACS Catalysis*, v. 5, p. 37, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs5016657>.
- [16] DA CUNHA, M. C. P. M.; WEBER, M.; NART, F. C. On the adsorption and reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 414, p. 163–170, 1996.
- [17] GOOTZEN, J. F. E. et al. The electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 434, p. 171–183, 1997.
- [18] ATTARD, G. A. et al. Nitrate anion reduction in aqueous perchloric acid as an electrochemical probe of Pt{1 1 0}-(1 × 1) terrace sites. *Journal of Catalysis*, v. 378, p. 238–247, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.002>.
- [19] SOUZA-GARCIA, J. et al. Mechanistic changes observed in heavy water for nitrate reduction reaction on palladium-modified Pt(hkl) electrodes. *Chemical Science*, v. 3, p. 3063–3070, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2SC20490H>.
- [20] SOUZA-GARCIA, J. et al. Nitrate reduction on Pt single crystals with Pd multilayer. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 2094–2101, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.059>.
- [21] MOLODKINA, E. B. et al. Kinetics and mechanism of nitrate and nitrite electroreduction on Pt(100) electrodes modified by copper adatoms. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 49, p. 285–293, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1023193513030105>.

- [22] FIGUEIREDO, M. C. et al. Nitrate reduction on Pt(111) surfaces modified by Bi adatoms. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1760–1763, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.010>.
- [23] MOLODKINA, E. B. et al. Electroreduction of nitrate ions on Pt(111) electrodes modified by copper adatoms. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 154–165, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.105>.
- [24] SANTIAGO, P. V. B. Perovskites as electrocatalyst for glycerol electrooxidation. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do ABC*, 2020. Disponível em: <https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/view>.
- [25] ASIRI, A. M.; ADEOSUN, W. A.; RAHMAN, M. M. Development of highly efficient non-enzymatic nitrite sensor using  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  nanoparticles. *Microchemical Journal*, v. 159, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.105527>.
- [26] WANG, W. Y. et al. Efficient  $\text{CO}_2$  electrolysis with fluorite structure nanoparticles modified perovskite structure  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  cathode. *Jiegou Huaxue*, v. 37, p. 1596–1602, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.14102/J.CNKI.0254-5861.2011-1961>.
- [27] AHMED, J. et al. Synthesis of double perovskite  $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$  nanoparticles as highly efficient oxygen evolution electro-catalysts. *Ceramics International*, v. 46, p. 20038–20044, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.05.075>.
- [28] PAN, S. et al. Halide perovskite materials for photo(electro)chemical applications: Dimensionality, heterojunction, and performance. *Advanced Energy Materials*, v. 12, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/AENM.202004002>.
- [29] CARDONA, J. F. Z. et al.  $\text{CO}_2$  reduction on a nanostructured  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$  perovskite: Electrochemical characterization and DFT calculations. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, v. 59, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.101973>.
- [30] ZHU, Y. et al. Nanosized  $\text{LaInO}_3$  perovskite for efficient electrocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to formate. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, v. 68, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102342>.
- [31] NANOSIZED  $\text{LaInO}_3$  perovskite for efficient electrocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  to formate. *Coleção principal da Web of Science*, s.d. Disponível em: <https://www.webofscience.ez42.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/full>. Acesso em: 18 abr. 2023.
- [32] WU, D. et al. Photo- and electrocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction based on stable lead-free perovskite  $\text{Cs}_2\text{PdBr}_6$ . *Energy and Environmental Materials*, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/EEM2.12411>.
- [33] WANG, J. et al. Grain boundary-engineered  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  perovskite nanobamboos for efficient  $\text{CO}_2$  reduction reaction. *Nano Letters*, v. 21, p. 980–987, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04004>.
- [34] WANG, J. et al. Grain boundary-engineered  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  perovskite nanobamboos for efficient  $\text{CO}_2$  reduction reaction. *Nano Letters*, v. 21, p. 980–987, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04004>.
- [35] CHERSTIOUK, O. V.; TSIRLINA, G. A. Nitrate electroreduction on Pt in

- metatungstate-containing solution. *Mendeleev Communications*, v. 28, p. 254–256, 2018. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2018.05.008>.
- [36] RUDNEV, A. V. et al. Methodical aspects of studying the electroreduction of nitrate on modified single crystal Pt(hkl) + Cu electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 45, p. 1052–1063, 2009. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1134/S1023193509090110>.
- [37] MOLODKINA, E. B. et al. Mechanism of nitrate electroreduction on Pt(100). *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 48, p. 302–315, 2012. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1134/S1023193512020115>.
- [38] MOLODKINA, E. B. et al. Kinetics and mechanism of nitrate and nitrite electroreduction on Pt(100) electrodes modified by copper adatoms. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 49, p. 285–293, 2013. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1134/S1023193513030105>.
- [39] TAGUCHI, S.; FELIU, J. M. Kinetic study of nitrate reduction on Pt(1 1 0) electrode in perchloric acid solution. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3626–3634, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.12.032>.
- [40] TADA, K.; SHIMAZU, K. Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 577, p. 303–309, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2004.11.039>.
- [41] WANG, Q.; ZHAO, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X. Investigation of nitrate reduction on polycrystalline Pt nanoparticles with controlled crystal plane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 755, p. 210–214, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2015.08.005>.
- [42] KATSOUNAROS, I. et al. Interconversions of nitrogen-containing species on Pt(100) and Pt(111) electrodes in acidic solutions containing nitrate. *Electrochimica Acta*, v. 271, p. 77–83, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.03.126>.
- [43] MOLODKINA, E. B. et al. Electroreduction of nitrate ions on Pt(1 1 1) electrodes modified by copper adatoms. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 154–165, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.08.105>.
- [44] AMERTHARAJ, S.; HASNAT, M. A.; MOHAMED, N. Electroreduction of nitrate ions at a platinum-copper electrode in an alkaline medium: Influence of sodium inositol phytate. *Electrochimica Acta*, v. 136, p. 557–564, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.05.128>.
- [45] URETA-ZAÑARTU, S.; YÁÑEZ, C. Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt alloy. *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 1725–1731, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00372-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00372-6).
- [46] EHRENBURG, M. R. et al. Electroreduction of nitrate anions on cubic and polyoriented platinum nanoparticles modified by copper adatoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 802, p. 109–117, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.08.051>.
- [47] LUO, W. et al. Electrical-Driven Directed-Evolution of Copper Nanowires Catalysts for Efficient Nitrate Reduction to Ammonia. *Small*, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1002/SMLL.202311336>.
- [48] MOLODKINA, E. B. et al. Regularities of nitrate electroreduction on

- Pt(S)[n(100)x(110)] stepped platinum single crystals modified by copper adatoms. *Electrochimica Acta*, v. 278, p. 165–175, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.05.038>.
- [49] SAFONOVA, T. Y.; PETRII, O. A. Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 448, p. 211–216, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00110-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00110-1).
- [50] SHIMAZU, K.; GOTO, R.; TADA, K. Electrochemical Reduction of Nitrate Ions on Tin-Modified Platinum and Palladium Electrodes. *Chemistry Letters*, v. 31, p. 204–205, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1246/CL.2002.204>.
- [51] TAGUCHI, S.; FELIU, J. M. Electrochemical reduction of nitrate on Pt(S)[n(1 1 1) × (1 1 1)] electrodes in perchloric acid solution. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6023–6033, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.03.057>.
- [52] FIGUEIREDO, M. C.; SOUZA-GARCIA, J.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Nitrate reduction on Pt(1 1 1) surfaces modified by Bi adatoms. *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 1760–1763, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2009.07.010>.
- [53] FIGUEIREDO, M. C.; SOLLA-GULLÓN, J.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Nitrate reduction at Pt(1 0 0) single crystals and preferentially oriented nanoparticles in neutral media. *Catalysis Today*, v. 202, p. 2–11, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2012.02.038>.
- [54] YANG, J.; CALLE-VALLEJO, F.; DUCA, M.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate on a Pt electrode modified by p-block metal adatoms in acid solution. *ChemCatChem*, v. 5, p. 1773–1783, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/CCTC.201300075>.
- [55] MOLODKINA, E. B.; BOTRYAKOVA, I. G.; RUDNEV, A. V.; EHRENBURG, M. R. Redox-transitions in NO/NH<sub>3</sub> adlayers on a Pt(111) electrode in an acidic solution. *Electrochimica Acta*, v. 444, p. 141997, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.141997>.
- [56] HUANG, Y. et al. Pulsed electroreduction of low-concentration nitrate to ammonia. *Nature Communications*, v. 14, n. 1, p. 1–10, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43179-1>.
- [57] CHEN, K. et al. Single-atom Bi alloyed Pd metallene for nitrate electroreduction to ammonia and destabilize \*NO on Bi<sub>1</sub>Pd, leading to the reduced energy barrier of the potential-determining step (\*NO→\*NOH) and enhanced protonation energetics of NO<sub>3</sub>. *Advanced Functional Materials*, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202209890>.
- [58] ZHAO, Y. et al. Plasmon-enhanced electroreduction activity of Au-AgPd Janus nanoparticles for ochratoxin A detection. *Food Chemistry*, v. 412, p. 135526, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.135526>.
- [59] XU, H. et al. Bimetallic PdCu nanocrystals immobilized by nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for electrocatalytic denitrification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 3861–3868, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B17880>.
- [60] XU, Y. et al. Ultralow-content Pd in-situ incorporation mediated hierarchical defects in corner-etched Cu<sub>2</sub>O octahedra for enhanced electrocatalytic nitrate

- reduction to ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 306, p. 121094, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121094>.
- [61] HU, C. et al. Nitrate electro-sorption/reduction in capacitive deionization using a novel Pd/NiAl-layered metal oxide film electrode. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 475–482, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.10.167>.
- [62] SOTO-HERNÁNDEZ, J. et al. Electrochemical reduction of NO<sub>x</sub> species at the interface of nanostructured Pd and PdCu catalysts in alkaline conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 259, p. 118048, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118048>.
- [63] SHIH, Y. J. et al. Manipulating the crystalline morphology and facet orientation of copper and copper-palladium nanocatalysts supported on stainless steel mesh with the aid of cationic surfactant to improve the electrochemical reduction of nitrate and N<sub>2</sub> selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 273, p. 119053, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119053>.
- [64] MUMTARIN, Z. et al. Electro-kinetics of conversion of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> into NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and sensing of nitrate ions via reduction reactions at copper immobilized platinum surface in the neutral medium. *Electrochimica Acta*, v. 346, p. 135994, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.135994>.
- [65] HOSSAIN, M. M. et al. Reduction of nitrate on tin-modified palladium-platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 864, p. 114041, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2020.114041>.
- [66] LIM, J. et al. Structure sensitivity of Pd facets for enhanced electrochemical nitrate reduction to ammonia. *ACS Catalysis*, v. 11, p. 7568–7577, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.1C01413>.
- [67] LI, X. et al. Sub-nm RuO<sub>x</sub> clusters on Pd metallene for synergistically enhanced nitrate electroreduction to ammonia. *ACS Nano*, v. 17, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSANO.2C07911>.
- [68] WU, Z. L.; SHIH, Y. J. Bimetallic palladium-tin nanoclusters, PdSn(2 0 0) and PdSn(1 0 1), templated with cationic surfactant for electrochemical denitrification toward N<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> selectivity. *Chemical Engineering Journal*, v. 433, p. 133852, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.133852>.
- [69] LIU, M. et al. Electroreduction of nitrate to ammonia on palladium-cobalt-oxygen nanowire arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, p. 13169–13176, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C19412>.
- [70] LIU, F. et al. High-index surface structure engineering of Au-Pd concave triple-octahedrons for boosting electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 11, p. 1631–1637, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C07101>.
- [71] LI, Y.; WANG, C.; YANG, L.; GE, W.; SHEN, J.; ZHU, Y.; LI, C. Enhancement of nitrate-to-ammonia on amorphous CeO<sub>x</sub>-modified Cu via tuning of active hydrogen supply. *Advanced Energy Materials*, v. 14, 2024, p. 2303863. DOI: 10.1002/AENM.202303863.
- [72] ZHOU, J.; ZHU, Y.; WEN, K.; PAN, F.; MA, H.; NIU, J.; WANG, C.; ZHAO, J. Efficient and selective electrochemical nitrate reduction to N<sub>2</sub> using a flow-through zero-gap electrochemical reactor with a reconstructed Cu(OH)<sub>2</sub>

- cathode: insights into the importance of inter-electrode distance. *Environmental Science & Technology*, v. 58, 2024, p. 4824–4836. DOI: 10.1021/ACS.EST.3C10936.
- [73] DU, F.; YAO, Z.; XIANG, J.; LI, J.; WANG, C.; ZHANG, C.; HU, T.; LIU, J.; LI, C.; GUO, C. Heteroatoms co-doped copper nanocrystals with negatively shifted d-band center for selective nitrate-to-ammonia production. *Applied Surface Science*, v. 608, 2023, p. 155057. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2022.155057.
- [74] LI, J.; WANG, B.; WANG, H.; JIA, J.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; TU, M.; LI, H.; XU, C. Ru-doped ultrasmall Cu nanoparticles decorated with carbon for electroreduction of nitrate to ammonia. *Inorganic Chemistry*, v. 63, 2024, p. 3955–3961. DOI: 10.1021/ACS.INORGCHEM.3C04446.
- [75] XUE, Y.; YU, Q.; FANG, J.; JIA, Y.; WANG, R.; FAN, J. A wetting and capture strategy overcoming electrostatic repulsion for electroreduction of nitrate to ammonia from low-concentration sewage. *Small*, 2024, p. 2400505. DOI: 10.1002/SMLL.202400505.
- [76] CHENG, J.; SUN, W.; DAI, G.; YANG, X.; XIA, R.; XU, Y.; YANG, X.; TU, W. Electroreduction of nitrate to ammonia on atomically-dispersed Cu-N4 active sites with high efficiency and stability. *Fuel*, v. 332, 2023, p. 126106. DOI: 10.1016/J.FUEL.2022.126106.
- [77] SHEN, Z.; YU, Y.; ZHAO, Z.; ZHANG, S.; XU, S.; YANG, S.; HU, Y. Highly distributed amorphous copper catalyst for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 445, 2023, p. 130651. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.130651.
- [78] TIAN, L.; HAO, R.; ZHOU, Y. X.; ZHANG, Y.; GUAN, Q. X.; LIU, Y. P.; LI, W. Lignin-derived ordered mesoporous carbon-supported bimetallic Cu-Co nanoparticles for enrichment and electroreduction of nitrate to ammonia. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 11, 2023, p. 15865–15875. DOI: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.3C03820.
- [79] SONG, Z.; LIU, Y.; ZHONG, Y.; GUO, Q.; ZENG, J.; GENG, Z. Efficient electroreduction of nitrate into ammonia at ultralow concentrations via an enrichment effect. *Advanced Materials*, v. 34, 2022, p. 2204306. DOI: 10.1002/ADMA.202204306.
- [80] FANG, L.; WANG, S.; LU, S.; YIN, F.; DAI, Y.; CHANG, L.; LIU, H. Efficient electroreduction of nitrate via enriched active phases on copper-cobalt oxides. *Chinese Chemical Letters*, v. 35, 2024, p. 108864. DOI: 10.1016/J.CCLET.2023.108864.
- [81] SONG, M.; XING, Y.; LI, Y.; LIU, D.; HAN, E.; GAO, Y.; YANG, Z.; YANG, X.; HE, Y. Fe and Cu double-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorod with abundant oxygen vacancies: A high-rate electrocatalyst for tandem electroreduction of nitrate to ammonia. *Inorganic Chemistry*, v. 62, 2023, p. 16641–16651. DOI: 10.1021/ACS.INORGCHEM.3C02834.
- [82] SUN, L.; YAO, H.; WANG, Y.; ZHENG, C.; LIU, B. Mesostructures engineering to promote selective nitrate-to-ammonia electroreduction. *Advanced Energy Materials*, v. 13, 2023, p. 2303054. DOI: 10.1002/AENM.202303054.
- [83] WANG, Y.; RAHIMNEJAD, S.; SUN, W. J.; LI, L. X.; ZHANG, H. Y.; CAO, Q.; HE, J. H. Bimetallic Cu-Fe catalysts on MXene for synergistically electrocatalytic conversion of nitrate to ammonia. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 648, 2023, p. 595–603. DOI: 10.1016/J.JCIS.2023.06.008.

- [84] WANG, W.; CHEN, J.; TSE, E. C. M. Synergy between Cu and Co in a layered double hydroxide enables close to 100% nitrate-to-ammonia selectivity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 145, 2023, p. 26678–26687. DOI: 10.1021/JACS.3C08084.
- [85] GU, Z.; ZHANG, Y.; WEI, X.; DUAN, Z.; GONG, Q.; LUO, K. Intermediates regulation via electron-deficient Cu sites for selective nitrate-to-ammonia electroreduction. *Advanced Materials*, v. 35, 2023, p. 2303107. DOI: 10.1002/ADMA.202303107.
- [86] SONG, Z.; QIN, L.; LIU, Y.; ZHONG, Y.; GUO, Q.; GENG, Z.; ZENG, J. Efficient electroreduction of nitrate to ammonia with CuPd nanoalloy catalysts. *ChemSusChem*, v. 16, 2023, p. e202300202. DOI: 10.1002/CSSC.202300202.
- [87] ZHANG, R.; HONG, H.; LIU, X.; ZHANG, S.; LI, C.; CUI, H.; WANG, Y.; LIU, J.; HOU, Y.; LI, P.; HUANG, Z.; GUO, Y.; ZHI, C. Molecular engineering of a metal-organic polymer for enhanced electrochemical nitrate-to-ammonia conversion and zinc nitrate batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 62, 2023, p. e202309930. DOI: 10.1002/ANIE.202309930.
- [88] HE, M.; CHEN, R.; ZHONG, Y.; LI, H.; CHEN, S.; ZHANG, C.; DENG, S.; GAO, F. Prussian blue analog derived Cu doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for promoting electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 681, 2024, p. 132746. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2023.132746.
- [89] XU, Y.; CHENG, C.; ZHU, J.; ZHANG, B.; WANG, Y.; YU, Y. Sulphur-boosted active hydrogen on copper for enhanced electrocatalytic nitrate-to-ammonia selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, p. e202400289. DOI: 10.1002/anie.202400289.
- [90] HE, M.; CHEN, R.; ZHONG, Y.; LI, H.; CHEN, S.; ZHANG, C.; DENG, S.; GAO, F. Prussian blue analog derived Cu doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for promoting electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 681, p. 132746, 2024. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132746.
- [91] WANG, Y.; WANG, S.; FU, Y.; SANG, J.; ZANG, Y.; WEI, P.; LI, H.; WANG, G.; BAO, X. Synergistic catalytic conversion of nitrate into ammonia on copper phthalocyanine and FeNC two-component catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 56, p. 104–113, 2024. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(23\)64578-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64578-4).
- [92] BAI, L.; FRANCO, F.; TIMOSHENKO, J.; RETTENMAIER, C.; SCHOLTEN, F.; JEON, H. S.; YOON, A.; RÜSCHER, M.; HERZOG, A.; HAASE, F. T.; KÜHL, S.; CHEE, S. W.; BERGMANN, A.; BEATRIZ, R. C. Electrocatalytic nitrate and nitrite reduction toward ammonia using Cu<sub>2</sub>O nanocubes: active species and reaction mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/JACS.3C13288>.
- [93] LUO, W.; GUO, Z.; YE, L.; WU, S.; JIANG, Y.; XU, P.; WANG, H.; QIAN, J.; ZHOU, X.; TANG, H.; GE, Y.; GUAN, J.; YANG, Z.; NIE, H. Electrical-driven directed-evolution of copper nanowires catalysts for efficient nitrate reduction to ammonia. *Small*, v. 2311336, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/SMLL.202311336>.
- [94] XU, Y.; SUN, W.; CHENG, J.; YANG, X.; DAI, G.; LIU, J. Enhancing hydrogenation with Co/Cu foam electrode to achieve wide-range

- electroreduction of nitrate to ammonia. *Electrochimica Acta*, v. 472, p. 143348, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.143348>.
- [95] HU, Q.; HUO, Q.; QI, S.; DENG, X.; ZHUANG, J.; YU, J.; LI, X.; ZHOU, W.; LV, M.; CHEN, X.; WANG, X.; FENG, C.; YANG, H.; HE, C. Unconventional synthesis of hierarchically twinned copper as efficient electrocatalyst for nitrate–ammonia conversion. *Advanced Materials*, v. 36, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ADMA.202311375>.
- [96] XU, M.; XIE, Q.; DUAN, D.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; ZHOU, H.; LI, X.; WANG, Y.; GAO, P.; YE, W. Atomically dispersed Cu sites on dual-mesoporous N-doped carbon for efficient ammonia electrosynthesis from nitrate. *ChemSusChem*, v. 15, e202200231, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/CSSC.202200231>.
- [97] WANG, Z.; SUN, C.; BAI, X.; WANG, Z.; YU, X.; TONG, X.; WANG, Z.; ZHANG, H.; PANG, H.; ZHOU, L.; WU, W.; LIANG, Y.; KHOSLA, A.; ZHAO, Z. Facile synthesis of carbon nanobelts decorated with Cu and Pd for nitrate electroreduction to ammonia. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, p. 30969–30978, 2022. Disponível em: [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C09357/ASSET/IMAGES/LARGE/AM2C09357\\_0006.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C09357/ASSET/IMAGES/LARGE/AM2C09357_0006.JPEG).
- [98] ÖZNÜLÜER, T.; ÖZDURAK, B.; ÖZTÜRK DOĞAN, H. Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 699, p. 1–5, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2013.04.001>.
- [99] MOOZARM NIA, P.; MENG, W. P.; ALIAS, Y.; GERMAN, N.; POPOV, A.; RAMANAVICIENE, A.; PANDEY, R.; ALMOG, R. O.; SVERDLOV, Y.; NGUYEN, T. P. T.; NGUYEN, V. T.; LE, V. H. Catalytic activity for nitrate electroreduction of nano-structured polypyrrole films electrochemically synthesized onto a copper electrode. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 1, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2043-6254/1/1/015003>.
- [100] CHAVEZ, M. E.; BISET-PEIRÓ, M.; MURCIA-LÓPEZ, S.; MORANTE, J. R. Cu<sub>2</sub>O-Cu@Titanium surface with synergistic performance for nitrate-to-ammonia electrochemical reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 11, p. 3633–3643, 2023. Disponível em: [https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C05885/ASSET/IMAGES/LARGE/SC2C05885\\_0006.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C05885/ASSET/IMAGES/LARGE/SC2C05885_0006.JPEG).
- [101] LEVIN, E. E.; MOROZOV, D. A.; FROLOV, V. V.; ARKHAROVA, N. A.; KHMELENIN, D. N.; ANTIPOV, E. V.; NIKITINA, V. A. Roughness factors of electrodeposited nanostructured copper foams. *Nanomaterials*, v. 13, p. 3011, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/NANO13233011/S1>.
- [102] LIU, J. X.; RICHARDS, D.; SINGH, N.; GOLDSMITH, B. R. Activity and selectivity trends in electrocatalytic nitrate reduction on transition metals. *ACS Catalysis*, v. 9, p. 7052–7064, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B02179/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2019-02179Z\\_M009.GIF](https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B02179/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2019-02179Z_M009.GIF).
- [103] NASSAR, H.; ZYOUD, A.; HELAL, H. H. S.; KIM, T. W.; HILAL, H. S. Effective and selective electroreduction of aqueous nitrate catalyzed by copper particles on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Management*, v.

- 305, p. 114420, 2022. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.114420>.
- [104] REYTER, D.; BÉLANGER, D.; ROUÉ, L. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 5977–5984, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.03.048>.
- [105] YANG, W. J.; YANG, L. H.; PENG, H. J.; LV, S. H.; SHARIF, H. M. A.; SUN, W.; LI, W.; YANG, C.; LIN, H. Perovskite oxide  $\text{LaMO}_3\text{-}\delta$  (M = Fe, Co, Ni and Cu) cathode for efficient electroreduction of nitrate. *Separation and Purification Technology*, v. 295, 2022. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121278>.
- [106] SUN, J.; GARG, S.; XIE, J.; ZHANG, C.; WAITE, T. D. Electrochemical reduction of nitrate with simultaneous ammonia recovery using a flow cathode reactor. *Environmental Science & Technology*, v. 56, p. 17298–17309, 2022. DOI: 10.1021/acs.est.2c06033.
- [107] WANG, X. H.; WANG, Z. M.; HONG, Q. L.; ZHANG, Z. N.; SHI, F.; LI, D. S.; LI, S. N.; CHEN, Y. Oxygen-vacancy-rich  $\text{Cu}_2\text{O}$  hollow nanocubes for nitrate electroreduction reaction to ammonia in a neutral electrolyte. *Inorganic Chemistry*, v. 61, p. 15678–15685, 2022. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02716.
- [108] YU, C. L.; CHEN, H. Y.; LO, N. C.; LEE, C. L.; CHEN, P. Y. Enhanced catalytic activity of copper nanoparticles electrochemically co-deposited with cadmium towards the electroreduction of nitrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 914, p. 116325, 2022. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116325.
- [109] ARMIJO, F.; ISAACS, M.; RAMÍREZ, G.; TROLLUND, E.; CANALES, J.; AGUIRRE, M. J. Electrocatalytic reduction of nitrate ion on Cu and Ni poly-tetraaminophenylporphyrin-modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 566, p. 315–322, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.11.043.
- [110] JIANG, G.; PENG, M.; HU, L.; OUYANG, J.; LV, X.; YANG, Z.; LIANG, X.; LIU, Y.; LIU, H. Electron-deficient  $\text{Cu}\delta^+$  stabilized by interfacial Cu–O–Al bonding for accelerating electrocatalytic nitrate conversion. *Chemical Engineering Journal*, v. 435, p. 134853, 2022. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.134853>.
- [111] GONG, Z.; ZHONG, W.; HE, Z.; LIU, Q.; CHEN, H.; ZHOU, D.; ZHANG, N.; KANG, X.; CHEN, Y. Regulating surface oxygen species on copper (I) oxides via plasma treatment for effective reduction of nitrate to ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 305, p. 121021, 2022. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.121021>.
- [112] FENG, T.; LI, F.; HU, X.; WANG, Y. Selective electroreduction of nitrate to ammonia via  $\text{NbWO}_6$  perovskite nanosheets with oxygen vacancy. *Chinese Chemical Letters*, v. 34, p. 107862, 2023. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2022.107862>.
- [113] LI, F.; ZHANG, P.; ZHANG, W.; FANG, D.; LI, K. Activity trend and possible descriptor of  $\text{LaBO}_3$  (B = Cr, Mn, Fe, Co) perovskite catalysts for electroreduction of nitrate. *Chemical Engineering Journal*, v. 472, p. 145148, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145148>.
- [114] CHU, K.; ZONG, W.; XUE, G.; GUO, H.; QIN, J.; ZHU, H.; ZHANG, N.; TIAN, Z.; DONG, H.; MIAO, Y. E.; ROEFFAERS, M. B. J.; HOFKENS, J.; LAI, F.; LIU,

- T. Cation substitution strategy for developing perovskite oxide with rich oxygen vacancy-mediated charge redistribution enables highly efficient nitrate electroreduction to ammonia. *Journal of the American Chemical Society*, v. 145, p. 21387–21396, 2023. Disponível em: [https://doi.org/10.1021/JACS.3C06402/ASSET/IMAGES/LARGE/JA3C06402\\_0005.JPEG](https://doi.org/10.1021/JACS.3C06402/ASSET/IMAGES/LARGE/JA3C06402_0005.JPEG).
- [115] ZHANG, W.; LI, F.; ZHANG, W.; WANG, Y.; LIU, S.; MO, X.; LI, K. B-site cation synergy in Mn doped LaCoO<sub>3</sub> for enhanced electrocatalysts for electrochemical reduction of nitrate. *Separation and Purification Technology*, v. 317, p. 123775, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.123775>.
- [116] ZHENG, H. et al. Perovskites with enriched oxygen vacancies as a family of electrocatalysts for efficient nitrate reduction to ammonia. *Small*, v. 19, 2023. DOI: 10.1002/SMLL.202205625.
- [117] GONG, Z. et al. Modulating metal-nitrogen coupling in anti-perovskite nitride via cation doping for efficient reduction of nitrate to ammonia. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 62, 2023. DOI: 10.1002/ANIE.202308775.
- [118] YANG, L. H. et al. Nitrogen-based fertilizer recovery from nitrate wastewater: A novel electrocatalyst for ammonia synthesis and a new strategy for ammonia absorption. *Separation and Purification Technology*, v. 348, 2024. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2024.127781.
- [119] YANG, L. et al. Insight into the in-situ surface reconstruction of perovskite BiFeO<sub>3</sub> for boosting nitrate electroreduction to ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental and Energy*, v. 349, 2024. DOI: 10.1016/J.APCATB.2024.123864.