



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



**ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE NITRATO E OXIDAÇÃO DE
NITRITO EM ELETRODOS DE DIAMANTES DOPADOS COM BORO (BDD)
MODIFICADOS COM SISTEMAS BIMETÁLICOS Cu-Pd E Cu-Sn**

**RELATÓRIO PARCIAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PERÍODO DE ABRIL A JULHO DE 2011)
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Diego Henrique de Lima Souza (Univap, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: diegosouza@univap.net

Maurício R. Baldan (CTE/LAS/INPE, Orientador)
E-mail: baldan@las.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Jorge T. Matsushima (CTE/LAS/INPE, Pesquisador)
Dra. Neidenêi G. Ferreira (CTE/LAS/INPE, Pesquisador)

Julho de 2011

RESUMO

Este relatório parcial consiste em apresentar, inicialmente, uma análise comparativa de filmes de diamante dopado com boro micro (BDD) e nanocristalinos (BDND) com a finalidade de avaliar a diferença em termos de morfologia e estrutura destes filmes com relação ao comportamento eletroquímico do nitrito. A partir das condições otimizadas referentes à determinação eletroquímica de nitrito, iniciou-se o processo de modificação superficial dos filmes de diamante com o sistema Cu-Pd visando o aumento da área eletroativa para incremento do sinal eletroanalítico, tendo como finalidade melhorar a sensibilidade de análise. O procedimento de modificação foi feito por eletrodeposição, que consiste de uma técnica simples, rápida e eficiente. Os resultados iniciais referentes à modificação superficial com o sistema Cu/Pd foram satisfatórios, e os processos eletroquímicos do sistema Cu/Pd avaliados por voltametria cíclica foram evidentes. De uma forma geral, os resultados preliminares apresentados neste relatório evidenciam uma grande perspectiva em aplicar filmes de diamante na análise de nitrito e nitrato.

INTRODUÇÃO

Filmes de BDD e BDND foram utilizados para a análise quantitativa de nitrito, devido as suas consideráveis propriedades intrínsecas, dentre elas podem ser citadas a sua ampla janela de potencial, baixa corrente capacitiva, fraca adsorção de moléculas e a estabilidade química. Associado a essas propriedades, o aumento da área superficial eletroativa tem sido explorado, objetivando-se um aumento do sinal eletroanalítico, o qual é de grande importância quando se deseja obter um material cada vez mais sensível, isto é, um material que permita analisar apenas pequenos traços da espécie de interesse.

Tal estudo é de suma importância, uma vez que, com o grande crescimento da população mundial, vem sendo desenvolvido novos processos para melhorar e aumentar a produção e durabilidade dos alimentos, sendo que uma das maneiras é a utilização de sais de nitrato e nitrito, tanto como fertilizante como conservante em produtos cárneos e queijos. Conseqüentemente, tem-se um grande aumento da quantidade nos leitões aquosos, o que torna o seu consumo inviável aos seres humanos, uma vez que, o seu excesso, pode vir a causar sérios riscos aos mesmos devido à formação de compostos carcinogênicos (N-nitrosaminas) ao reagirem com aminas secundárias e terciárias. Por esta razão, dentre as inúmeras metodologias para análise de nitrato e nitrito, a detecção

eletroquímica [1] tem sido muito utilizada, uma vez que proporciona uma determinação simples e rápida.

OBJETIVOS

A primeira etapa de execução do projeto teve como objetivo:

- (a) Fazer o levantamento bibliográfico sobre o assunto proposto;
- (a) Aprender a manusear o Potenciostato/Gavanostato Autolab PGSTAT 302 e conhecer as técnicas empregadas nas análises eletroquímicas de interesse;
- (b) Estudar, isoladamente, os processos de oxidação e redução do nitrito em diferentes faixas de pH, utilizando um mesmo eletrólito de suporte;
- (c) Estudar diferentes faixas de pH, para determinar a melhor condição de análise de nitrito sobre os eletrodos BDD e BDND;
- (d) Modificar a superfície dos eletrodos BDD e BDND com sistema bimetálico Cu/Pd.

EXPERIMENTAL

Filmes BDD e BDND utilizados nestes estudos foram crescidos sobre substratos de silício usando a técnica de deposição química a vapor em um reator de filamento quente a 750°C e 650°C, respectivamente. Para o crescimento de filmes BDD foi usada uma mistura de 99% vol. H₂ e 1% vol. CH₄ a uma pressão de 50 torr durante 18 horas. Filmes BDND foram crescidos usando uma mistura gasosa contendo 1% vol. CH₄, 65 % vol. Ar e 34 % vol. H₂ a uma pressão de 30 torr durante 16 horas. A dopagem com boro foi realizada a partir de uma fonte adicional de H₂ que carrega o boro para o reator após passar por um borbulhador contendo uma solução de B₂O₃ dissolvida em CH₃OH. O H₂ e B₂O₃/CH₃OH/H₂ foram controlados de tal maneira a obter a razão B/C desejada. A partir de medidas de Mott Schottky, determinou-se o nível de dopagem dos filmes, o qual foi da ordem de 10²⁰ átomos de B cm⁻³. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um equipamento JEOL modelo JSM-5310. A qualidade dos filmes foi analisada por espectroscopia Raman em um equipamento Renishaw 2000 com laser de argônio (514 nm). As medidas eletroquímicas foram realizadas usando uma célula eletroquímica de três eletrodos acoplada a um equipamento Autolab PAGSTAT 302. Filmes BDD e BDND foram usados como eletrodos de trabalho com área geométrica em contato com o eletrólito de 0,27 cm². Um fio de platina foi usado como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl foi usado como referência. A resposta eletroquímica do nitrito foi avaliada por voltametria cíclica

usando soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão Britton-Robinson (BR) com diferentes valores de pH. A sensibilidade e o limite de detecção de nitrito foram avaliados por voltametria de onda quadrada aplicando-se as melhores condições eletroanalíticas analisadas. Com relação aos estudos de modificação superficial com o sistema Cu/Pd, foram usadas soluções contendo (a) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, (b) $1,0 \times 10 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2$ e (c) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 1,0 \times 10 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2$. Em todas as soluções foi usado como eletrólito de suporte $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. A caracterização dos processos redox foi avaliada por voltametria cíclica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise comparativa dos filmes BDD e BDND na determinação eletroquímica do nitrito foi feita usando filmes na condição “*as grown*” e após passar por um tratamento com plasma de hidrogênio. O tratamento foi feito com a finalidade de modificar a superfície com hidrogênio para avaliar sua contribuição no aumento da sensibilidade analítica. Primeiramente, o comportamento eletroquímico do nitrito foi caracterizado por voltametria cíclica (não mostrado) em soluções tampão com diferentes valores de pH, uma vez que o mecanismo reacional do nitrito é dependente do pH [2]. Um maior envolvimento de corrente anódica associado à oxidação de nitrito foi observado em um tampão BR pH 6.0. A partir desta condição, foi determinado o limite de detecção de nitrito por voltametria de onda quadrada onde se aplicou os melhores parâmetros (frequência de 80 Hz e amplitude da onda de 50 mV) analisados.

A Figura 1 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação de nitrito sobre os eletrodos “*as grown*” (a) BDND e (b) BDD em diferentes concentrações de nitrito. As curvas analíticas obtidas para ambos estão inseridas na Figura 1. O potencial de pico de oxidação de nitrito nos dois filmes foi de, aproximadamente, de 1.2 V e a dependência linear da intensidade de corrente com a concentração de nitrito foi verificada no intervalo de $9,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O limite de detecção (LD) calculado para o BDD e BDND a partir de $3\sigma / \theta$, (σ : desvio padrão da média aritmética das correntes obtidas de 10 voltamogramas do branco e θ : inclinação da reta) foi de $8,32 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $20,35 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Após o tratamento com plasma de hidrogênio (voltamogramas de onda quadrada e curva analítica não apresentada) verificou-se uma diminuição considerável do LD ($5,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) para o BDND, mas para o BDD a oxidação de nitrito não foi observada. Com base

nesses resultados, fica evidente que o plasma de hidrogênio se mostrou mais eficiente quando a superfície apresenta maior quantidade de carbono sp^2 melhorando a resposta de análise. Porém, quando filme apresenta pouco carbono sp^2 , como é o caso do BDD, o tratamento é ineficiente, piorando a condição superficial do filme.

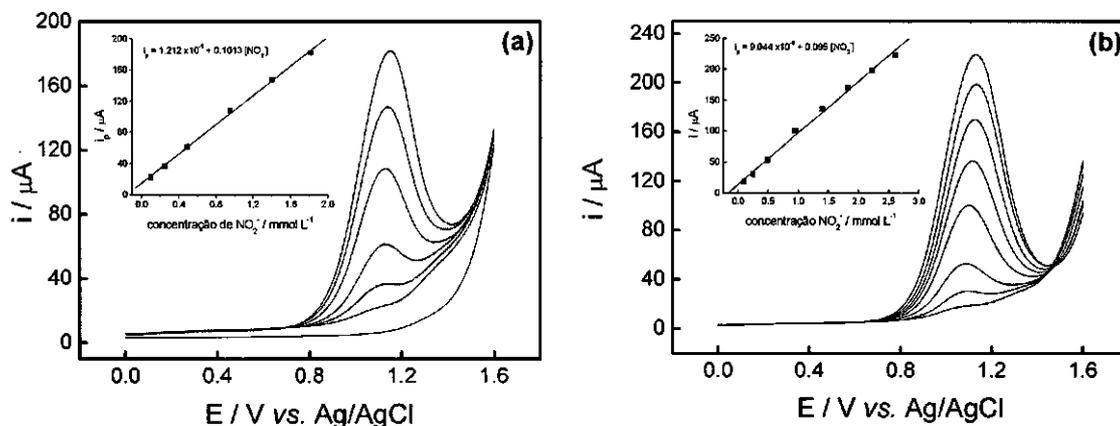


Figura 1: Voltamogramas de onda quadrada dos eletrodos (a) BDND e (b) BDD em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR com um intervalo de concentração de $9 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito. $F = 80 \text{ Hz}$ a amplitude = 50 mV . Inserção curvas analíticas.

Com base nos limites de detecção obtidos, visto que estes são próximos ao valor máximo permitido segundo ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a segunda etapa objetiva a modificação dos filmes de diamante utilizados visando-se conseguir um limite de detecção ainda menor, o qual venha a ser condizente com o valor estimado pela legislação. Optou-se pela modificação com sistemas bimetalícos de Cu-Pd, uma vez que, estudos recentes mostraram que a modificação da superfície do filmes com nanopartículas de Cu resulta em uma melhor atividade eletroanalítica para a redução de nitrito quando comparados a outros materiais como níquel, grafite e platina. Outro fator considerado de suma importância é a fácil modificação da superfície por simples deposição eletroquímica do Cu.

Entretanto, sistemas modificados apenas com Cu, apresentam limitação na superfície do BDD quanto à aderência e a formação de subprodutos tóxicos na redução de nitrito. Com o objetivo de reduzir esse problema, é proposto o uso do sistema bimetalíco Cu/Pd, considerado um dos materiais mais promissores, apresentando uma seletividade máxima a N_2 de 60 a 70%, a qual é justificada pelo seu caráter bifuncional, onde o nitrito é reduzido nos sítios de Cu a NO_x e NH_3 e, subsequentemente a N_2 nos sítios de Pd [3]. Além disso, a fraca aderência do Cu sobre a superfície do BDD

anteriormente mencionada pode ser melhorada na forma de um compósito, como é o caso do sistema Cu/Pd.

Com base nessas justificativas, a escolha dos métodos de preparação do sistema bimetalico é fundamental, pois são estes que irão conferir ao filme as suas novas propriedades intrínsecas. E, dentre a gama de métodos existentes, o método de eletrodeposição foi o adotado por ser relativamente simples, ser compatível de processamento em temperatura ambiente e permite o seu controle sobre filmes finos.

Para verificar a possível formação do sistema Cu/Pd sobre o eletrodo BDD foram realizadas medidas de voltametria cíclica. Neste estudo foram usadas três soluções, uma contendo somente o íon cobre, a outra contendo somente o íon paládio e a terceira contendo ambos os íons. Sabendo-se da diferença de energia de adsorção de alguns ânions em solução, tais como sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), cloretos (Cl^-) e percloratos (ClO_4^-) com o superfície do filme de DDB, leva-se em consideração que alguns desses ânions interfiram diretamente no processo de deposição do Cu sobre o filme de DDB. Partindo desse pressuposto, foram avaliadas algumas dessas condições e os melhores resultados quanto a aderência das nanopartículas de Cu, Pd e Cu/Pd sobre filmes de DDB foram alcançados em uma solução contendo HClO_4 como eletrólito de suporte.

A Figura 2 mostra os voltamogramas cíclicos do Cu, Pd e Cu/Pd sobre o DDB. A partir dos voltamogramas cíclicos, a modificação superficial devido à eletrodeposição de nanopartículas metálicas é evidente. Na varredura negativa de potencial, foi verificado o início da deposição de Pd e Cu a ocorrer em 0,48 V e -0,1 V, respectivamente. O sistema Cu/Pd também foi estudado e o processo de deposição ocorreu na mesma região de potencial da deposição de Pd. A evidência da formação da fase intermetálica de Cu/Pd foi confirmada pela diferença do comportamento da corrente envolvida durante o processo de deposição de Cu. Na varredura positiva de potencial, dois picos de oxidação foram observados, os quais podem ser associados a dissolução de fases intermetálicas de Cu/Pd que foram depositadas durante a varredura negativa de potencial.

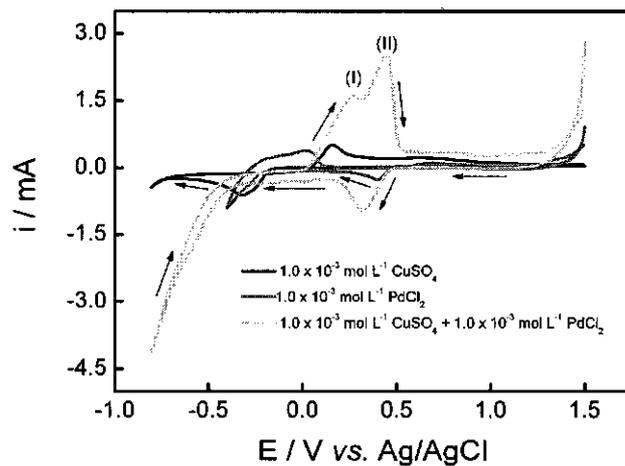


Figura 2: Voltamogramas cíclicos do Cu, Pd e Cu/Pd sobre DDB em (—) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $CuSO_4$, (---) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $PdCl_2$ e (····) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} $CuSO_4$ + $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $PdCl_2$ em $5,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de $HClO_4$. Velocidade de varredura de

CONCLUSÃO

Até o presente momento, este projeto de pesquisa conseguiu atingir apenas parte de seu objetivo. Este período foi importante para se conhecer e aprender as técnicas fundamentais para a realização dos estudos em questão. Além disso, possibilitou compreender as diferenças de comportamento eletroquímico de nitrito em função da morfologia e estrutura dos filmes de diamante a partir do estudo comparativo entre filmes micro e nanocristalinos com relação à análise quantitativa de nitrito em filmes na condição “as grown” e após passar por tratamento de superfície com plasma de hidrogênio. Limites de detecção próximos ao recomendado pelo CONAMA foram alcançados. Visando melhorar a sensibilidade do método, iniciou-se o processo de modificação superficial com o sistema bimetálico Cu/Pd e os resultados preliminares por voltametria cíclica mostraram que os processos eletroquímicos observados são referentes à deposição e dissolução de um composto Cu/Pd sobre o eletrodo BDD. Estes resultados preliminares mostraram que este sistema bimetálico, devido a sua estabilidade sobre a superfície do BDD, pode ser aplicado como um modificador superficial a fim de melhorar a sensibilidade de análise buscando alcançar limites de detecção ainda mais baixos quando comparados aos filmes não modificados.

ETAPAS FUTURAS

Dando continuidade as etapas do projeto pretendem-se:

- (a) Caracterizar a morfologia e estrutura dos filmes de DDB modificados com os sistemas bimetálicos Cu-Pd e Cu-Sn.
- (b) Avaliar a estabilidade dos sistemas bimetálicos Cu-Pd e Cu-Sn eletrodepositados sobre filmes de DDB.
- (c) Analisar qualitativa e quantitativamente os eletrodos de diamante modificados na redução de íons nitrato e nitrito ou na oxidação de nitrito.

REFERÊNCIAS

[1] CAMARGO A., AGUIRRE M.J., CHEUQUEPAN W., CHEN Y.-Y., RAMIREZ G., “Electrooxidation of nitrite mediated by Cu-x-tetraaminoaphenylporphyrin (x=2,3,and 4) glassy carbon-modified electrodes: effect of substituent position”, *Electroanalysis*, 20(24): 2635-2641, 2008.

[2] SPATARU N., RAO T.N., TRYK D.A., FUJISHIMA A., “Determination of nitrite and nitrogen oxides by anodic voltammetry at conductive diamond electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148(3):E112-E117, 2001.

[3] VOOYS A. C. A., VAN SANTEN R. A., VAN VEEN J. A. R., “Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 154(1-2), 203-215, 2000.