

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO COM PLASMA DE HIDROGÊNIO EM FILMES MICRO E NANOCRISTALINOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO NA ANÁLISE ELETROQUÍMICA DE NITRITO

Diego H. L. Souza, Jorge T. Matsushima, Fernando A. Souza, Adriana F. Azevedo, Neidenêi G. Ferreira e Maurício R. Baldan

Laboratório Associado de Sensores em Materiais – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – São José dos Campos – SP – Brasil. diegosouza@univap.net

RESUMO: Neste trabalho, filmes de diamante dopado com boro micro (BDD) e nanocristalinos (BDND) foram aplicados na análise eletroquímica de nitrito. Esta análise foi realizada levando-se em consideração a área superficial e a quantidade de carbono sp^2 presente no contorno de grão, uma vez que existe uma correlação entre o aumento da quantidade de carbono sp^2 em função da diminuição do tamanho de grão nos filmes de diamante. A análise por espectroscopia Raman realizada na condição “as grown”, mostrou uma maior quantidade de carbono sp^2 no filme de BDND. Com relação à sensibilidade eletroanalítica ao nitrito, o filme BDD apresentou melhor resposta na condição “as grown”, enquanto que o BDND foi mais sensível após passar por um tratamento com plasma de hidrogênio. Concluiu-se que na análise eletroquímica de nitrito o fator predominante foi associado à quantidade de carbono sp^2 presente no filme. Esta conclusão é pertinente devido à maior eficiência do tratamento com plasma de hidrogênio com relação à hidrogenação superficial que é mais suscetível ao carbono sp^2 no contorno de grão.

Palavras-Chaves: diamante dopado com boro, detecção eletroquímica, análise de nitrito.

INTRODUÇÃO

Os filmes de diamante dopados com boro têm sido amplamente utilizados na área eletroanalítica de substâncias orgânicas e inorgânicas consideradas como poluentes ambientais altamente prejudiciais à saúde humana [1]. A aplicação desses filmes em eletroanálise se justifica com base nas suas propriedades intrínsecas tais como: ampla janela de potencial, baixa corrente capacitiva, fraca adsorção de moléculas e sua estabilidade química. Juntamente a essas propriedades, o aumento da área superficial eletroativa tem sido estudado com o objetivo de aumentar o sinal de resposta eletroanalítica, visto que se tem o favorecimento da sensibilidade dos filmes, permitindo a obtenção de menores limites de detecção, de forma que é possível identificar traços da espécie de interesse [1]. Esta condição tem sido alcançada graças aos estudos recentes na área nano tecnológica visando à produção de filmes com estruturas cada vez menores, levando a obtenção de novas propriedades não evidenciadas pela matéria “bulk” com as mesmas composições. Talvez, um dos efeitos mais intuitivos seja devido à mudança da razão superfície/volume, onde o fenômeno superfície pode predominar sobre as propriedades físico-químicas “bulk” [2]. Baseado nessas informações, este trabalho tem como objetivo o estudo envolvendo filmes de diamante dopados com boro micro (BDD) e nanocristalinos (BDND) na condição “as grown” e tratados com plasma de hidrogênio em função da sua resposta eletroquímica na análise de nitrito. Atualmente, sais de nitrito são amplamente empregados no controle da corrosão, como fertilizantes nas lavouras, como conservantes alimentícios, dentre outras aplicações. Com isso, tem-se levado a um aumento da concentração de nitrito nas águas, fazendo-se necessário um controle cada vez mais eficaz, visto que o nitrito é uma das espécies nitrogenadas de maior preocupação, tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana, principalmente pela formação de compostos carcinogênicos (N-nitrosaminas) ao reagirem com aminas secundárias e terciárias. Dentre as inúmeras metodologias para análise de nitrito [3], a detecção eletroquímica tem sido muito usada, uma vez que proporciona uma determinação simples e rápida.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes BDD e BDND foram crescidos sobre substrato de silício utilizando-se a técnica de deposição química a vapor em um reator de filamento quente a temperatura de 750°C e 650°C, respectivamente. Para o crescimento de filmes BDD foi utilizado uma mistura contendo 99% vol. H_2 e 1% vol. CH_4 a uma pressão de 50 torr por um período de 18 horas. Os filmes BDND foram crescidos utilizando-se uma mistura gasosa contendo 1% vol. CH_4 , 65 % vol. Ar e 34 % vol. H_2 a uma pressão de 30 torr por um período de 16 horas. O processo de dopagem com boro foi realizado a partir de uma fonte adicional de H_2 que carrega o boro para o reator após passar por um borbulhador contendo uma solução de B_2O_3 dissolvida em CH_3OH . O H_2 e $B_2O_3/CH_3OH/H_2$ foram controlados de forma a se obter a razão B/C desejada. A determinação do nível de dopagem dos filmes foi feita por medidas de Mott Schottky e foi obtida uma dopagem da ordem de 10^{20} átomos de B cm^{-3} . A caracterização morfológica

dos filmes foi feita 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 utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos acoplada a um potenciostato Autolab PAGSTAT 302. Os filmes BDD e BDND foram utilizados como eletrodos de trabalho com área geométrica de $0,27 \text{ cm}^2$. Um eletrodo com 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 utilizando soluções contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do 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 obtidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da superfície dos filmes BDD e BDND na condição “*as grown*” foi obtida por MEV, de forma que se verificou uma considerável variação morfológica e, também, evidenciou a diferença entre o tamanho dos grãos devido à condição de crescimento dos filmes de diamante. A Figura 1(a) apresenta a imagem MEV do filme BDND, observando-se uma morfologia “*cauli-flower*”, a qual é formada por aglomerados de grãos na escala nanométrica. Contudo, a análise morfológica do filme BDD, mostrou a formação de grãos facetados, simétricos, com textura uniforme e orientação predominante (111), como pode ser visualizado na Figura 1(b). Além do aumento da área superficial do filme BDND com relação ao BDD, associada à obtenção de filmes com grãos nanométricos, a diferença morfológica, justificou, também, a modificação estrutural com relação à quantidade de carbono sp^2 presente no contorno de grão, melhor visualizada na Figura 2. Tal evidência foi crucial para a definição das terminações superficiais, sejam essas em H ou O. Desta forma, a evidência de um grão menor no filme BDND, foi fundamental para o aumento de carbono sp^2 no contorno de grão, o que pode ter favorecido as terminações superficiais em O.

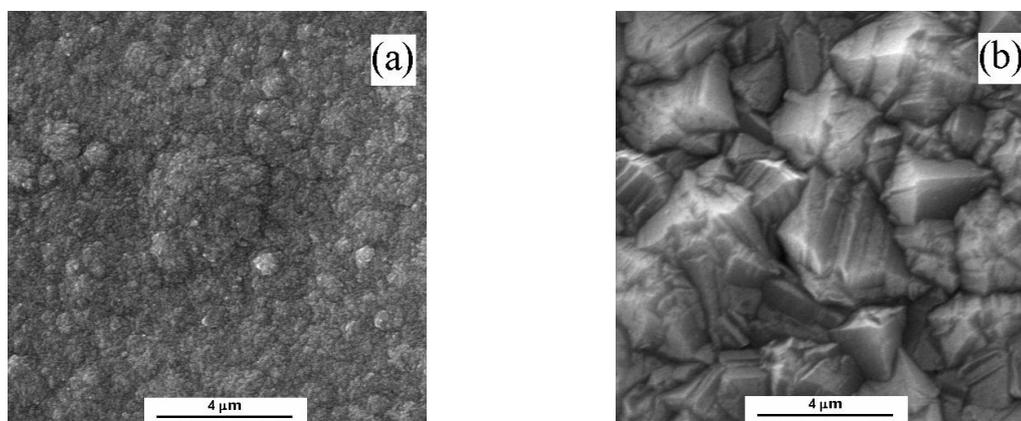


Figura 1: Imagens MEV dos filmes “*as grown*” (a) BDND e (b) BDD.

Outra comparação feita entre filmes BDD e BDND foi demonstrada pelos espectros Raman apresentados na Figura 2. Um pico localizado em 1320 cm^{-1} foi verificado para ambos os filmes, o qual é característico do diamante. A localização de duas bandas em 500 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} , são atribuídas ao processo de dopagem dos filmes de diamante com o boro. Contudo, o filme BDND apresentou uma banda localizada próxima a 1150 cm^{-1} e um pico localizado em 1490 cm^{-1} , as quais estão relacionadas ao transpoliacetileno no contorno de grão. O pico de maior intensidade em 1490 cm^{-1} com relação ao pico G em 1550 cm^{-1} indica a elevada quantidade de carbono sp^2 no contorno de grão, também confirmado pela elevada intensidade do espectro Raman de segunda ordem em 2800 cm^{-1} . Por outro lado, no espectro Raman do BDD apresentado na Figura 2(b) estes picos não são observados justificando a pequena quantidade de carbono sp^2 .

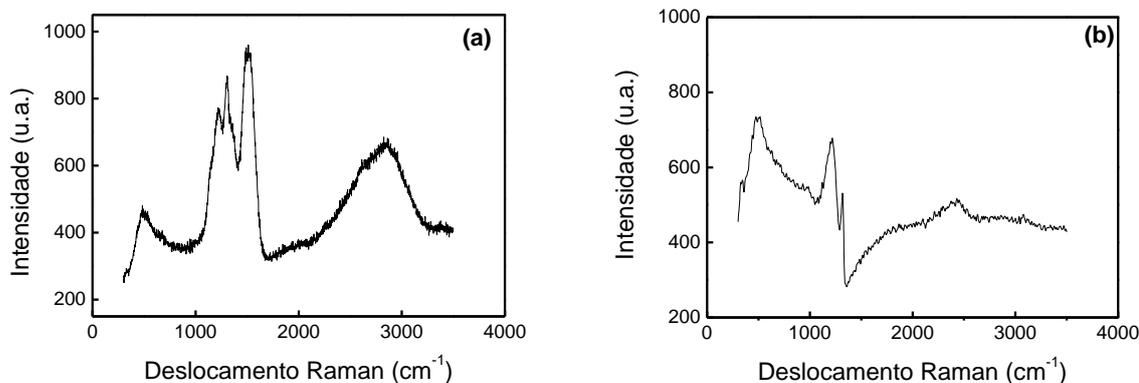


Figura 2: Espectros Raman dos filmes “as grown” (a) BDND e (b) BDD.

A aplicação de filmes BDD e BDND na eletroanálise de nitrito foi realizada utilizando-se os filmes na condição “as grown” e após passar por um tratamento com plasma de hidrogênio, de forma que este tratamento foi realizado buscando-se modificar a superfície dos filmes com hidrogênio para avaliar a sua influência sobre a sensibilidade eletroanalítica. Primeiramente, o comportamento eletroquímico do nitrito foi caracterizado por voltametria cíclica (VC) (não mostrado) em soluções tampão com diferentes valores de pH, a fim de se analisar a melhor resposta do nitrito, visto que o mecanismo reacional é dependente do pH [4]. Foi verificado que houve um maior envolvimento de corrente anódica, o qual está associado ao processo de oxidação do nitrito, em solução de tampão BR pH 6,0. A partir desta condição, foi determinado o limite de detecção de nitrito por voltametria de onda quadrada (VOQ) buscando os melhores parâmetros de análise, obtendo-se uma frequência de 80 Hz e amplitude da onda de 50 mV.

A Figura 3 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 os eletrodos estão inseridas na Figura 3. O potencial de pico de oxidação de nitrito nos dois eletrodos 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 eletrodo 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) observou-se uma considerável redução do LD para o eletrodo BDND ($5,1 \mu\text{mol L}^{-1}$). Entretanto, para o eletrodo BDD o processo de oxidação de nitrito não foi observado. Com base nesses resultados, verificou-se que o plasma de hidrogênio foi efetivo somente no tratamento superficial do eletrodo BDND, uma vez que esse apresenta uma quantidade maior de carbono sp^2 em sua superfície, resultando em uma melhor resposta eletroanalítica. No caso do eletrodo BDD, por apresentar uma menor quantidade de carbono sp^2 , o tratamento com plasma de hidrogênio, foi ineficiente, resultando em uma pior condição superficial para a análise de nitrito.

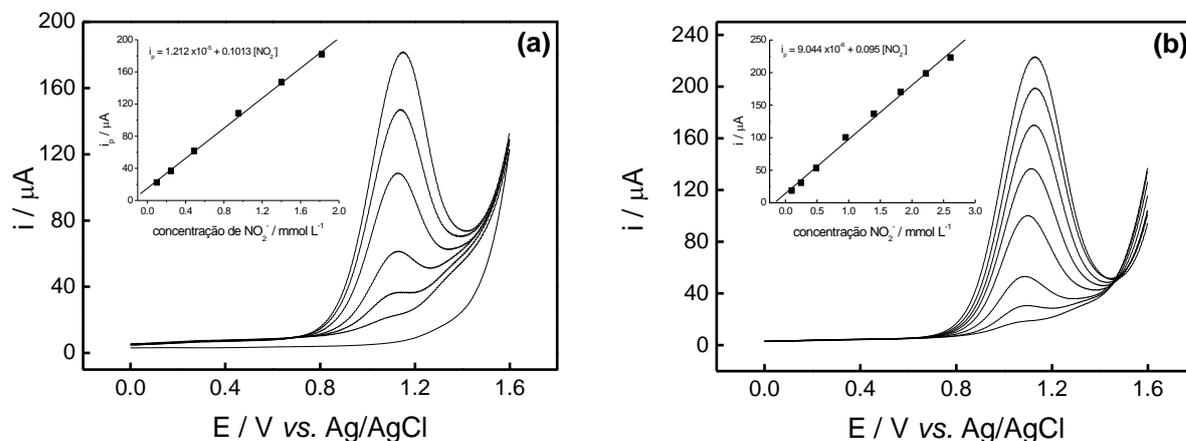


Figura 3: Voltamogramas de onda quadrada dos eletrodos (a) BDND e (b) BDD em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão BR com um intervalo de concentração de $9 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito. $F = 80 \text{ Hz}$ a amplitude = 50 mV. Inserção curvas analíticas.

CONCLUSÕES

Na eletroanálise de nitrito utilizando eletrodos micro e nanocristalinos de diamante, foi verificado uma maior sensibilidade eletroanalítica para nitrito utilizando o filme BDD na condição “*as grown*”. Entretanto, após passar por um tratamento com plasma de hidrogênio, o filme BDND apresentou uma maior sensibilidade eletroanalítica para o nitrito, sendo essa associada à eficiência do tratamento com plasma de hidrogênio na remoção de carbono sp^2 . Por outro lado, o plasma de hidrogênio foi ineficiente no tratamento superficial do filme BDD, piorando, consideravelmente, a sua resposta eletroanalítica no processo de oxidação de nitrito. Portanto, conclui-se que o fator predominante na determinação eletroquímica de nitrito está associado à quantidade de carbono sp^2 . Esta conclusão evidencia a eficiência do tratamento com plasma de hidrogênio com relação à hidrogenação da superfície do filme BDND que foi mais suscetível ao carbono sp^2 no contorno de grão.

AGRADECIMENTOS: FAPESP, CNPq e CAPES

REFERÊNCIAS

- [1] LUONG J.H.R., MALE K.B., GLENNON J. D., “Boron-doped diamond electrode:synthesis, characterization, functionalization and analytical applications”, *Analyst*, 134: 1965-1979, 2009.
- [2] RIU J., MAROTO A., RIUS F.X., “Nanosensors in environmental analysis”, *Talanta*, 69(2):288-301, 2006.
- [3] 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.
- [4] 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.