

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**ESTUDO DA ATIVIDADE DE ELETRODOS MODIFICADOS POR
FTALOCIANINAS METÁLICAS COMO CATALISADORES PARA A
ELETORREDUÇÃO DE NITRATO**

Trabalho de conclusão de
curso apresentado a Universidade
Federal do ABC para obtenção do
grau de Bacharel em Química.

Aluna: Débora de Carvalho Silva

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Janaina de Souza Garcia

Maio de 2014

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| RESUMO..... | 1 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 2 |
| 1.1 Ftalocianinas..... | 4 |
| 2 OBJETIVOS..... | 5 |
| 3 METODOLOGIA | 6 |
| 3.1 Ftalocianinas..... | 6 |
| 3.2 Eletrodos..... | 6 |
| 3.2.1 Eletrodos nanoestruturados | 6 |
| 3.2.2 Eletrodos monocristalinos poliorientados de Pt modificados por MPc | 7 |
| 3.3 Célula Eletroquímica | 7 |
| 3.4 Técnicas Eletroquímicas | 7 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 8 |
| 4.1 Eletrodos nanoestruturados | 8 |
| 4.2 Eletrodos policristalinos..... | 13 |
| 4.2.1 CuPc | 13 |
| 4.2.2 CoPc e FePc..... | 14 |
| 5 CONCLUSÃO | 17 |
| 6 REFERÊNCIAS | 18 |

RESUMO

O estudo da eletrorredução de íons nitrato tem como um dos maiores interesses atuais o tratamento de água, visando contribuir para remediação de problemas ambientais causados pela contaminação de cursos d'água por compostos nitrogenados. Estes compostos são provenientes do uso intensivo de adubos inorgânicos. Sendo assim este trabalho tem por objetivo o estudo da redução de íons de nitrato por meio de eletrodos nanoparticulados e policristalinos de Platina (Pt) modificados com ftalocianinas metálicas. Para as análises foram produzidos dois tipos de eletrodos: eletrodos nanoestruturados preparados por dispersão em carbono vítreo, utilizando catalisadores comerciais em várias concentrações e eletrodos policristalinos preparados variando o recobrimento de ftalocianinas metálicas (MPc) sobre um eletrodo de Pt monocristalina poliorientada. Por meio dos resultados obtidos nos eletrodos nanoestruturados percebeu-se um mecanismo bifuncional nas amostras que fizeram uso de ftalocianina de cobre (CuPc) e Pt, além disso notou-se um favorecimento na redução de nitrato dependendo de onde a CuPc se adsorve e que a quantidade de CuPc utilizada nas amostras também influencia na atividade do eletrodo. Nos eletrodos policristalinos percebeu-se que o tempo de exposição à solução de MPc influencia no recobrimento do eletrodo e que dependendo do tempo de recobrimento temos diferentes cargas de redução. Em análise aos três diferentes tipos de MPc's (ftalocianinas de Cobre, Cobalto e Ferro) foi possível avaliar que cada uma delas apresenta uma resposta diferente a redução de nitrato apresentando maiores e menores cargas de redução dependendo do tempo de recobrimento e tipo de ftalocianina utilizada. Sendo assim é possível concluir que as ftalocianinas metálicas melhoram a atividade dos eletrodos de Pt e que estas apresentam diferentes atividades frente a redução de nitrato.

Palavras Chave: ftalocianinas metálicas, nitrato, água, eletrodos nanoestruturados, eletrodos policristalinos.

1. INTRODUÇÃO

Embora no início da década de 70 o estudo da eletrorredução de íons nitrato tivesse como principal objetivo a obtenção de N_2O (usado como anestésico), NH_3 (usada como fonte de nitrogênio em fertilizantes) e NH_2OH (usada na preparação do precursor do Nylon®) (Petrii e Safonova, 1992; Cunha *et al.*, 1996; Gootzen *et al.*, 1997; Cunha *et al.*, 1999; Dima *et al.*, 2003; Gauthard *et al.*, 2003; Groot e Koper, 2004), atualmente um dos maiores interesses no estudo dessa reação é o tratamento de água, visando remediar os problemas ambientais causados pela contaminação de cursos d'água por lixiviação dos compostos nitrogenados que geram nitratos, provenientes do uso intensivo de adubos inorgânicos (Cunha *et al.*, 1996; Gootzen *et al.*, 1997; Cunha *et al.*, 1999; Dima *et al.*, 2003; Gauthard *et al.*, 2003; Pintar, 2003; Groot e Koper, 2004; Epron *et al.*, 2006). No Brasil, a falta de rede de esgoto em algumas regiões é outro fator que contribui para a contaminação dos lençóis freáticos por nitrato (13^otempo, 2010).

No organismo de recém-nascidos (até 3 meses de idade) o nitrato pode ser convertido a nitrito por ação bacteriana. O nitrito é tóxico porque se liga fortemente à hemoglobina, dificultando o transporte de oxigênio e causando a metemoglobinemia, também conhecida como síndrome do bebê azul (NASCIMENTO *et al.*, 2008). Em adultos o nitrato é convertido, no sistema intestinal, a nitrosaminas que são substâncias carcinogênicas (Pintar, 2003).

A quantidade permitida de nitrato em águas superficiais para uso humano varia de acordo com o país. Na Europa o índice permitido de nitrato dissolvido é de 50 mg L^{-1} (Pintar, 2003). No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) fixou em 10 mg L^{-1} (em nitrogênio) o teor de nitrato em águas para uso público e $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal (Brasil, 24 de julho de 1978). Em geral em área de intensa atividade agrícola na Europa, a quantidade de íons nitrato dissolvida na água pode chegar a 200 mg L^{-1} (Pintar, 2003), enquanto que na cidade de Natal-RN, este índice chega a 30 g/L em algumas áreas (13^otempo, 2010). Portanto, para o uso de mananciais próximos a estas regiões se fará necessário, de forma crescente, promover processos de desnitrificação durante o tratamento de água para uso humano, para evitar riscos à saúde (Pintar, 2003). Atualmente existe um projeto da *European Commission*, envolvendo vários centros de excelência na Europa, que tem como um dos focos de sua pesquisa este tema (*FP7 Initial*

Training Network “ELCAT”, Grant Agreement Nº 214936-2). A remoção de nitratos de água potável é uma importante área de estudo, mas os processos de desnitrificação constituem uma tecnologia ainda em desenvolvimento (Pintar, 2003).

Uma alternativa ainda pouco explorada é a eletrorredução do nitrato. Entretanto, para que a desnitrificação eletroquímica seja possível, ainda muitos estudos necessitam ser feitos sobre a cinética e mecanismos de redução de nitrato em eletrodos seletivos, que permitam a redução do nitrato a N_2 . Outros problemas envolvem a necessidade de uso de eletrólitos fáceis de serem removidos da água, mas sem dúvida o processo eletroquímico pode permitir um controle mais preciso das condições reacionais, por meio do controle do potencial do eletrodo.

O grande número de produtos e intermediários que podem ser formados a partir da redução do nitrato torna complexo o estudo desta reação (Cunha *et al.*, 1996; Dima *et al.*, 2003). Além disso, o mecanismo de reação e a natureza dos produtos depende fortemente do pH, potencial do eletrodo, da natureza do eletrodo e das espécies presentes na solução (Cunha *et al.*, 1996; Cunha *et al.*, 1999; Dima *et al.*, 2003; Groot e Koper, 2004; Figueiredo *et al.*, 2009; Souza-Garcia *et al.*, 2009; Rosca *et al.*, 2009).

A platina tem sido estudada como catalisador para a reação eletroquímica de redução do nitrato há mais de 100 anos e é o único metal para o qual um mecanismo de reação foi proposto (Nishimura *et al.*, 1991; Petrii e Safonova, 1992; Cunha *et al.*, 1999; Dima *et al.*, 2003; Groot e Koper, 2004). Os mecanismos propostos para outros metais são baseados nos da platina.

Foi observado que existe uma relação entre a seletividade do metal em produzir N_2 a partir de NO e sua atividade em reduzir N_2O e, além disso, que nem N_2 nem N_2O são formados a partir de NO adsorvido. Sugere-se, portanto, que o N_2 é formado pela redução de N_2O (Vooy's *et al.*, 2001; Vooy's *et al.*, 2004). Vários estudos reportam que somente houve formação de N_2O e N_2 quando NO estava presente na solução (Vooy's *et al.*, 2001; Dima *et al.*, 2003; Vooy's *et al.*, 2004), sendo que a atividade do catalisador seria inversamente proporcional à estabilidade da ligação NO-metal, ou seja, quanto mais fracamente o NO estiver adsorvido, maior a quantidade de NO em solução e maior a atividade para a produção de N_2O e N_2 (Vooy's *et al.*, 2001; Dima *et al.*, 2003).

Em metais de transição a energia de adsorção do NO é alta e não se observa NO na solução; já em cobre a energia de adsorção é menor e NO é observado na solução. Contudo, em eletrodos de Cu a produção de NO a partir da redução de nitrato em meio ácido aumenta com a corrente, mas não é observada a formação de N₂O, já que o eletrodo se dissolve nestas condições, antes que o NO seja reduzido a N₂O e este a N₂ (Dima *et al.*, 2003). Segundo Miao Li (Li *et al.*, 2009), cátodos de ferro utilizados na redução eletroquímica nitrato, obtiveram uma taxa de redução de nitrato de 93% quando comparados a cátodos de titânio e cobre, os quais obtiveram respostas menos significativas. Os resultados reportados até o presente momento indicam que o uso de catalisadores com mais de um metal podem favorecer a redução de nitrato a N₂O e possivelmente N₂, sendo este um ramo de pesquisa ainda com promissores resultados.

Estudos preliminares mostraram que a ftalocianina de cobre é ativa para a redução de nitrato, formando majoritariamente NO, sendo a produção de NO proporcional à quantidade de ftalocianina no eletrodo (Peres, 2006). Contudo, nenhum estudo de estabilidade do eletrodo ou utilizando ftalocianina de cobre juntamente com outros metais foi feito até o momento.

1.1 Ftalocianinas

As metaloftalocianinas (MPc) (Figura 1) são macromoléculas orgânicas cíclicas que hospedam no seu centro um átomo metálico como Zn, Cu, Mn, Ni, Pt, Al. São muito utilizadas como corante industrial, mas recentemente vêm sendo utilizadas em aplicações de alta tecnologia devido à sua grande estabilidade térmica e química. As MPc constituem uma importante classe de catalisadores (Oni *et al.*, 2005), podendo apresentar algumas vantagens em relação aos óxidos metálicos por proporcionar modelos interessantes para estudos teóricos e experimentais de reações catalíticas. São conhecidas por apresentar boa atividade catalítica frente à oxidação e redução de várias substâncias, incluindo nitrito. Sua alta estabilidade térmica e química favorece sua utilização tecnológica, principalmente sob a forma de filmes finos (Isaacs *et al.*, 1998; Zagal e Cárdenas-Jirón, 2000; Oni *et al.*, 2005).

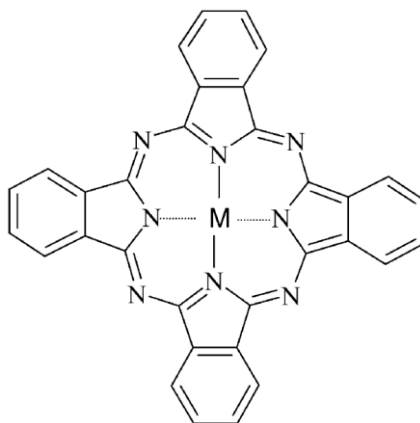


Figura 1: Fórmula estrutural das metaloftalocianinas. M representa o metal.

Atualmente estudos vêm sendo realizados analisando as propriedades fotoquímicas e fotofísicas de novos derivados de ftalocianinas para o emprego como fotossensibilizadores na Terapia Fotodinâmica (Do Nascimento *et al.*, 2013).

Sendo o cobre um metal promissor como catalisador para a redução de nitrato, uma opção para contornar sua pouca estabilidade em meio ácido é a utilização do átomo central de Cu da ftalocianina de cobre (CuPc) como sítio ativo para a reação. Oni demonstrou que eletrodos de CuPc dispersos em carbono Vulcan® são ativos pra a redução de nitrato, tendo como produto NO em solução (Oni *et al.*, 2005). Esse resultado está de acordo com o esperado para o metal cobre (Vooy's *et al.*, 2000; Dima *et al.*, 2003).

De acordo com Chebotareva e Nyokong, 1997, resultados mostram que existe uma melhora considerável no comportamento catalítico de eletrodos de carbono vítreo modificados por ftalocianinas de cobre, ferro e cobalto (FePc e CoPc) em que houve um aumento da corrente de redução. Em adição às MPC, outro metal pode ser usado para completar o mecanismo reduzindo o NO à nitrogênio. A platina é o metal mais estudado até o momento como catalisador dessa reação e pode servir como comparativo para os resultados.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a redução de íons nitrato em:

- Eletrodos nanoparticulados de platina, modificados com CuPc, variando a razão de CuPc/Pt;
- Eletrodos de platina policristalina (monocristal poliorientado), modificados com diferentes recobrimentos de CuPc, CoPc e FePc.

3 METODOLOGIA

3.1 Ftalocianinas

As ftalocianinas foram fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro e preparadas pelo método descrito na referência (Do Nascimento *et al*, 2013).

3.2 Eletrodos

3.2.1 Eletrodos nanoestruturados

Os eletrodos foram preparados por dispersão em carbono vítreo, utilizando catalisadores comerciais Pt-ETEK (20% de Pt dispersos em carbono Vulcan®), carbono Vulcan® XC-72, CuPc em várias concentrações e solução de Nafion® (1:1000), de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Composição das amostras

| Amostra | Composição das amostras | | | | |
|--------------|-------------------------|-----------|--------------|----------------------|------------------|
| | Água (mL) | CuPc (mg) | Pt-ETEK (mg) | Carbono Vulcan® (mg) | Razão Pt:Cu (mg) |
| Pt-ETEK 20% | 2,5 | - | 1,25 | - | - |
| CuPc | 2,5 | 4,0 | - | 1,0 | - |
| Pt-ETEK+CuPc | 2,5 | 4,0 | 1,25 | | 1:1,3 |

O eletrodo de trabalho foi preparado da seguinte forma: sobre um eletrodo de carbono vítreo, com o auxílio de uma micropipeta, foram colocados cuidadosamente 16 microlitros da amostra em suspensão, tomando cuidado para que a amostra não escorresse para as laterais; em seguida o eletrodo foi seco em atmosfera ambiente por 10 minutos; após seco, o depósito foi

coberto por 16 microlitros de Nafion® (1:1000) e novamente seco em atmosfera ambiente por 10 minutos.

3.2.2 Eletrodos monocristalinos poliorientados de Pt modificados por MPC

O eletrodo de platina monocristalina poliorientada foi preparado pelo método desenvolvido por Clavilier, conforme descrito em (Clavilier, 1979). O eletrodo de trabalho foi preparado da seguinte forma: o eletrodo de platina foi inicialmente queimado em uma chama, eliminando assim impurezas presentes na sua superfície e ordenando os átomos de Pt (Clavilier, 1979). Em seguida, foi resfriado em atmosfera ambiente e então enxaguado com água. O eletrodo foi então colocado em contato com a solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ de MPC em banho de ultrassom. O eletrodo ficou em contato com a solução em quatro tempos distintos: 0, 1, 5 e 30 minutos, sendo obtidos eletrodos de Pt com diferentes recobrimentos de MPC.

3.3 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para experimento proposto contém quatro entradas, sendo uma central para o eletrodo de trabalho e outras laterais para o eletrodo de referência (Eletrodo Reversível de Hidrogênio – ERH), para o borbulhador de Ar (que permite borbulhar Ar na solução ou somente na atmosfera da célula) e para o contra-eletrodo (fio de platina). O eletrólito utilizado foi H₂SO₄ 0,1 M.

3.4 Técnicas Eletroquímicas

A técnica utilizada para a determinação da atividade dos eletrodos frente à reação de redução de nitrato foi voltametria cíclica, utilizando um potenciostato μ Autolab. Foram utilizadas duas células eletroquímicas, uma mantida livre de nitrato para obtenção dos brancos e a outra contendo, além do eletrólito, 0,1 M de NaNO₃. As soluções foram desoxigenadas com nitrogênio por 10 minutos antes do início dos experimentos e durante os mesmos o fluxo de nitrogênio foi mantido na atmosfera da célula. A velocidade de varredura para os brancos iniciais foi de 50 mVs⁻¹

e para os experimentos de redução de nitrato a velocidade de varredura foi de 10 mVs^{-1} . O contato do eletrodo com a solução foi feito a $0,1 \text{ V}$ na ausência de nitrato e $0,9 \text{ V}$ na presença de nitrato (potenciais nos quais nenhuma reação ocorre na superfície do eletrodo).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodos nanoestruturados

Os resultados obtidos para os eletrodos preparados com as amostras de Pt-ETEK 20%, CuPc e Pt-ETEK+CuPc, conforme descrito na Tabela 1, são apresentados na Figura 2. Observa-se que, na ausência de nitrato (Figura 2a) o eletrodo de Pt-20% mostra um perfil característico de platina (Groot e Koper, 2004), enquanto que o eletrodo de CuPC apresenta somente, em baixos potenciais, a região de redução de hidrogênio. O eletrodo Pt-20% + CuPc indica que tanto as nanopartículas de platina como a ftalocianina de cobre estão presentes na superfície do eletrodo.

A atividade do eletrodo de Pt-20% é apresentada na Figura 2b. Observa-se um pico de redução a $0,6 \text{ V}$ e uma corrente de redução em baixos potenciais ($0,150 \text{ V}$). Esse comportamento está de acordo com a literatura (Dima *et al.*, 2003), que atribui o pico em torno de $0,6 \text{ V}$ à formação de uma espécie adsorvida, sendo essa possivelmente NO_2^- , e em baixos potenciais à redução dessa espécie a produtos hidrogenados como amônia e hidroxilamina, devido à grande concentração de hidrogênio próximo à superfície de eletrodos.

A Figura 2c mostra a atividade para a redução de nitrato do eletrodo de CuPc. Nenhuma corrente significativa de redução de nitrato foi observada. A redução de nitrato deste foi realizada a $0,9 \text{ V}$ pois quando trabalhado com $1,2 \text{ V}$ houve perda da ftalocianina na superfície do eletrodo.

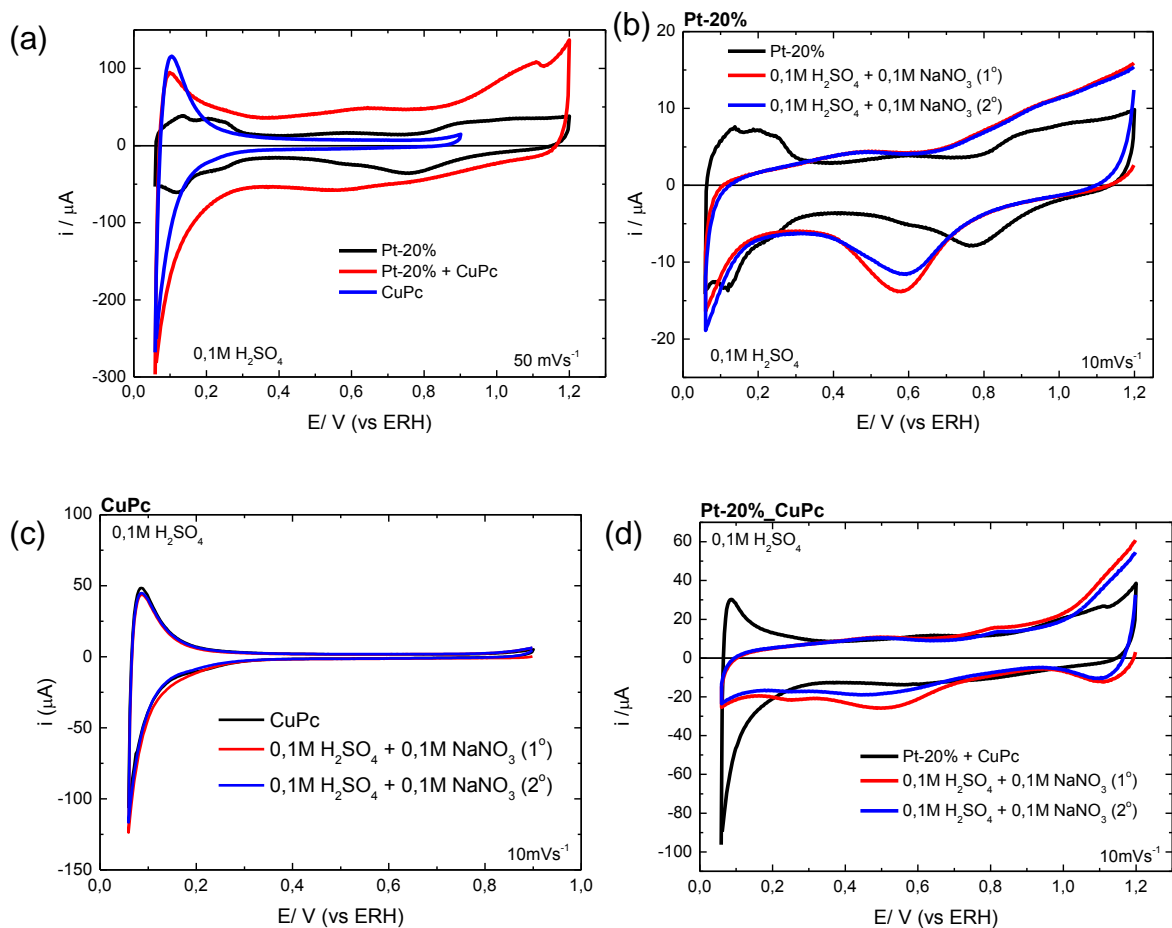


Figura 2: Voltamograma das amostras de Pt-20%, CuPc e Pt-20% + CuPc , em H_2SO_4 0,1M, na ausência de nitrato a 50 mVs^{-1} (a) e na presença de 0,1 M de NaNO_3 a 10 mVs^{-1} : Pt-20% (b), CuPc (c) e Pt-20% + CuPc (d).

Na Figura 2d observa-se o comportamento do eletrodo composto por CuPc + Pt-20% frente a redução de nitrato. Nota-se uma corrente de redução a altos potenciais ($> 1,0 \text{ V}$) e outra faixa de redução entre 0,7 e 0,2 V. Observa-se que a corrente de redução a baixos potenciais observada para o eletrodo de Pt-ETEK (Figura 2b) desaparece, o que indica que possivelmente não há formação de produtos hydrogenados.

A Figura 3 apresenta os perfis de redução de nitrato para os três eletrodos. No *Inset* da figura, é apresentada a carga referente à redução de nitrato. Observa-se que o eletrodo composto por Pt-20% + CuPc apresenta uma carga de redução maior que o dobro daquela observada para os outros eletrodos. Isso pode ser um indicativo de um mecanismo bifuncional, ou seja, tanto os

sítios de Pt como os sítios de Cu na CuPc estão participando do mecanismo de reação, de forma diferente de quando estão presentes isoladamente no eletrodo.

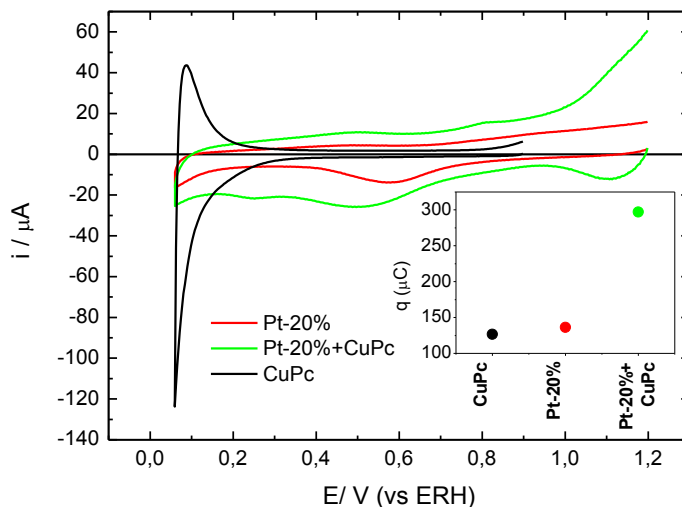


Figura 3: Voltamograma das amostras de Pt-20% (preto), CuPc (verde) e Pt-20% + CuPc (vermelho), em H_2SO_4 0,1 M na presença de NaNO_3 0,1 M, a 10 mVs^{-1} . *Inset:* carga de redução de nitrato.

Para estudar a influência da variação da concentração de CuPc no eletrodo foram preparados eletrodos misturando-se as amostras de CuPc e Pt-20% em várias proporções conforme apresentado na Tabela 2. A quantidade de amostra de Pt-20% foi mantida constante enquanto que a quantidade da amostra de CuPc adicionada foi variada.

Tabela 2: Composição de eletrodos preparados com a mistura das amostras de Pt-20% e CuPc .

| Amostra \ Eletrodos | Eletrodo 1 | Eletrodo 2 | Eletrodo 3 | Eletrodo 4 |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Pt-ETEK 20% | 16 μL | 16 μL | 16 μL | 16 μL |
| CuPc | 4 μL | 8 μL | 16 μL | 32 μL |
| Razão Pt:Cu (mg) | 1:0,325 | 1:0,650 | 1:1,3 | 1:2,6 |

A Figura 4 mostra os resultados obtidos para os eletrodos preparados conforme Tabela 2. Observa-se que com o aumento da concentração de CuPc há também um aumento de carga. Nota-se que o perfil voltamétrico aqui observado (Figura 4a) difere daquele apresentado pelo eletrodo preparado com a amostra de Pt-20% + CuPc, o que indica que a estrutura superficial do eletrodo é diferente.

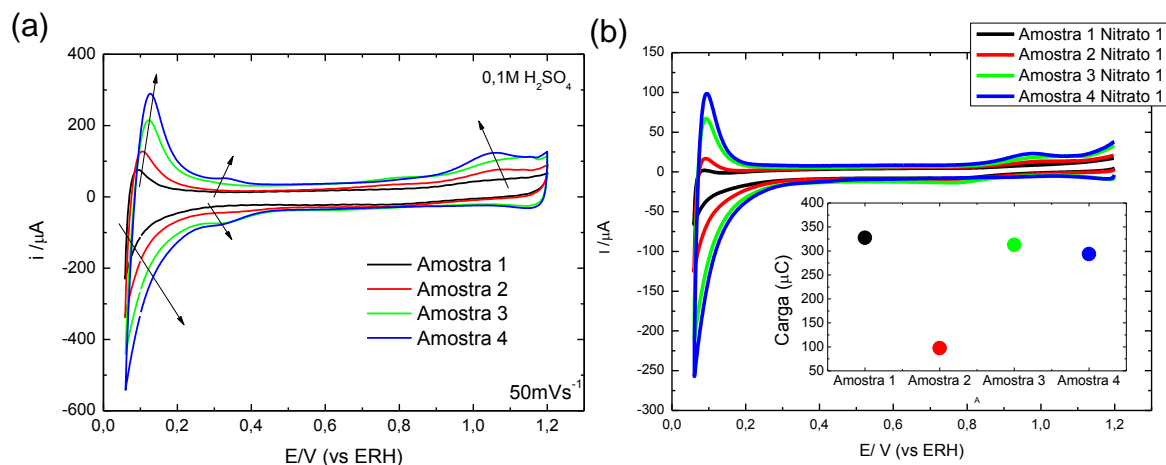


Figura 4: Voltamograma das amostras com variação de CuPc (Tabela 2) em H_2SO_4 0,1 M na ausência (a) e na presença de 0,1 M de $NaNO_3$ (b). Velocidade de (a) $50 mVs^{-1}$ e (b) $10 mVs^{-1}$. Inset em (b): Carga de redução de nitrato para cada um dos eletrodos.

Os perfis de redução de nitrato nos eletrodos preparados conforme indicado na Tabela 2 (Figura 4b) mostram que nenhuma atividade de redução em altos potenciais foi observada. Isso indica que os metais estão atuando de forma diferente nesse caso comparado ao catalisador preparado com CuPc e Pt-ETEK 20% (Figura 2) e que a atividade da CuPc pode estar relacionada ao sítio em que a mesma se adsorve. Quando a CuPc é adicionada ao carbono Vulcan®, a molécula se adsorve sobre carbono, enquanto que se adicionada à Pt-ETEK 20%, a molécula pode tanto se adsorver sobre carbono como sobre a Pt. Os resultados aqui obtidos indicam que possivelmente se a CuPc se adsorver sobre a Pt sua atividade para a redução de nitrato aumenta favorecendo a formação de produtos não hidrogenados. O mesmo não ocorre se CuPc estiver adsorvida em carbono.

A partir deste resultado percebeu-se a necessidade de uma análise mais detalhada quanto à resposta da CuPc quando possivelmente adsorvida em Pt. Outras quatro amostras foram preparadas obedecendo à tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Composição dos catalisadores preparados com a mesma quantidade de Pt-20% e variando a quantidade de CuPc .

| | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Amostra 8 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Água | 2,5 mL | 2,5 mL | 2,5 mL | 2,5 mL |
| Pt-ETEK 20% | 1,25 mg | 1,25 mg | 1,25 mg | 1,25 mg |
| CuPc | 1 mg | 2 mg | 4 mg | 8 mg |
| Razão Pt:Cu (mg) | 1:0,325 | 1:0,650 | 1:1,3 | 1:2,6 |

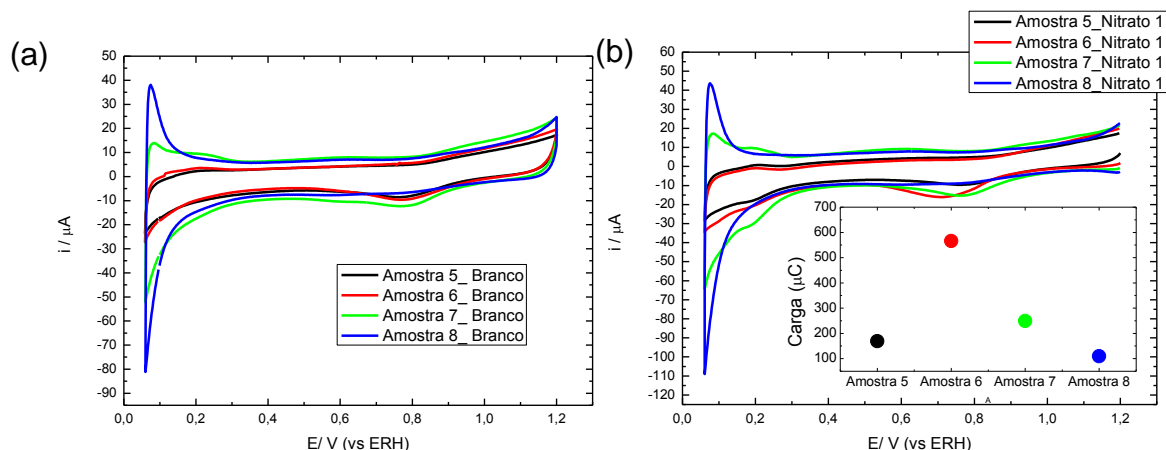


Figura 5: Voltamograma dos catalisadores preparados com CuPc e Pt-ETEK (Tabela 3) em H₂SO₄ 0,1 M, na ausência (a) e na presença de 0,1 M de NaNO₃ (b). Velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹. Inset em (b): Carga de redução de nitrato para cada um dos eletrodos.

A Figura 5a mostra o branco dos eletrodos preparados com uma alíquota dos catalisadores produzidos conforme a Tabela 3. Observa-se que com o aumento da concentração de CuPc há uma mudança no perfil de cada gráfico, especialmente na região de hidrogênio, indicando o aumento da concentração de CuPc no eletrodo. O comportamento observado é diferente do obtido para os eletrodos preparados com a mistura das amostras de CuPc e Pt-ETEK 20%, quando

somente observou-se um aumento da atividade da CuPc com o aumento da concentração desta. As curvas de redução de nitrato são apresentadas na Figura 5b. O *Inset* mostra que a máxima atividade, analisando a carga, é obtida na amostra 6 que apresenta a razão Pt/Cu de 1:0,650. Quando a quantidade de CuPc é aumentada temos uma redução na carga, ou seja, diminuição da atividade. Isso indica que ambos os metais Pt e Cu devem estar presentes na superfície do eletrodo para que o efeito bicatalítico seja observado. Quando a concentração de CuPc é muito alta, esta pode recobrir mais sítios de Pt, diminuindo o efeito bifuncional e, por consequência, a atividade do eletrodo. Sendo assim viu-se a necessidade de analisar qual o comportamento da ftalocianina quando depositada diretamente sobre platina, sem a presença de carbono como suporte.

4.2 Eletrodos policristalinos

Inicialmente foi realizado um estudo variando o recobrimento de CuPc sobre um eletrodo de Pt monocristalina poliorientada. Os diferentes recobrimentos foram obtidos através da variação do tempo de contato do eletrodo com uma solução de CuPc em água.

4.2.1 CuPc

A Figura 6 apresenta as voltametrias cíclicas do eletrodo de platina com vários recobrimentos de CuPc. Na ausência de nitrato (Figura 6a) nota-se que, com o aumento de tempo de contato do eletrodo com a solução de CuPc, ocorre o aumento do recobrimento do eletrodo, evidenciado pelo bloqueio dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio característicos da Pt e consequente diminuição da carga total entre 0,06 e 0,4 V (*Inset*). Já a corrente de redução em 0,06 V, característica da CuPc, aumenta com o recobrimento.

A Figura 6b apresenta o primeiro ciclo de redução de nitrato sobre os eletrodos modificados com CuPc. O eletrodo tratado por 5 minutos apresentou maior carga de redução em comparação aos demais recobrimentos, indicando que a razão entre CuPc e Pt na superfície do eletrodo é a mais ativa para catalisar a reação. Observando-se a carga de redução no segundo

ciclo, presente no *Inset*, percebe-se que a maior redução continua sendo a do eletrodo de 5 minutos. Contudo, em todos os casos, houve uma redução na carga observada, possivelmente devido a alguma espécie adsorvida na superfície do eletrodo durante a primeira redução.

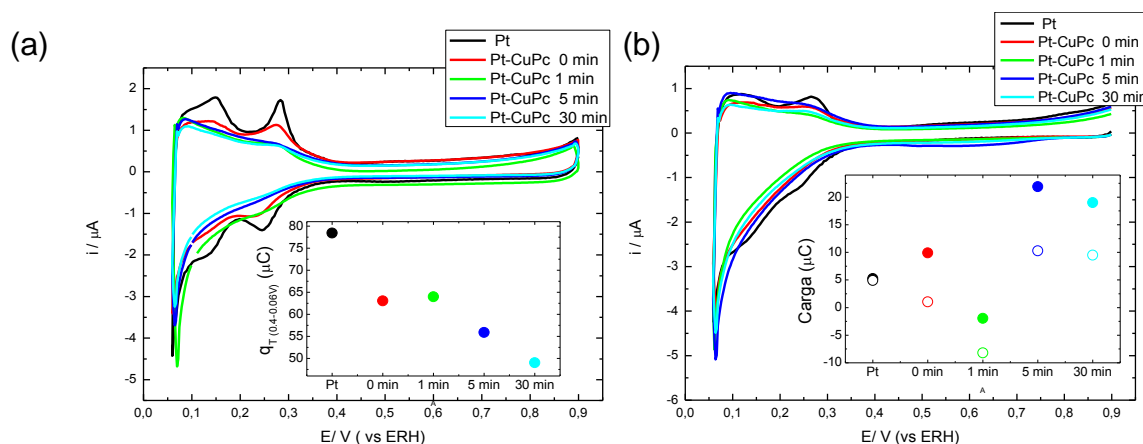


Figura 6: Voltamograma de Pt modificada por diferentes recobrimentos de CuPc em H₂SO₄ 0,1 M na ausência (a) e na presença de 0,1 M de NaNO₃ (b). Velocidade de varredura: 10 mVs⁻¹. *Inset*: (a) Carga total entre 0,06 e 0,4V e (b) carga de redução de nitrato para cada um dos eletrodos. Símbolo sólido: primeiro ciclo de redução, Símbolo vazio: segundo ciclo de redução.

Após os experimentos com CuPc, pudemos observar que a metodologia desenvolvida para a modificação do eletrodo de Pt com a ftalocianina é eficiente. Devido à disponibilidade de outras MPc, demos continuidade ao estudo analisando a atividade de outros metais como centros metálicos de MPc. A CoPc e a FePc foram escolhidas nessa etapa por estas apresentarem aumento na atividade de eletrodos modificados com as mesmas frente à redução de nitrato (Chebotareva e Nyokong, 1997).

4.2.2 CoPc e FePc

A Figura 7 apresenta as voltametrias cíclicas do eletrodo de platina com diferentes recobrimentos de CoPc (a – b) e FePc (c – d). Nota-se a mesma característica observada para o eletrodo modificado com CuPc: quanto maior o tempo de contato do eletrodo com a solução de MPc, maior é a mudança no perfil voltamétrico, observado pelo bloqueio dos picos característicos da platina. Da mesma forma que no caso anterior, podemos concluir que a metodologia de

modificação do eletrodo é eficaz, ou seja, quanto maior o tempo de contato do eletrodo de Pt com a solução de MPc, maior é o grau de recobrimento.

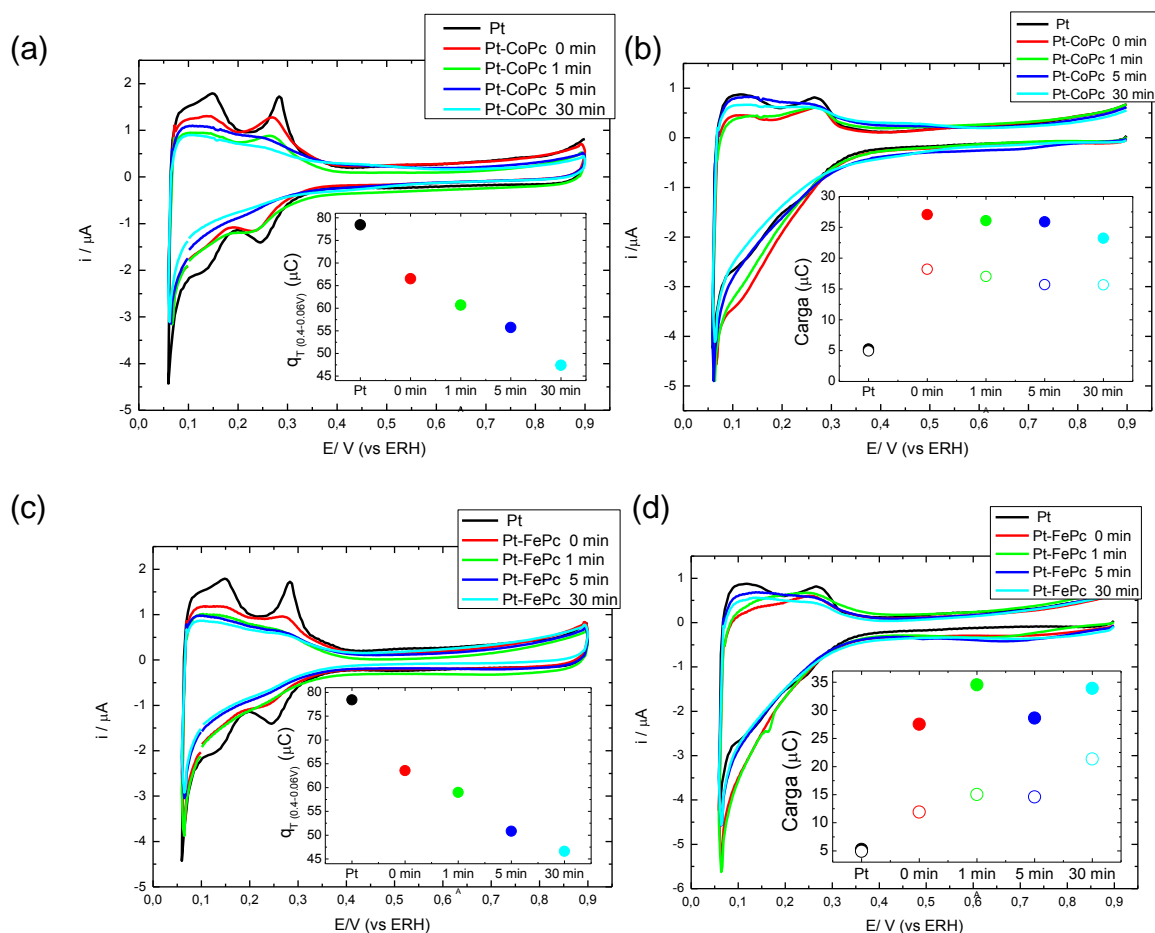


Figura 7: Voltamograma de Pt modificada por diferentes recobrimentos de CoPc (a – b) e FePc (c – d) em H_2SO_4 0,1 M na ausência (a, c) e na presença (b, d) de 0,1 M de NaNO_3 . Velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} . Inset: (a, c) Carga total entre 0,06 e 0,4V e (b, d) carga de redução de nitrato. Símbolo sólido: primeiro ciclo de redução, Símbolo vazio: segundo ciclo de redução.

No primeiro ciclo de redução para os eletrodos modificados por CoPc (Figura 7b), nota-se que a maior carga de redução, ocorre no eletrodo que foi apenas mergulhado na solução de CoPc, ou seja, o eletrodo de 0 minutos. Possivelmente neste caso, uma pequena quantidade de CoPc deve ser suficiente para já aumentar a atividade do eletrodo. No segundo ciclo de redução do eletrodo modificado com CoPc, a maior carga continua sendo a do eletrodo que foi apenas mergulhado na solução de CoPc. Neste caso observa-se o mesmo que para o eletrodo modificado

por CuPc, ou seja, uma diminuição da carga de redução no segundo ciclo. Analisando o primeiro ciclo de redução sobre os eletrodos modificados com FePc (Figura 7d) avalia-se que a melhor resposta foi a do eletrodo com tempo de recobrimento de 1 minuto. Como nos demais casos, houve uma redução na carga de redução no segundo ciclo (*Inset* Símbolo vazio).

A Figura 8 apresenta as cargas de redução obtidas para os eletrodos de Pt modificados por vários recobrimentos de CuPc, CoPc e FePc. É possível notar que a MPc que obteve melhor desempenho foi a FePc simbolizada pela cor verde. Esta apresentou as maiores cargas dentre os três tipos estudados. Um fato interessante que pode ser observado é que os eletrodos que tiveram o recobrimento de 5 minutos com as soluções de CoPc ou FePc apresentaram menor atividade, mostrando as menores cargas. Isto indica que esta região deve ser analisada mais detalhadamente para saber o que acontece com o eletrodo neste tempo de recobrimento. Tentativamente, podemos sugerir que, em longos períodos de exposição do eletrodo de Pt à solução de MPC haja a contaminação do eletrodo por alguma espécie oriunda do processo de preparação da ftalocianina ou contaminantes externos, diminuindo assim seu desempenho. No caso da CuPc, uma descontinuidade no perfil foi observada para o eletrodo modificado por um minuto, o que pode ter sido causado por algum problema no sistema.

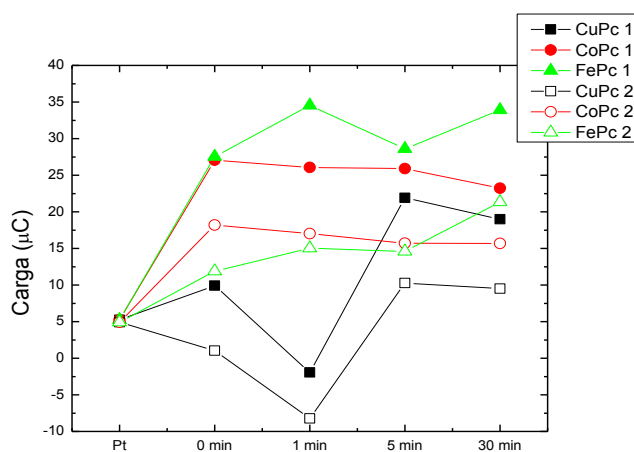


Figura 8: Gráfico que representa o primeiro e o segundo ciclo de redução dos eletrodos com vários recobrimentos de MPC.

5 CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que a CuPc pode melhorar a atividade de nanopartículas de Pt para redução de nitrato, se adsorvida em sítios de platina. Pelos potenciais nos quais observa-se corrente de redução, é possível antever que a CuPc adsorvida em Pt, tem um papel na reação de redução de nitrato, possivelmente para a formação de produtos não hydrogenados.

Frente ao resultado de que a CuPc pode aumentar a atividade de platina quando adsorvida sobre sítios de Pt, foram feitos estudos com um eletrodo de Pt modificado com vários recobrimentos de CuPc, CoPc e FePc. Os resultados obtidos indicam que o melhor desempenho é obtido com a FePc. Em todos os casos o eletrodo mostrou-se bloqueado após o primeiro ciclo, possivelmente por alguma espécie formada durante a redução no ciclo anterior.

Mais estudos devem ser feitos para determinar quais são os produtos formados e quais fatores levam à diminuição da atividade dos eletrodos após mais de 5 minutos em contato com as soluções de MPc.

6 REFERÊNCIAS

- 13^oTEMPO. Você tem direito a água potável. **Cartilha educativa**, 2010. Disponível em: < http://www.natalvoluntarios.org.br/tempo/tempo13/cartilha_educativa_aguapotavel_13tempo.pdf >. Acesso em: 24/02/2014.
- BRASIL. Resolução nº 12 de 1978. Diário Oficial da União, Brasília. 24 de julho de 1978.
- CHEBOTAREVA, N.; NYOKONG, T. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media. **Journal of Applied Electrochemistry**, 27, 8, 975-981, 1997.
- CLAVILIER, J. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 107, 1, 205–209, 1979.
- CUNHA, M. C. P. M.; SOUZA, J. P. I.; NART, F. C. Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes. **Langmuir**, 16, 2, 771-777, 1999.
- CUNHA, M. C. P. M.; WEBER, M.; NART, F. C. On the adsorption and reduction of NO₃⁻ ions at Au and Pt electrodes studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 414, 2, 163-170, 1996.
- DIMA, G. E.; VOOYS, A. C. A.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 554-555, 15-23, 2003.
- DO NASCIMENTO, F. B.; MANIERI, T. M.; CERCHIARO, G.; RIBEIRO, A. O. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanine derivatives and their interaction with mammary MCF7 cells. **Dyes and Pigments**, 99, 2, 316-322, 2013.
- EPRON, F.; GAUTHARD, F.; BARBIER, J. Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, 206, 2, 363–367, 2006.
- FIGUEIREDO, M. C. et al. Nitrate reduction on Pt(1 1 1) surfaces modified by Bi adatoms. **Electrochemistry Communications**, 11, 9, 1760–1763, 2009.
- SOUZA-GARCIA, J. et al. Nitrate reduction on Pt single crystals with Pd multilayer. **Electrochimica Acta**, 54, 7, 2094–2101, 2009.
- GAUTHARD, F.; EPRON, F.; BARBIER, J. Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition. **Journal of Catalysis**, 220, 1, 182-191, 2003.
- GOOTZEN, J. F. E. et al. The electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 434, 1-2, 171-183, 1997.
- GROOT, M. T.; KOPER, M. T. M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 562, 1, 81–94, 2004.
- ISAACS, M. et al. Comparative study of the electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanine and cobalt naphthalocyanine for the reduction of oxygen and the oxidation of hydrazine. **Electrochimica Acta**, 43, 12-13, 1821–1827, 1998.

- LI, M. et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes. **Electrochimica Acta**, 54, 20, 4600-4606, 2009.
- NASCIMENTO, T. S. et al. Metemoglobinemia: do Diagnóstico ao Tratamento. *Revista Brasileira de Anestesiologia*, 58, 6, 651-664, 2008.
- NISHIMURA, K.; MACHIDA, K.; ENYO, M. On-line mass spectroscopy applied to electroreduction of nitrite and nitrate ions at porous Pt electrode in sulfuric acid solutions. **Electrochimica Acta**, 36, 5-6, 877-880, 1991.
- ONI, J. et al. Metallophthalocyanine-modified glassy carbon electrodes: effects of film formation conditions on electrocatalytic activity towards the oxidation of nitric oxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 105, 2, 208-213, 2005.
- PERES, M. S. Estudo da Seletividade da Reação de Redução de Nitrato em Eletrodos Modificados por Ftalocianinas. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2006.
- PETRII, O. A.; SAFONOVA, T. Y. Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 331, 1-2, 897-912, 1992.
- PINTAR, A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. **Catalysis Today**, 77, 4, 451-465, 2003.
- ROSCA, V. et al. Nitrogen Cycle Electrocatalysis. **American Chemical Society**, 109, 2209-2244, 2009.
- VOOYS, A. C. A. et al. Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide. **Electrochimica Acta**, 49, 8, 1307-1314, 2004.
- VOOYS, A. C. A. et al. Mechanistic Study on the Electrocatalytic Reduction of Nitric Oxide on Transition-Metal Electrodes. **Journal of Catalysis**, 202, 2, 387-394, 2001.
- VOOYS, A. C. A.; SANTEN, R. A.; VEEN, J. A. R. Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 154, 1-2, 203-215, 2000.
- ZAGAL, J. H.; CÁRDENAS-JIRÓN, G. I. Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 489, 1-2, 96-100, 2000.