

INFLUÊNCIA DOS PRÉ-TRATAMENTOS ANÓDICO E CATÓDICO NA DEPOSIÇÃO DE CU
EM ELETRODOS DE DIAMANTE APLICADOS NA REDUÇÃO DE NITRATO

LAURA CAMILA DINIZ DOS SANTOS
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil
laura@las.inpe.br

ANDREA BOLDARINI COUTO
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil
abcouto@yahoo.com.br

JORGE TADAO MATSUSHIMA
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil
jtmatsushima@yahoo.com.br

MAURICIO RIBEIRO BALDAN
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil
baldan@las.inpe.br

NEIDENÊI GOMES FERREIRA
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE
C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil
neidenei@las.inpe.br

Resumo: A influência dos pré-tratamentos anódico e catódico foi estudada no processo de eletrodeposição de nanopartículas de cobre em eletrodos de diamante dopados com boro (DDB). Esses eletrodos de DDB modificados com Cu foram aplicados no processo de redução eletroquímica de nitrato. Os resultados mostraram que a superfície do DDB tratada catodicamente apresentou uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo enquanto para as amostras submetidas ao pré-tratamento anódico esse eletrodepósito foi mais disperso. Esse comportamento pode ser atribuído a melhor condutividade do eletrodo promovida pelo tratamento catódico no processo de hidrogenação da superfície, que foi também confirmado pelas medidas de ângulo de contato. Por outro lado, na resposta eletroquímica de redução de nitrato, o eletrodo tratado anodicamente apresentou melhor reprodutibilidade. Esta resposta pode

estar associada à melhor consolidação do Cu sobre o DDB devido às terminações OH na superfície do eletrodo induzidas pelo processo anódico.

Palavras-chave: Diamante dopado com boro, deposição de cobre, pré-tratamento eletroquímico, anódico, catódico e redução de nitrato.

1. Introdução

Íons nitrato (NO_3^-) ocorrem naturalmente nas águas e solos estando envolvido no ciclo do nitrogênio (N) (Chen et al., 2008). De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETES, 2007), o parâmetro nitrato tem sido mundialmente utilizado como indicador de contaminação das águas subterrâneas, principalmente porque apresenta alta mobilidade na água subterrânea, podendo contaminar extensas áreas. O nitrato representa hoje um grave problema de contaminação das fontes de lençóis freáticos, principalmente devido ao uso de produtos fertilizantes, ou seja, a poluição, em geral, degrada uma das principais fontes de vida na Terra: a água. O Brasil, sendo um país de agricultura forte, demanda o uso de fertilizantes em alta escala como uma fonte danosa de íons nitratos que são transferidos para as águas subterrâneas e superficiais. Além disso, a irrigação constante em grandes áreas arenosas altamente permeáveis sobre aquíferos provoca a contaminação da água por íons nitrato presente em fertilizantes e é responsável pelo surgimento de doenças como o câncer gástrico e a síndrome do bebê azul (metahemoglobinemia) em comunidades abastecidas por esses mananciais (Boese et al., 1977).

A utilização de eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) para a detecção de diversos tipos de espécies bioquímicas ou poluentes ambientais vem sendo relatada (Wang et al., 2004; Ivandini et al., 2003^a, Xu et al., 1998), devido às suas propriedades superiores, que são significativamente diferentes das de outros eletrodos convencionais, por exemplo, carbono vítreo ou eletrodo de platina que têm sido amplamente utilizados como materiais de eletrodos, durante muitos anos (Ivandini et al., 2003^b). Além das propriedades originais do diamante, tais como alta condutividade térmica, alta

dureza e inércia química, as características atrativas do DDB incluem uma ampla janela de potencial eletroquímica (~ 3,0 V) em meio aquoso e não aquoso, capacitância muito baixa e estabilidade eletroquímica extrema (Swain e Ramesham, 1993).

Neste trabalho foi investigada a viabilidade da utilização do eletrodo DDB como sensor eletroquímico na redução de nitrato. Para tanto, foi realizado o estudo de modificação superficial do DDB com nanopartículas de Cu. Primeiramente, foi avaliado por voltametria cíclica (VC) o eletrólito suporte HClO₄, que apresentou uma melhor resposta eletroquímica. São apresentados os resultados da influência dos pré-tratamentos anódico e catódico na eletrodeposição do Cu no BDD. A hidrofobicidade/hidrofilidade da superfície do diamante antes e após os pré-tratamentos foi avaliada por medidas de ângulo de contato. As nanopartículas de Cu foram eletrodepositadas por cronoamperometria. A morfologia dos filmes após os eletrodepósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizada varredura linear (VL) na região catódica para estudar a resposta eletroquímica desses eletrodos modificados aplicados no processo de redução do nitrato.

2. Experimental

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica constituída de um copo de vidro Pyrex[®], de capacidade volumétrica de 50 mL. A célula possui uma tampa de acrílico, construída com orifícios para 3 eletrodos e para a entrada e saída de gás. O eletrodo de trabalho utilizado foi o filme de DDB crescido sobre uma placa de silício do tipo p, num reator de filamento quente durante 6h em temperatura de 780 °C. A mistura gasosa utilizada foi de 99% de H₂ e 1% de CH₄ com uma pressão de 50 torr. O boro foi obtido por arraste de um fluxo de hidrogênio em um borbulhador contendo B₂O₃ dissolvido em metanol que forneceu uma dopagem que corresponde a 10²¹ átomos de boro por cm³. O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos eletroquímicos foi o de Ag/AgCl (Metrohm). Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de Pt na forma de espiral, embutido em vidro.

A resposta eletroquímica do eletrólito suporte de 0,1M HClO₄, contendo Cu em uma concentração constante de 0,001M CuSO₄ foi obtida através da técnica de VC com potencial inicial +1V x Ag/AgCl, potencial de inversão -0,7V x Ag/AgCl e o potencial final +1V x Ag/AgCl e velocidades de varredura de 20 mVs⁻¹. Os pré-tratamentos anódico e catódico foram realizados a partir de polarização anódica, potencial de +3V x Ag/AgCl, e a partir de polarização catódica, potencial de -3V x Ag/AgCl, as duas polarizações por 31 minutos, em solução de 0,5M de H₂SO₄. A hidrofobicidade/hidrofilidade da superfície DDB antes e após os pré-tratamentos foi avaliada por medidas de ângulo de contato com volume da gota de 2,5µl de H₂O, com medidas de 10 ajustes de uma gota através do método Sessile Drop. O depósito do Cu foi obtido através da técnica eletroquímica de cronoamperometria, com o potencial de -0,6V x Ag/AgCl por 60s para todas as deposições realizadas, em solução de 0,1M HClO₄ + 0,001M CuSO₄. Através da VL na região catódica foi possível estudar a redução eletroquímica do nitrato, em solução de 0,1M Na₂SO₄ + 0,1M KNO₃ com potencial inicial -0,4V x Ag/AgCl e o potencial final de -2V x Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹. Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada. Além disso, as soluções foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N₂ durante 15 minutos antes do início de cada série de medidas. As imagens de MEV foram obtidas através de um equipamento de marca JEOL e modelo JSM-5310.

3. Resultados

3.1. Voltametria

Voltamogramas cíclicos fornecem um grande número de informações sobre o sistema eletrodo/eletrólito. Também é obtida diretamente a dependência da corrente elétrica que flui na célula eletroquímica em função do potencial aplicado. O estudo do comportamento da corrente de deposição é de fundamental importância, uma vez que de seu valor dependem características morfológicas do filme (Wang, 1994).

A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico para uma solução de 0,1M HClO₄ + 0,001M CuSO₄ sobre um eletrodo de DDB a 20mVs⁻¹ com inversão de potencial em -0,7 V x Ag/AgCl. A varredura catódica de potencial inicia-se em 1 V x Ag/AgCl, um pico catódico é observado em -0,37 V x Ag/AgCl. A reação responsável para a corrente de pico catódico é atribuída redução de Cu. Estas reações estão representadas abaixo.

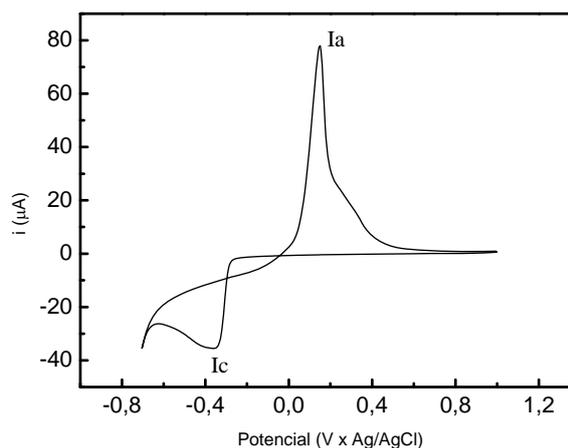
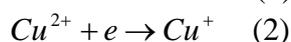
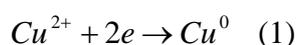


Figura 1. Voltamograma cíclico dos processos de deposição e dissolução do Cu sobre DDB em meio de HClO₄ com velocidades de varredura de 20 mVs⁻¹.

A corrente catódica após o pico Ic representa a “equação (1)” onde o regime é controlado por difusão. Sobre o potencial de inversão, a densidade de corrente catódica diminui gradualmente, até que cruze 0 e passe a ser uma corrente anódica não mais controlada por difusão. Passando assim a varredura ser no sentido positivo, sendo Ia à corrente de pico anódico, que corresponde à “equação (1)” no sentido inverso. A densidade de corrente após o pico é 0, indicando a conclusão da dissolução oxidativa do cobre metálico na superfície do eletrodo de DDB. É possível observar que após o Ia à presença de um “ombro” na dissolução do cobre metálico, este ombro indica a presença de Cu⁺, que corresponde à “equação (2)”.

O potencial de deposição de íons metálicos em uma superfície diferente é geralmente mais elevado do que o potencial do depósito no eletrodo feito do mesmo metal, devido ao desajuste cristalográfico do metal na superfície. Portanto, a deposição de cobre sobre DDB começa em potenciais que são mais negativos, em comparação com o potencial redox do Cu/Cu²⁺ (Grujicic e

Pesic, 2002). Na direção anódica, no entanto, a oxidação da superfície de cobre começa a partir do que já foi depositado, resultando em um potencial próximo ao equilíbrio do potencial Cu/Cu^{2+} . Devido à diferença de deposição e dissolução ocorre um cruzamento entre as correntes anódica e catódica (Southampton, 1985). A presença do cruzamento é diagnóstica para a formação dos núcleos no eletrodo.

3.2. Pré-tratamento anódico e catódico

Sabe-se que a polarização do eletrodo de DDB provoca uma modificação superficial, sendo que no caso do pré-tratamento catódico a superfície fica com uma terminação de hidrogênio e no caso do pré-tratamento anódico a terminação superficial é de oxigênio (Suffredini et al., 2004). Assim, para comprovar essas modificações superficiais foram feitas medidas de ângulo de contato como recebido e após os pré-tratamentos eletroquímicos catódico e anódico.

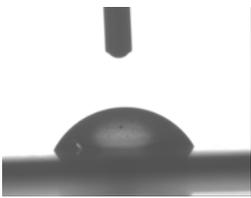
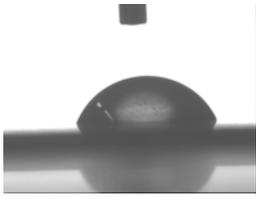
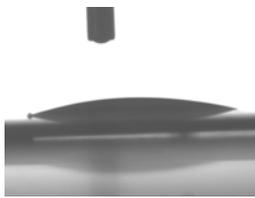
<p>Ângulo de contato = 62,9°</p>  <p>(a)</p>	<p>Ângulo de contato = 71,7°</p>  <p>(b)</p>	<p>Ângulo de contato = 16,9°</p>  <p>(c)</p>
DDBST	DDB após pré-tratamento catódico	DDB após pré-tratamento anódico

Figura 2. Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB (a) sem tratamento (DDBST); (b) após pré-tratamento catódico (potencial = -3V x Ag/AgCl); (c) após pré-tratamento anódico (potencial = +3V x Ag/AgCl).

Comparado o eletrodo “Fig. 2b” DDB pré-tratado catodicamente (DDBTC) com o “Fig. 2a” DDB sem tratamento (DDBST), este apresenta caráter hidrofóbico com um ângulo de contato de 71,7°. Quando espécies oxigenadas são introduzidas na superfície do eletrodo através do pré-tratamento anódico, observa-se um aumento adicional da molhabilidade da superfície, como é mostrado pela diminuição do ângulo de contato para 19,9° “Fig. 2c”.

Na Figura 3 é possível observar que com os pré-tratamentos os potenciais de redução iniciaram em regiões mais positivas comparado com o DDBST indicando que o processo de redução de Cu ocorreu em condições energéticas mais favoráveis. No DDB tratado anodicamente (DDBTA) observa-se um comportamento diferenciado comparado ao DDBST e o DDBTC. No DDBTA observa-se duas regiões distintas onde a primeira região pode ser devido à formação do óxido de cobre (CuO) e a segunda região, seguida da deposição do metal Cu. Analisando o processo de dissolução verifica-se na região (A) a dissolução do Cu metálico e na região (B) a dissolução de outras fases do Cu conforme descrito nas reações (I) e (II). Especificamente para o DDBTA acredita-se que o comportamento na região (B) esteja associado à dissolução do CuO devido ao pré-tratamento anódico aplicado sobre este eletrodo.

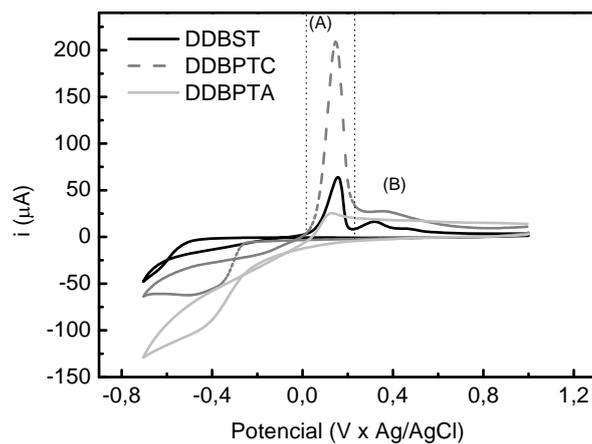


Figura 3. Voltamogramas cíclicos ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $0,1\text{M HClO}_4$ usando um eletrodo de DDB, DDBST – sem tratamento; DDBPTC – após pré-tratamento catódico, DDBPTA – após pré-tratamento anódico.

3.3. Deposição

A deposição de nanopartículas é um processo que leva ao aumento da rugosidade superficial, proporcionando desta forma, um aumento da área condutiva do eletrodo e, conseqüentemente, um aumento da sensibilidade. É um método que proporciona uma melhor atividade catalítica, diminuindo o sobrepotencial de algumas reações de óxido-redução. Particularmente as nanopartículas de Cu em DDB melhora a seletividade no processo de redução de nitrato,

proporcionando uma melhor separação dos picos voltamétricos das espécies de interesse sobrepostos aos picos de alguns interferentes comuns, como o de redução e oxidação da água (Christine et al., 2005). A eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre filmes de DDB foi realizada por cronoamperometria, utilizando-se uma solução eletrolítica de sulfato de cobre. O potencial adotado para a deposição das nanopartículas de -0,6v foi escolhido a partir do voltamograma cíclico em meio de HClO₄ “Fig. 1”.

Os resultados mostraram que a superfície do DDBTC “Fig. 4a” apresentou uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo enquanto para a superfície do DDBTA “Fig. 4b” o eletrodepósito foi mais disperso. Esse comportamento pode ser atribuído a melhor condutividade do eletrodo promovida pelo tratamento catódico no processo de hidrogenação da superfície, que foi também confirmado pelas medidas de ângulo de contato.

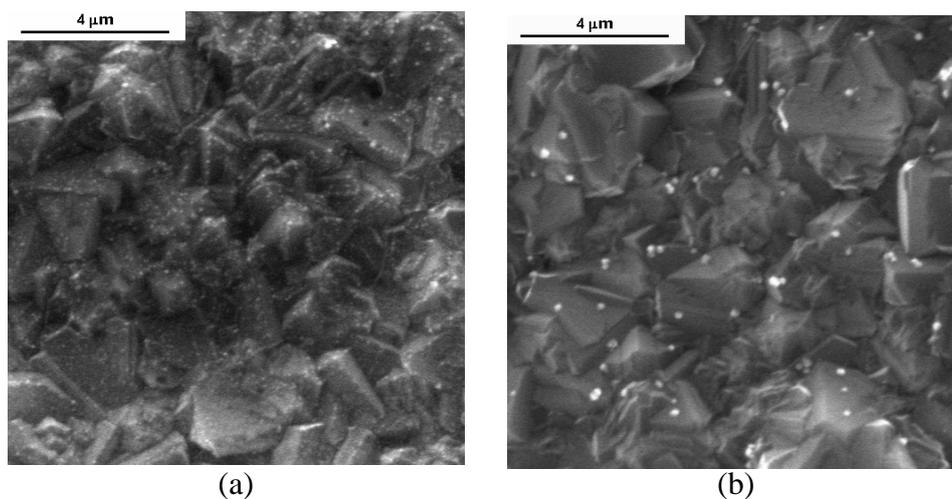


Figura 4. MEV obtido em filme de cobre depositado em solução contendo 0,1M HClO₄ + 0,001M CuSO₄ (-0,6V x 60s), (a) tratado catodicamente e (b) anodicamente.

3.4. Nitrato

No estudo referente ao nitrato foi utilizada VL, esta técnica apresenta todas as propriedades e características da técnica de VC, no entanto, a varredura de potencial é realizada apenas em uma direção, parando num valor de potencial escolhido, no caso do estudo referente ao nitrato o potencial inicial é na região catódica em solução de 0,1M Na₂SO₄ + 0,1M KNO₃ com potencial de -

0,4V x Ag/AgCl e o potencial final de -2V x Ag/AgCl e velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹, para estudar a resposta eletroquímica desses eletrodos modificados aplicados no processo de redução do nitrato. Os voltamogramas das Fig. 5(a) e (b) mostram a resposta eletroquímica com e sem adição de nitrato para os eletrodos DDB com nanopartículas de Cu após TC e TA, respectivamente, que são os filmes apresentados na Fig. 4. Pode-se observar na Fig. 5a um aumento da corrente em relação Branco (Na₂SO₄).

É possível observar que no eletrodo que passou por TC “Fig. 5a” não houve reprodutibilidade na resposta da redução eletroquímica do nitrato, apesar deste ter tido uma densidade de corrente associada à redução maior do que o eletrodo que passou por TA “Fig. 5b”. Apesar da densidade de corrente envolvida ter sido bem menor o eletrodo que passou por TA apresenta uma melhor reprodutibilidade nas suas respostas eletroquímicas, esta resposta pode estar associada à melhor consolidação do Cu sobre o DDB devido às terminações OH na superfície do eletrodo induzidas pelo processo anódico (Córdoba et al., 2009). Também é possível verificar no eletrodo de DDBTA a separação das fases da redução de nitrato da redução de hidrogênio “Fig. 5b” sendo este então o eletrodo mais indicado para estudo com relação à redução de nitrato.

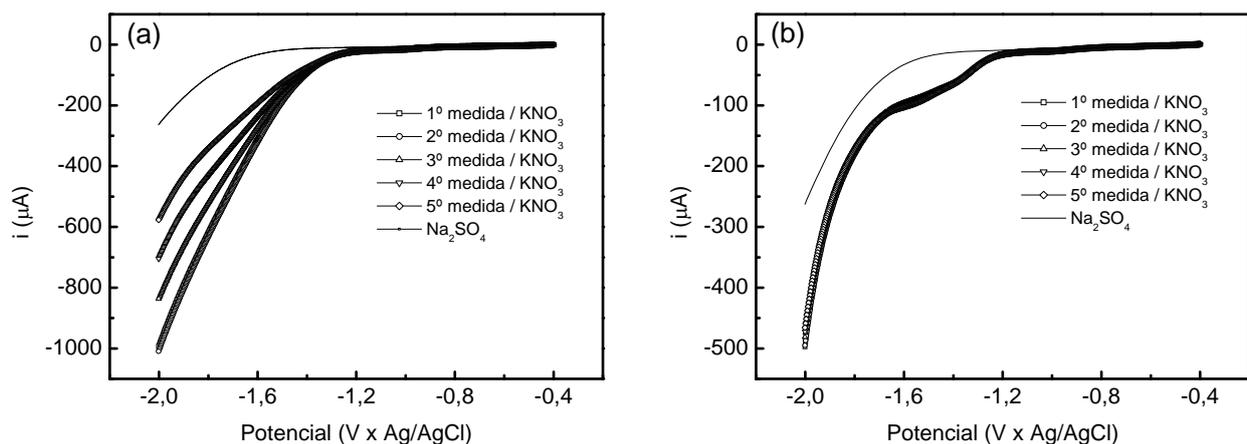


Figura 5 - I-V curva do eletrodo de DDB (a) tratado catodicamente e (b) tratado anodicamente.

A Figura 6 traz três voltamogramas referentes ao DDBTC, DDBTA ambos com depósito de Cu e DDB sem ter passado por nenhum tratamento e sem depósito de Cu, nesta figura é possível verificar

a influência das nanopartículas de cobre na resposta eletroquímica para o nitrato, independentes do pré-tratamento aplicado sobre o DDB.

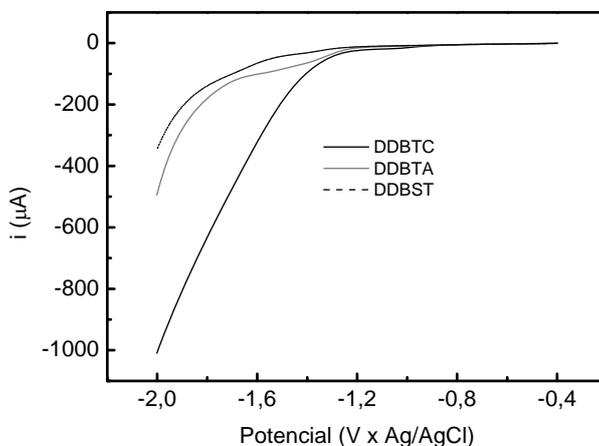


Figura 6 – I-V curva do eletrodo de DDBTC (linha escura), do eletrodo de DDBTA (linha clara) e do eletrodo de DDBST (linha pontilhada).

4. Conclusão

A partir das medidas de ângulo de contato de uma gota de água com a superfície dos eletrodos de DDB após os pré-tratamentos eletroquímicos, a superfície do DDB tem comportamento hidrofóbico para o DDB pré-tratado catodicamente ou hidrofílico para o DDB pré-tratado anodicamente. Pôde-se concluir que independente do pré-tratamento eletroquímico há uma elevada sensibilidade da superfície do DDB ao tipo de terminação (hidrogênio ou oxigênio) influenciando na resposta eletroquímica.

A investigação com relação à deposição comprovou que DDBTC teve uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo, comparado com o eletrodo de DDBTA, esse comportamento pode ser atribuído a melhor condutividade do eletrodo promovida pelo tratamento catódico no processo de hidrogenação. Resultados apresentados com relação à redução de nitrato mostram a viabilidade da deposição e dos tratamentos eletroquímicos para melhorar a resposta eletroquímica, mas foi observado que mesmo o DDBTA tendo uma menos deposição de Cu através da VL uma melhor reprodutibilidade no eletrodo tratado anodicamente,

indicando que com este tratamento ouvi uma melhor aderência do Cu na superfície do DDB. Além disso foi observada uma separação das fases da redução de nitrato da reação de hidrogênio, indicando que há uma participação mínima da redução do hidrogênio durante a redução do nitrato. Com isso conclui-se que até então que o eletrodo de DDBTA com depósito de nanopartículas de cobre é o eletrodo mais indicado para estudo com relação à redução de nitrato.

Agradecimento

Os autores gostariam de agradecer a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro e Sra. Maria Lucia Brison pelas análises de MEV e a Romina Costa e Sandra Ramos pelas medidas de ângulo de contato.

Referências

- Boese S.W., Archer V.S. and O'Laughlin J.W., "Differential Pulse Polarographic Determination of Nitrate and Nitrite", *Anal. Chem*, Vol. 49, p. 479. 1977.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2007. Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo: 2004-2006. CETESB, São Paulo: 199 p. (Série Relatórios / Secretaria de Estado do Meio Ambiente).
- Chen L.H., Zang J.B., Wang Y.H., Bian L.Y., "Electrochemical oxidation of nitrite on nanodiamond powder electrode" *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 3442–3445. 2008.
- Christine M. WELCH, Michael E. HYDE, Craig E. BANKS, and Richard G. COMPTON.; "The Detection of Nitrate Using in-situ Copper Nanoparticle Deposition at a Boron Doped Diamond Electrode" *Analytical Sciences* vol. 21, 2005.
- Córdoba J.M., Odén M.; "Growth and characterization of electroless deposited Cu films on carbon nanofibers" *Surface & Coatings Technology* vol. 203, p. 3459–3464. 2009.

- Grujicic D. and Pesic B., "Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms" *Electrochimica Acta*, vol. 47, p. 2901–2912. 2002.
- Ivandini T.A., Sarada B.V., Rao T.N. and Fujishima A., "Electrochemical oxidation of underivatized-nucleic acids at highly boron-doped diamond electrodes", *Analyst*, vol. 128, p. 924–929. 2003^a.
- Ivandini T.A., Sarada B.V., Terashima C., Rao T.N., Tryk D.A., Ishiguro H., Kubota Y. and Fujishima A., "Gradient liquid chromatography of leucine-enkephalin peptide and its metabolites with electrochemical detection using highly boron-doped diamond electrode" *Journal of Chromatography B*, vol. 791, p. 63–72. 2003^b.
- Rocha-Filho Romeu C., Avaca Luis A. "Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment" *Electrochimica Acta*, vol. 49, p. 4021–4026. 2004.
- Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1985.
- Suffredini H. B.; Pedrosa V. A.; Codognoto L.; Machado S. A. S.; Rochafilho R. C.; Avaca, L. A.; "Enhanced Electrochemical Response of Boron-Doped Diamond Electrodes Brought on By A Cathodic Surface Pre-Treatment". *Electrochimica Acta*, Vol. 49, p. 4021-4026, 2004.
- Swain G.M. and Ramesham R., "The Electrochemical Activity of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes" *Anal. Chem.*, Vol. 65, p. 345-351. 1993.
- Wang J., Chen G., Muck A., Shin D.C. and Fujishima A., "Microchip capillary electrophoresis with a boron-doped diamond electrode for rapid separation and detection of purines" *Journal of Chromatography A*, Vol. 1022, p. 207–212. 2004.

Wang, J., Analytical Electrochemistry, VCH publishers: New York, 1994.

Xu J.Z. and Swain G.M., "Oxidation of Azide Anion at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes" Anal. Chem. Vol. 70, p. 1502-1510. 1998.