



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.08.03.58-TDI

**DETECÇÃO ANALÍTICA DE NITRATO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL:
APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE
MODIFICADOS COM PARTÍCULAS METÁLICAS**

Laura Camila Diniz dos Santos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 29 de julho de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37QRR4S>>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTARIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.08.03.58-TDI

**DETECÇÃO ANALÍTICA DE NITRATO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL:
APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE
MODIFICADOS COM PARTÍCULAS METÁLICAS**

Laura Camila Diniz dos Santos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 29 de julho de 2010.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37QRR4S>>

INPE
São José dos Campos
2010

Santos, Laura Camila Diniz dos .
Sa59d Detecção analítica de nitrato em soluções aquosas para monitoramento ambiental: aplicação de eletrodos de diamante modificados com partículas metálicas / Laura Camila Diniz dos Santos. – São José dos Campos : INPE, 2010.
xxvi+ 93 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/07.08.03.58-TDI)

Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

Orientadora : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira.

1. Diamante dopado com boro. 2. Pré-tratamento eletroquímico. 3. Anódico e catódico. 4. Deposição de cobre. 5. Redução de nitrato. I.Título.

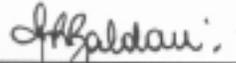
CDU 544.6:620.1

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva



Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

Aluno (a): Laura Camila Diniz dos Santos

São José dos Campos, 29 de julho de 2010

*"Quase tudo é possível quando se tem dedicação e habilidade.
Grandes trabalhos são realizados não pela força, mas pela
perseverança."*

Diêgo Lima

*A meus pais, Francinário e Socorro
E ao meu tão querido e amado irmão Juninho.*

AGRADECIMENTOS

Antes de agradecer a todas as pessoas e instituições que contribuíram para a realização deste trabalho, agradeço a Deus. Sem ele, nada disso seria possível. Agora, agradeço:

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infra estrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de mestrado.

A minha orientadora, Prof. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pela orientação, apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser.

À Maria Lúcia Brizon, pelas imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) INPE.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Ao Jorge e à Andrea, pela paciência e sempre disposição em me ajudar e me guiar nos caminhos da eletroquímica.

Ao Eduardo pelas medidas de Mott-Schottky, realizadas no Laboratório de eletroquímica.

Aos meus amigos e companheiros de sala: Romina, Úrsula, Sandra, Jeferson e Diego pelo carinho durante a fase de mestrado.

A todos os colegas e amigos do LAS, PLASMA, INPE, pelo apoio, pelas palavras de conforto e pelo convívio de momentos agradáveis. Vocês foram de extrema importância no meu crescimento como pessoa e profissional.

Aos membros da banca e seus suplentes, por terem aceitado o convite para participar desta defesa e por suas contribuições.

A todos os meus amigos do cursinho, amigos que Deus me deu e que para sempre vou levar no coração.

Aos meus tios Diniz e Renia e aos meus primos Armênia e Toni, que me acolheram e foram referência e família presente em minha vida. Obrigado por todo apoio e compreensão.

À Bruna, Léa e Anna Karina, que me apoiaram neste período de criação da dissertação.

As minhas amigas irmãs Aline e Liliane, mesmo com a distância vocês foram muito presentes durante este período de mestrado, com suas palavras de apoio.

A todos os meus amigos e familiares que estão em Natal/RN, pelo incentivo, pela preocupação dedicada a mim e por compartilharem de uma forma ou outra desta etapa da minha vida.

A meu irmão Juninho, pelo amor e compreensão e meus pais, Francinário e Socorro, por sempre acreditarem na importância do estudo, e principalmente por sempre acreditarem em mim.

E a todos aqueles que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para com este trabalho.

RESUMO

Esta dissertação estuda a modificação superficial de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) para detecção analítica e a remoção de íons de nitrato por redução eletroquímica, em águas residuais, para o controle ambiental. Esse interesse está associado ao fato dos íons nitrato serem espécies consideradas poluentes ambientais, cuja quantidade, acima do limite recomendado, pode trazer sérios riscos à saúde. Os filmes de diamante foram crescidos pela técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) em substratos de silício e dopados com boro. Para melhorar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos de diamante para a detecção de nitrato os filmes foram modificados com nanopartículas metálicas de cobre (Cu) utilizando a técnica de cronoamperometria. Antes de realizar a deposição de nanopartículas metálicas de Cu, foram avaliados por voltametria cíclica três eletrólitos suporte, H_2SO_4 , $HClO_4$ e Na_2SO_4 , para estudar qual o eletrólito apresentaria uma melhor resposta eletroquímica. Além disso, estudos dos pré-tratamentos anódico, catódico, de plasma de hidrogênio e plasma de oxigênio mostraram uma forte influência da superfície do diamante na deposição e consolidação dessas nanopartículas. Os eletrodos DDB modificados com Cu foram aplicados no processo de redução eletroquímica de nitrato utilizando a técnica de voltametria linear de varredura (VLV). Os resultados mostraram que tanto a superfície do DDB tratada catodicamente quanto aquela tratada por plasma de hidrogênio apresentaram uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo enquanto para as amostras submetidas ao pré-tratamento anódico e/ao plasma de oxigênio, esse eletrodepósito foi mais disperso. Esse comportamento pode ser atribuído à melhor condutividade do eletrodo promovida pelo tratamento catódico e/ou plasma de hidrogênio 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. Comportamento similar foi também observado para o eletrodo que após deposição de Cu foi tratado em plasma de O_2 . Estes resultados podem estar associados à melhor consolidação do Cu sobre o DDB devido às terminações OH na superfície do eletrodo induzidas tanto pelo processo anódico como pelo tratamento em plasma de O_2 .

**ANALYTICAL DETECTION OF NITRATE IN AQUEOUS SOLUTIONS FOR
ENVIRONMENTAL MONITORING: APPLICATION OF DIAMOND
ELECTRODES MODIFIED WITH METAL PARTICLES**

ABSTRACT

This thesis aims to study the surface modification of boron-doped diamond (BDD) electrodes to analytical detection and removal of nitrate ions by electrochemical reduction in wastewater, for environmental control. Nitrate ion species are considered environmental pollutants in quantities above the recommended limit can lead to serious health risks. BDD films were grown using the CVD Chemical Vapor Deposition (CVD) technique on silicon substrates. The diamond electrodes electrocatalytic activity was improved, to detect nitrate films, with copper (Cu) nanoparticles using chronoamperometry technique. Before performing the Cu nanoparticles deposition, three supporting electrolytes, H₂SO₄, HClO₄ and Na₂SO₄ were evaluated by cyclic voltammetry to study which electrolyte would present the best electrochemical response. The studies for four different pre-treatments of anodic, cathodic, hydrogen and oxygen plasma on the diamond surface showed their strong influence in the deposition and consolidation processes of such nanoparticles. BDD electrodes modified with Cu were applied in the nitrate electrochemical reduction using linear sweep voltammetry technique. The results showed that both surfaces of BDD treated cathodically and with hydrogen plasma showed higher and better homogeneity of Cu nanoparticles on the electrode surface than that for samples anodically pre-treated and / or treated with oxygen plasma, in which the Cu electrodeposits were more dispersed. This behavior for the BDD samples treated cathodically and from hydrogen plasma may be attributed to its better conductivity induced by both processes generating an hydrogenated diamond surfaces, which were also confirmed by contact angle measurements. On the other hand, in the electrochemical response of δ , the electrode anodically treated showed better reproducibility. Similar response was observed for BDD submitted to oxygen plasma after the Cu deposition. These results may be associated to the better consolidation of Cu on the BDD terminations due to OH presence on the electrode surface induced by both the anodic as well as the O₂ plasma processes.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1: Ciclo do nitrogênio.....	8
Figura 2.2: Representação esquemática da dupla camada segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-chapman.	23
Figura 2.3: Varreduras de potenciais empregadas em voltametria.....	25
Figura 2.4: Varredura cíclica de potencial e o voltamograma correspondente.	27
Figura 2.5: Voltamograma cíclico de um sistema reversível e seus principais pontos. As linhas começadas nos pontos (1) e (2) tocarão o eixo de potenciais em E_{pa} e $E_{pa}/2$, respectivamente e I_{pa} é determinado através de uma linha que se inicia no ponto (1) até a linha base x'	28
Figura 2.6: Relações entre a densidade de corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, mostrando a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento da velocidade de varredura.	31
Figura 2.7: Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.	36
Figura 3.1: Célula eletroquímica de três eletrodos.....	40
Figura 3.2: Potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador.....	44
Figura 4.1: Imagem típica de MEV do filme de DDB com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/cm ³ , sobre substrato de silício.....	48
Figura 4.2: Imagem MEV da seção de corte transversal do filme de DDB com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/cm ³ , sobre substrato de silício, aumento de 10.000X.....	48
Figura 4.3: Espectro Raman de diferentes lotes de filmes de DDB, crescidos nas mesmas condições, com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/cm ³ sobre substrato de silício. (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.....	49
Figura 4.4: Exemplos de ajuste do pico de 500 cm^{-1} por uma Lorenziana e uma componente de Gauss, para três amostras de lotes distintos crescidos nas mesmas condições.	50
Figura 4.5: Curva Mott-Schottky para eletrodo de DDB em $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ e frequência de 5, 1, e $0,5\text{ kHz}$, respectivamente.	52
Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo de DDB em diferentes velocidades de varredura, para o eletrodo DDB. $E_i = -0,3\text{V}$, $E_{inv} = 1,2$ e $E_f = -0,3\text{V}$	53
Figura 4.7: (a) Potencial de pico anódico e catódico (b) variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de DDB obtidos em solução de $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$	54
Figura 4.8: Corrente de pico anódica e catódica em função de $v^{1/2}$ para o eletrodo de DDB obtido em solução de $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$	55
Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o eletrodo de DDB em meio de (a) $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}\text{ CuSO}_4$, (b) $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4 + 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}\text{ CuSO}_4$ e (c) $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}\text{ CuSO}_4$, em diferentes velocidades de varredura.....	56

Figura 4.10: Carga anódica sobre a carga catódica em função da velocidade de varredura.....	58
Figura 4.11: Reprodutibilidade nos três meios estudados (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e (c) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, em 5 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} respectivamente, $E_i = 1\text{V}$, $E_{\text{inv}} = -0,7\text{V}$ e $E_f = 1\text{V}$	59
Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o eletrodo de DDB obtidos em diferentes eletrólitos suporte. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}	60
Figura 4.13: Imagens MEV da morfologia do filme de DDB eletrodepositado com nanopartículas de Cu em solução de (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e (c) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$).....	62
Figura 5.2: Imagens da gota em medidas de ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de (a) DDB-ST; (b) DDB-TC; (c) DDB-TA.....	67
Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ usando um eletrodo de DDB-ST, DDB-TC e DDB-TA.....	68
Figura 5.4: Imagem MEV da morfologia do filme de DDB eletrodepositado com nanopartículas de Cu em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$), (a) DDB-TC e (b) DDB-TA.....	70
Figura 5.5: Voltamogramas lineares de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (a) DDB-TC (b) DDB-TA.....	72
Figura 5.6: Voltamogramas lineares de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , do eletrodo DDB-TC (linha vermelha), do eletrodo de DDB-TA (linha verde) e do eletrodo de DDB-ST (linha preta).....	74
Figura 5.7: Imagens da gota em medidas do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB sem tratamento e após tratamento com plasma de H_2 por 20 min.....	75
Figura 5.8: Imagens MEV em filmes de DDB com depósito de Cu em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$), (a) e (c) após plasma de H_2 ; (b) após VLV em meio de nitrato e (d) após plasma de H_2 + plasma de O_2 + VLV em meio de nitrato.....	77

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta neste trabalho.	41

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	-	Microscopia de força atômica
CETESB	-	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNF	-	Nanofibra de carbono
CTE	-	Coordenação de Laboratórios Associados
CVD	-	Deposição química a vapor
DDB	-	Diamante dopado com boro
DDB-ST	-	Diamante dopado com boro sem pré-tratamento
DDB-TA	-	Diamante dopado com boro pré-tratado anodicamente
DDB-TC	-	Diamante dopado com boro pré-tratado catodicamente
DIMARE	-	Grupo de Diamante e Materiais Relacionados
ECS	-	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	-	Dispersão de Energia de Raios-X
EHMS	-	Environmental Health Management Systems
INPE	-	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	-	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MBE	-	Molecular Beam Epitaxy
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
VC	-	Voltametria Cíclica
VLV	-	Voltametria Linear de Varredura
VOQ	-	Voltametria de Onda Quadrada
XPS	-	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Área
Å	- Angstrom
Ag/AgCl	- Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata
C^{-2}	- Capacitância
C_0	- Concentração de espécie eletroativa
CO_2	- Dióxido de carbono
CuSO_4	- Sulfato de cobre
D_0	- Coeficiente de difusão da espécie eletroativa
α_c	- Coeficiente de transferência
ϵ_0	- Permissividade do vácuo
ϵ	- Permissividade para o semicondutor
E	- Potencial
E^0	- Potencial padrão
e	- Carga do elétron
E_c	- Sobrepotencial de cruzamento
E_n	- Sobrepotencial de nucleação
E_{FB}	- Potencial de banda plana
E_i	- Potencial inicial
E_{inv}	- Potencial de inversão
E_p	- Potencial de pico
E_{pa}	- Potencial de pico anódico

E_{pc}	-	Potencial de pico catódico
F	-	Constante de Faraday
h	-	Hora
H_2SO_4	-	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	-	Ácido fosfórico
$HClO_4$	-	Ácido perclórico
I_p	-	Corrente de pico
I_{pa}	-	Corrente de pico anódico
I_{pc}	-	Corrente de pico catódico
K	-	Constante de equilíbrio
K^0	-	Constante de velocidade padrão
$K_4Fe(CN)_6$	-	Ferrocianeto de potássio
Kg	-	Quilograma
KH_2PO_4	-	Dihidrogenofosfato de potássio
KNO_3	-	Nitrato de potássio
L	-	Litro
mA	-	Miliampère
mg	-	Miligrama
min	-	Minuto
mV	-	Milivolts
N	-	Número de elétrons transferidos
N_A	-	Densidade efetiva de portadores de carga

n_{α}	-	Número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação
N_2	-	Nitrogênio atmosférico
N_2O	-	Óxido nitroso
Na_2SO_4	-	Sulfato de sódio
NH_2OH	-	Hidroxilamina
NH_4^+	-	Íon amônia
nm	-	Nanômetro
NO	-	Óxido nítrico
NO_2^-	-	Íon nitrito
NO_3^-	-	Íon nitrato
N_R	-	Nitrogênio reativo
PCF	-	Pentaclorofenol
q_a	-	Carga anódica
q_c	-	Carga catódica
R	-	Constante dos gases
s	-	Segundo
sccm	-	Centímetro cúbico por minuto
t	-	Tonelada
μm	-	Micrometro
v	-	Velocidade de varredura
V	-	Volt
4-CF	-	4 – Clorofenol

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Nitrato em águas residuais.....	7
2.2 Diamante dopado com boro – aplicado como sensor eletroquímico.....	13
2.3 Modificação superficial – funcionalização em função da terminação em oxigênio ou hidrogênio	15
2.4 Gráfico de Mott-Schottky, determinação do potencial de banda plana e a densidade dos portadores de carga	19
2.5 Reações de transferência de cargas em interfaces eletrodo/eletrólito	21
2.5.1 Processos limitados por difusão (Reversíveis)	28
2.5.2 Processos limitados apenas pela transferência de cargas (Irreversíveis).....	29
2.6 Processo de eletrodeposição do Cu	31
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Eletrodos	39
3.2 Célula eletroquímica.....	39
3.3 Solução eletroquímica	40
3.4 Técnicas de Caracterização	41
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	41
3.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	42
3.4.3 Microscopia de Força Atômica - AFM.....	43
3.4.4 Medidas de Ângulo de Contato	43
3.5 Técnicas Experimentais.....	44
3.5.1 Voltametria Cíclica – VC	44
3.5.2 Voltametria Linear de Varredura – VLV	45
3.5.3 Cronoamperometria	45
3.5.4 Plasma de hidrogênio	46
3.5.5 Plasma de oxigênio.....	46
4. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE O DDB.....	47
4.1 Filme de DDB: Caracterização MEV e Raman.....	47
4.2 Determinação do número de portadores – Gráfico de Mott-Schottky.....	51
4.3 Reversibilidade	52
4.4 Estudos sobre a influência do eletrólito suporte na deposição e dissolução de Cu..	55
4.5 Voltametria Cíclica: Deposição e dissolução do Cu	62
5. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO DDB POR PRÉ-TRATAMENTO ANÓDICO E CATÓDICO – INFLUÊNCIA DO Cu SOBRE O DDB.....	65
5.1 Pré-tratamento anódico e catódico	65
5.2 Deposição de nanopartículas de Cu sobre os filmes de DDB-TC e DDB-TA	69

5.3 Resposta eletroquímica do DDB-TC e DDB-TA modificado com nanopartículas de Cu em meio de nitrato.	71
5.4 Influência dos tratamentos por plasmas de hidrogênio e de oxigênio na superfície do DDB.....	74
5.5 Deposição e consolidação de nanopartículas de Cu sobre os filmes DDB após plasma de hidrogênio e de oxigênio	76
5.6 Voltametria linear em meio de nitrato após plasmas de hidrogênio e de oxigênio..	77
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES	93

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho de mestrado está voltado à investigação da aplicação de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB), modificados com nanopartículas de cobre (Cu), na detecção analítica de nitrato em soluções aquosas, para monitoramento ambiental. Os íons nitrato (NO_3^-) ocorrem naturalmente nas águas e solos estando envolvido no ciclo do nitrogênio. Isto leva à questão relativa ao conhecimento do funcionamento e das mudanças deste ciclo, em diferentes ecossistemas naturais ou não, devido à sua importância em relação à vitalidade e ao funcionamento dos ambientes aquáticos e terrestres. Foi verificado que nos últimos 200 anos a quantidade de nitrogênio reativo (N_R) no ciclo global aumentou vertiginosamente, esse acréscimo foi acentuado pela criação do processo de Haber-Bosch que permite a conversão do nitrogênio atmosférico em um sal de amônia que vem sendo utilizado nos últimos 100 anos como fertilizante (GALLOWAY; COWLING, 2002a). Os efeitos do excesso de N_R se relacionam primariamente ao aumento da carga de nitrogênio nas bacias hidrográficas, particularmente íons nitrato e amônio, devido à deposição de poluentes atmosféricos oriundos da indústria, agricultura e emissão de veículos automotores além da descarga de efluentes nos corpos d'água e do reuso de águas residuárias.

A deposição de N_R pode ser alta em áreas próximas às fontes de emissão e elas podem levar à formação de chuvas acidificadas e à acidificação de rios e lagos e, conseqüentemente, à alteração do ciclo do nitrogênio. Em áreas acidificadas ou sensíveis à deposição ácida, o excesso de deposição de N_R leva à acidificação dos solos e das águas superficiais e o aumento da lixiviação de N_R afetando a vitalidade e a diversidade biológica dos ecossistemas aquáticos (RABALAIS, 2002) e terrestres (MATSON *et al.*, 2002). Essas alterações também podem ser acentuadas através de mudanças do clima, pois alterações no regime hidrológico ou na temperatura irão afetar diretamente a quantidade de compostos de N_R circulando no sistema e a modificações na bioquímica dos derivados do nitrogênio. Encontra-se na literatura que a exposição excessiva ao nitrato pode levar ao desenvolvimento de metahemoglobinemia em crianças (WOLFE; PATZ, 2002). Além disso, os produtos da desnitrificação

enzimática, da perda não biológica da amônia (NH_3), da decomposição química do nitrito (NO_2^-) e da desnitrificação microbiana ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) levam à formação de óxido nitroso (N_2O) que é cerca de 206 vezes mais nocivo que o dióxido de carbono (CO_2) na contribuição para o efeito estufa e dos NO_x . Estes, através de reações fotoquímicas, produzem ozônio na troposfera e afetam a camada de Ozônio na estratosfera (GALLOWAY; COWLING, 2002b).

Diante dos problemas acima expostos, um bom começo para aliviar os impactos ocasionados pelo excesso de nitrogênio seria reduzir a entrada de N_R em regiões que contem áreas urbanas, agrícolas, pastagens e florestas, onde os esforços deveriam ser aplicados prioritariamente. O entendimento adequado requer dados de uma variedade de áreas para determinar os níveis de nitrogênio e como eles variam de sítio para sítio e ao longo do tempo. Considerando a necessidade de caracterizar grandes extensões geográficas, o que demanda um grande número de amostras e, em muitos casos, a necessidade de monitoramento de alta frequência, é preciso desenvolver programas de monitoramento de baixo custo, versáteis, confiáveis e robustos.

Atualmente, os sensores usados para a detecção de íons nitrato são eletrodos de vidro (tipo calomelano), importados, de alto custo e uma baixa vida média. Outra opção utilizada internacionalmente são os eletrodos de cobre/cádmio que, além do alto custo e baixa vida média, geram subprodutos tóxicos. Já o DDB devido as suas características e vantagens eletroquímicas como baixa e estável corrente de fundo, larga faixa de potencial de trabalho ($\sim 3\text{V}$), extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas, fraca adsorção de moléculas polares, e associada a outras vantagens tornam este material excelente para ser aplicado na investigação de reações eletroquímicas. Portanto, o desenvolvimento de um processo eletroquímico limpo para reduzir nitratos dissolvidos em alta concentração e transformá-los em gás nitrogênio é um importante desafio para fins ambientais.

Neste trabalho foi investigada a influência dos pré-tratamentos anódico e catódico e da eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre a superfície do DDB com o objetivo de avaliar a consolidação das nanopartículas de Cu sobre o eletrodo de DDB. Estes

eletrodos de DDB modificados com Cu foram aplicados para estudar o processo de redução eletroquímica de nitrato.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica que foi realizada ao longo do período do mestrado para viabilizar a fundamentação desse estudo com relação ao nitrato, ao DDB aplicado como sensor eletroquímico, às modificações superficiais: funcionalização, terminação em oxigênio e em hidrogênio, a técnica de voltametria cíclica e o processo de eletrodeposição de Cu. Nesta revisão foi possível observar que este trabalho é inédito, representando a primeira dissertação no Brasil, pois não existem literaturas que se voltaram para o mesmo andamento deste estudo.

O Capítulo 3 se dedica a descrever o processo experimental empregado, tanto no estudo do comportamento eletroquímico, como na eletrodeposição do Cu sobre o DDB. É apresentado também neste capítulo uma breve descrição das técnicas utilizadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes estudados.

No Capítulo 4 é apresentado o filme de DDB através de medidas de caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de Raman. A partir do MEV foi possível analisar a superfície do DDB e sua seção de corte transversal. O Raman foi realizado com variação de 300 a 3.500 cm^{-1} . Esta técnica além de avaliar a qualidade do filme permitiu também estimar a concentração de boro no mesmo. Também, gráficos de Mott-Schottky foram discutidos neste capítulo, com o objetivo de confirmar a concentração de boro no filme. Estas três caracterizações foram realizadas em filmes de DDB como crescidos. Neste capítulo também foi discutido a relação da cinética de transferência de carga na interface semiconductor/eletrólito, a reversibilidade do eletrodo com adição de Cu em vários meios de: ferrocianeto de potássio, ácido sulfúrico, ácido perclórico e sulfato de sódio. Foram realizados estudos com relação à influência do eletrólito de suporte para diferentes velocidades de varredura, e a sua reprodutibilidade, com o objetivo de selecionar as melhores condições para o depósito de Cu sobre o DDB. Além disso, através da técnica de AFM, foram realizados estudos com relação cronologia do depósito de Cu sobre o DDB.

Já o Capítulo 5 traz os resultados obtidos com relação ao comportamento eletroquímico do eletrodo de acordo com os diferentes pré-tratamentos adotados na modificação de superfície do DDB. Verificou-se que os pré-tratamentos anódico e catódico influenciaram significativamente na superfície do eletrodo, comprovado através da medida de ângulo de contato e das respostas eletroquímicas. A partir de voltamogramas cíclicos e MEV, foram realizados estudos com relação ao depósito de nanopartículas de Cu sobre estes eletrodos modificados. Também, neste capítulo foi avaliada a redução de nitrato através de voltamogramas lineares de varredura utilizando os DDB modificados com os eletrodepósitos de Cu. Por fim, em vista dos resultados obtidos através dos pré-tratamentos eletroquímicos, avaliou-se a influência do tratamento com plasma de hidrogênio na eletrodeposição de nanopartículas de Cu e posterior consolidação das mesmas utilizando-se plasma de oxigênio. Também foi avaliada a estabilidade destas nanopartículas sobre estes filmes modificados realizando-se várias medidas voltamétricas lineares sucessivas da resposta eletroquímica quanto à redução de nitrato.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste estudo é a modificação superficial do DDB com nanopartículas de Cu para aplicação na redução eletroquímica de íons nitrato.

Dentro desse objetivo estudou-se:

- Investigação, por voltametria cíclica (VC) em três eletrólito suporte, H_2SO_4 , HClO_4 e Na_2SO_4 , para se avaliar qual eletrólito teria uma melhor resposta eletroquímica.
- A influência dos pré-tratamentos anódico e catódico e dos plasmas na superfície do DDB para a eletrodeposição e consolidação do Cu.
- A hidrofobicidade/hidrofilidade da superfície do diamante antes e após os pré-tratamentos através de medidas de ângulo de contato.
- Investigação da deposição das partículas de Cu utilizando a técnica de cronoamperometria.
- A morfologia dos filmes após os eletrodepósitos analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Investigação, por voltametria linear de varredura (VLV) na região catódica para estudar a resposta eletroquímica desses eletrodos modificados aplicados no processo de redução do nitrato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nitrato em águas residuais

O nitrogênio é o elemento mais abundante presente na atmosfera, cerca de 78%, onde se encontra sob a forma de gás (N_2). Apesar da abundância de nitrogênio na atmosfera, somente um grupo seleto de organismos consegue utilizar o nitrogênio gasoso, isto acontece porque as plantas apenas conseguem usar o nitrogênio sob três formas: íon amônio (NH_4^+), íon nitrito (NO_2^-) e íon nitrato (NO_3^-).

As trocas entre nitrogênio disponível e não disponível combinam formando um sistema complexo a que se chama o ciclo de nitrogênio, Figura 2.1 (a). Estas trocas são obtidas através de vários processos tais como a fixação e a nitrificação. Em condições naturais o nitrogênio atmosférico pode ser fixado (forma disponível) de duas formas através de descargas elétricas na atmosfera que o fixa como NO_3^- ou por bactérias fixadoras de nitrogênio que utilizam enzimas para esse processo. Assim, o nitrogênio é fixado tanto na forma de nitrato como de NH_4^+ , Figura 2.1 (b). Entretanto a forma biodisponível para as plantas é o nitrato que é convertido em aminoácidos de onde, os animais que se alimentam de plantas, obtém o nitrogênio necessário para produzir seu próprio aminoácido. O nitrogênio retorna ao solo na forma orgânica, que decomposta, produz amônia que é tóxica. Essa por sua vez é decomposta por bactérias nitrificantes que a converte em NO_2^- que também é uma forma tóxica, porém outra bactéria a converte em NO_3^- , que é a forma mais oxidada durante o ciclo do nitrogênio. O NO_3^- pode ser combinado para produzir gás nitrogênio através da ação de bactérias desnitrificantes, retornando assim à atmosfera (GALLOWAY; COWLING, 2002a).

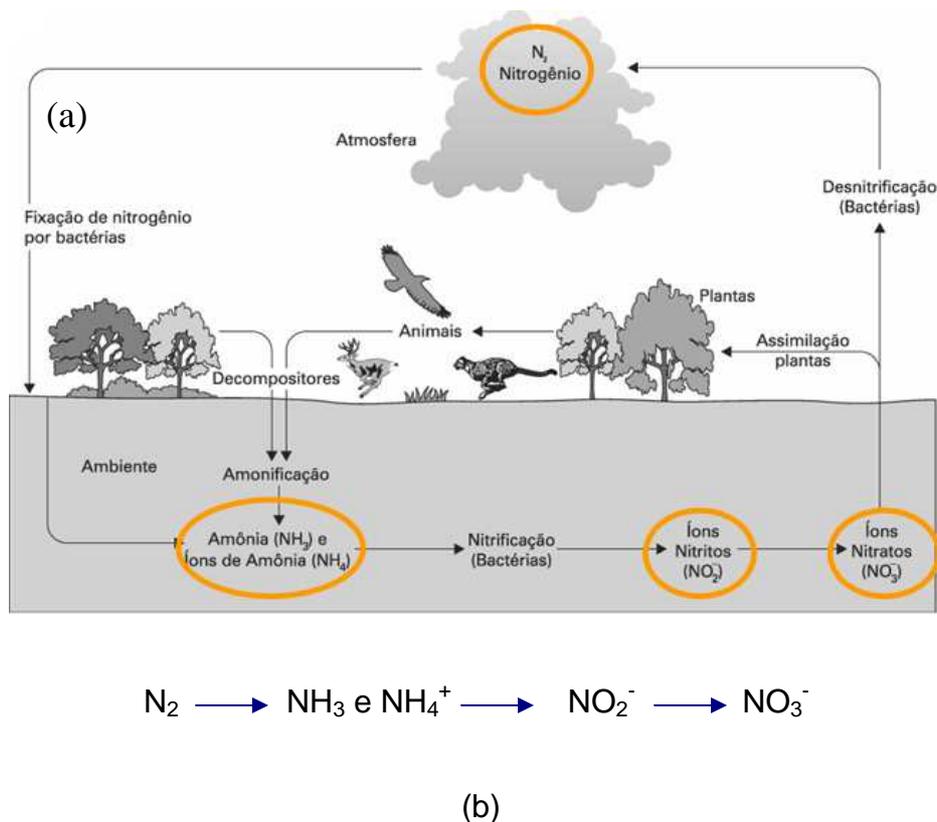


Figura 2.1: Ciclo do nitrogênio.

Fonte: Adaptada de BRAGA *et al.* (2005)

A síntese industrial do NH_3 a partir do nitrogênio atmosférico (N_2), desenvolvida durante a Primeira Guerra Mundial pelo alemão Fritz Haber, possibilitou o aparecimento dos fertilizantes sintéticos, com um conseqüente aumento da eficiência da agricultura. Entretanto, como foi mostrado, o ciclo equilibrado do nitrogênio depende de um conjunto de fatores bióticos e abióticos determinados; portanto, nem sempre está apto a assimilar o excesso sintetizado artificialmente. Esse excesso de 9×10^9 t/ano, carregado para os rios, lagos e lençóis de água subterrâneos, tem provocado o fenômeno da eutrofização, ou seja, o excesso de NO_3^- comprometendo a qualidade das águas (GALLOWAY; COWLING, 2002b).

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo CETESB (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, que 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 metahemoglobinemia também conhecido como síndrome do bebê azul em comunidades abastecidas por esses mananciais (WOLFE; PATZ, 2002; BOESE *et al.*, 1977).

Nos humanos, uma quantidade limitada de íons NO_3^- é fundamental para as necessidades diárias, sendo que, 80% da quantidade necessária, são obtidas a partir de uma alimentação baseada em vegetais como também em carnes. Especificamente em carnes, esta quantidade de íons nitrato encontrada e usada durante o processo de cura, tem como finalidade conservar o alimento, inibindo o crescimento da bactéria “*botulinum clostridium*” e também melhorar algumas características físicas como o sabor e cor (XIMENES *et al.*, 2000; DI MATTEO; ESPÓSITO, 1997).

Íons NO_3^- , também podem ser facilmente produzidos pela quebra molecular do óxido nítrico, uma vez que o tempo de vida dessa substância é curto. No organismo, o óxido nítrico é um importante mensageiro na comunicação celular, incluindo o seu uso em relaxamento muscular, regulamento imunológico e neurotransmissão. Tanto óxido nítrico como íons nitrato são muito importantes no organismo, por apresentar funções específicas em relação ao câncer. Se por um lado, o óxido nítrico tem como função benéfica controlar o tumor metástase e a proliferação de células cancerígenas, os íons nitrato têm sua função combinar-se com aminas formando nitrosaminas carcinogênicas e tóxicas (JEDLICKOVA *et al.*, 2002)

Devido aos possíveis perigos associados à presença de íons nitrato no organismo, a Organização Mundial da Saúde, recomenda a quantidade ingerida máxima de 0,3 mg de íons nitrato por kg de peso corporal. Segundo a União Européia, o nível aceitável de

íons nitrato em água potável é de 50 mg/L (PANYOR; FABIANI, 1996), enquanto que para a Agência de proteção Ambiental Norte Americana o nível é de 10mg/L (160 μ M) (BORCHERDING *et al.*, 2000). Segundo a Portaria do Ministério da Saúde 36/90 (BRASIL. LEIS DECRETOS, 1990) o nível aceitável de íons nitrato é de 10mg/L, o mesmo adotado pela Agência de proteção Ambiental Norte Americana.

Vários métodos tais como biológicos, físico-químicos, químicos e eletroquímicos tem sido propostos para remover íons nitrato a partir de água potável e águas residuais. Embora a desnitrificação biológica seja o melhor método para tal propósito, este método ainda apresenta várias desvantagens. Trata-se de um método demorado, difícil para ser controlado, além de produzir resíduos orgânicos, requerer manutenção intensiva e fornecer constantemente o substrato orgânico (PANYOR; FABIANI, 1996). Além disso, pode ser usado somente em concentrações abaixo de 100 mg/L, uma vez que, em concentrações altas podem ser nocivos para as bactérias. Os processos físico-químicos tais como troca iônica (PANYOR; FABIANI, 1996), osmose reversa (SCHOEMAN; STEYN, 2003) e eletrodialise (MANI, 1991) produzem resíduos secundários, porque os íons nitratos são simplesmente separados e não destruídos. Os métodos químicos produzem subprodutos tóxicos, tais como íons nitrito e amônia e requerem grandes quantidades de metais (GAO *et al.*, 2003) ou hidrogênio como agente redutor, que é um gás perigoso e difícil de ser manuseado (INAZU *et al.*, 2004).

Nos últimos 30 anos, os métodos eletroquímicos têm sido amplamente estudados (PAIDAR *et al.*, 1999; URETA e YANEZ, 1997; GOOTZEN *et al.*, 1997; LI *et al.*, 1988; BOCKRIS e KIM, 1997; RUTTEN *et al.*, 1999), por serem métodos que se utilizam como reagentes, os elétrons, considerados reagentes limpos. Três métodos diferentes de redução eletroquímica de íons nitrato são conhecidos (PANYOR; FABIANI, 1996): (i) adição de íons eletroquimicamente ativos, tais como VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} ou complexos de cobalto (XIANG *et al.*, 1997), diretamente à solução; (ii) imobilização do catalisador na superfície catódica, por exemplo, eletrodo de carbono modificado com complexos ftalocianinas (CHEBOTAREVA; NYOKONG, 1997) e (iii) redução eletroquímica em eletrodos sólidos. Muitos sólidos têm sido testados, incluindo Pb (BOCKRIS; KIM, 1996), Ni (BOUZEK *et al.*, 2001), Fe (BOCKRIS; KIM, 1997),

Cu (VOOYS *et al.*, 2000), Pt (HORANYI *et al.*, 1983), Zn (CHAMBERS *et al.*, 1988), Ru (DIMA *et al.*, 2003), Pd (GOOTTZEN *et al.*, 1999), C (BOUZEK *et al.*, 2001) e Ir (DIMA *et al.*, 2003). Dentre esses, o Cu mostrou ser o mais eficiente electrocatalisador (GENDERS *et al.*, 1996) quanto à velocidade de redução de íons nitrato.

Ogawa *et al.*, (1992) analisaram a redução electroquímica de nitrato utilizando-se eletrodos de mercúrio gotejante em soluções contendo íons Zr^{4+} , Hf^{4+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Li^+ . Os resultados mostraram que os produtos obtidos da redução dependem do íon adicionado à solução. Por exemplo, a hidroxilamina (NH_2OH) foi obtida em soluções contendo íons Zr^{4+} , enquanto que, em soluções contendo La^{3+} e Ce^{3+} foram obtidos como produtos, a hidroxilamina e a amônia. Tem sido mostrado que estes íons mediam a transferência de carga durante a redução de íons nitrato em mercúrio.

Safanova e Petrii (1998) estudaram a redução electroquímica de nitrato em eletrodos de Pt /Pt em soluções aquosa de ácido sulfúrico contendo íons Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Ge^{4+} . A modificação superficial dos eletrodos por estes íons aumentou a velocidade de redução de nitrato em uma região de potencial próxima a uma cobertura completa da superfície por H adsorvidos. Os melhores resultados foram observados com a adição de Ge^{4+} à solução, onde ficou comprovado que os adátomos de Ge promovem a redução mais eficiente quando eles ocupam somente uma parte da superfície do eletrodo e a parte remanescente ocupada por hidrogênio adsorvido. Na presença dos cátions Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} , íons amônia, foram detectados como produto principal, enquanto que, na presença de adátomos de Ge, hidroxilamina foi encontrada entre os produtos da reação.

Ohmori *et al.* (1999) mostram a eficiência na redução electroquímica de íons nitrato utilizando-se eletrodos de Au que foram modificados depositando-se a subpotencial metais alcalinos, tais como Na e Cs. Este método favorece a adsorção de íons nitratos, os quais podem reagir com hidrogênio adsorvido produzidos durante a redução de prótons da água, facilitando a redução de íons nitrato. Três produtos principais, H_2 , NO_2^- e NH_3 , foram formados durante o processo de redução, por electrólise galvanostática, utilizando-se uma solução alcalina de nitrato. Verificou-se que a redução electroquímica

seletiva de íons nitrato a amônia melhorou com o aumento do pH, atingindo uma eficiência de corrente de aproximadamente 60% em $\text{pH} \geq 12$.

Eletrodos de diamantes já foram investigados para serem aplicados na redução eletroquímica de íons nitratos (ALFARO *et al.*, 2006). Estes eletrodos de diamante possuem propriedades que desempenham um papel importante nas aplicações em eletrossíntese e eletroanálise, pois eliminam problemas de adsorção de reagentes e/ou produtos, dispensando a utilização de agentes modificadores superficiais que evitem fenômenos de adsorção (MATSUSHIMA *et al.*, 2009).

A redução eletroquímica de nitrato é um método promissor e poderoso onde a redução pode ser realizada em águas residuais. O desenvolvimento de um processo eletroquímico limpo para eliminar nitratos dissolvidos em alta concentração e transformá-los em gás nitrogênio é um importante desafio para fins ambientais (LÉVY-CLÉMENT *et al.*, 2003).

Existem técnicas analíticas de baixo custo que são empregadas em bancada, porém que apresentam limitações, havendo a necessidade de combinar diversas técnicas para permitir cobrir o espectro de concentrações e matrizes de amostras encontradas no ambiente. A técnica analítica para as análises de nitrato recomendadas pela CETESB é a colorimétrica, porém este método tem limitações com relação à titulação e a interferentes que possam alterar a cor da solução. Outras técnicas analíticas também são empregadas sistematicamente como a cromatografia líquida de alta resolução às quais têm limites de detecção baixos e praticamente sem interferentes. Entretanto, estas técnicas apresentam limitações relativas à matriz da amostra, uma vez que ela é multiparâmetros e, dependendo da proporção dos íons de interesse, pode-se tornar inviável dado seu alto custo. Técnicas eletroquímicas como a análise de íons seletivos (WELCH *et al.*, 2005) ou a injeção de fluxo (AHMED *et al.*, 1996) podem ser utilizadas evitando assim interferências comuns. Essas técnicas são interessantes, porém os eletrodos apresentam limitações do tipo, inadequados limites de detecção e elevado tempo de estabilização. Todas essas técnicas são normalmente utilizadas para analisar amostras no laboratório.

2.2 Diamante dopado com boro – aplicado como sensor eletroquímico

O diamante é uma classe de materiais que vêm sendo muito investigado pelo grupo DIMARE do INPE, desde março de 1991, por ser um material que apresenta várias propriedades específicas, tornando-o interessante de ser utilizado em inúmeras aplicações tecnológicas. É um material que possui elevados graus de densidade atômica, de dureza e de resistência mecânica que proporciona sua aplicação em ferramentas de corte e abrasão. A sua alta estabilidade contra ataques químicos o caracteriza como um material singular e praticamente inerte.

Para a aplicação eletroquímica deste material, o diamante precisa ser devidamente dopado para se tornar condutor. Os primeiros estudos do crescimento de diamante condutor por CVD, sigla do inglês: *chemical vapor deposition*, foram feitos por Pofert *et al.*, (1973). Mas somente em 1987, Pleskov *et al.*, verificaram pela primeira vez o comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de diamante. Desde então, muitos estudos foram realizados com os eletrodos de diamante não só com o intuito de caracterizá-los eletroquimicamente, mas também de utilizá-los em diferentes aplicações (SWAIN, *et al.*, 1998; LÉVY-CLÉMENT, *et al.*, 1999; SILVA, 2001). Dentre estes estudos, se investigou a faixa de potencial de estabilidade da água, a durabilidade e a sensibilidade destes eletrodos. Desta forma, se constatou que, comparado com a platina ou o carbono vítreo, são necessárias grandes sobretensões nos eletrodos de diamante para haver a geração de oxigênio e hidrogênio durante as polarizações anódica e catódica, respectivamente. Conseqüentemente, há uma larga faixa de potencial (~3V) onde não ocorre a decomposição da água e que pode ser útil para se detectar substâncias que não seriam detectadas por outros eletrodos (SILVA, 2001).

Os estudos com DDB neste grupo iniciaram-se em 1997 com um trabalho pioneiro no Brasil (FERREIRA *et al.*, 1999). O DDB possui um importante número de propriedades eletroquímicas que o distingue de outros carbonos ligados por sp^2 comumente usados como eletrodos, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. Estas propriedades são (HUPERT *et al.*, 2003):

- i) baixa e estável corrente de fundo;
- ii) ampla janela de potencial em meios aquosos e não-aquosos;
- iii) extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas (por exemplo, 180 °C) e densidades de corrente (por exemplo, 0,1-10 A/cm², 85 % H₃PO₄);
- iv) boa resposta a alguns analitos aquosos e não-aquosos, sem qualquer pré-tratamento convencional;
- v) fraca adsorção de moléculas polares, o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento;
- vi) estabilidade na resposta por longo período (por exemplo, exposição ao ar durante meses); e
- vii) transparência óptica nas regiões de UV/Vis e IV do espectro eletromagnético, propriedades úteis para medidas espectroeletróquímicas.

Em função dessas propriedades, eletrodos de DDB têm sido muito estudados nos últimos anos, tanto do ponto de vista de propriedades eletroquímicas fundamentais (SARADA *et al.*, 1999; GRANGER e SWAIN, 1999; PLESKOV, 2002; WANG e SWAIN, 2007) como das aplicações eletroanalíticas (PLESKOV, 2000; PEDROSA *et al.*, 2005) e ambientais (tratamento de efluentes) (PANIZZA; CERISOLA, 2005; ALFARO *et al.*, 2006; MARTINEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

Com relação à utilização do DDB na redução do nitrato alguns estudos foram realizados utilizando o eletrodo de DDB como eletrodo de trabalho. Reuben *et al.*(1995) investigaram a redução de gases efluentes contendo NO_x e NO_x⁻. Este é um estudo muito importante para o controle do meio ambiente e no tratamento de lixo radioativo. Por isso filmes de DDB foram testados como eletrodos para a redução de íons nitrato e nitrito em amônia. Foi observada uma alta eficiência de redução do nitrito/nitrato em amônia, tanto para os filmes auto sustentados quanto para os crescidos sobre silício.

Bouamrane *et al.* (1996) investigaram o comportamento dos filmes de diamante dopados com boro em soluções neutras e alcalinas com e sem íons nitrato e verificaram que a redução e a oxidação da água ocorreram em elevados sobrepotenciais quando comparado com eletrodos de platina. Em particular, o elevado sobrepotencial para a redução de hidrogênio permitiu a redução eficiente de íons nitrato a amônia.

A resposta eletroquímica destes eletrodos depende do nível de dopagem (FERREIRA *et al.*, 2002), uma vez que, em seu estado natural, o diamante é considerado um semicondutor de banda larga ($E_g = 5,5$ eV). O processo de dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de se obter e com uma eficiência de dosagem maior que a dopagem tipo-n (DINIZ, 2002). Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após o crescimento do filme de diamante (MARTIN *et al.*, 1996; DECLEMENTS *et al.*, 1996), ou durante o processo de crescimento.

Considerando-se a larga faixa de potencial de trabalho e resistência à corrosão e associada a outras vantagens que os eletrodos de diamante em relação a outros materiais de eletrodos, faz destes materiais excelentes para serem aplicados na investigação de reações eletroquímicas de interesse. Sendo assim, a principal proposta desse trabalho é estudar o uso dos eletrodos de DDB, na redução eletroquímica de íons nitrato, com o objetivo de removê-los e transformá-los em substâncias menos poluentes, como por exemplo, nitrogênio gasoso.

2.3 Modificação superficial – funcionalização em função da terminação em oxigênio ou hidrogênio

A superfície dos filmes de DDB recém-preparados são terminadas em hidrogênio. Entretanto, como apontado por Yagi *et al.* (1999), esta terminação pode ser facilmente mudada para oxigênio, por exposição da superfície a um plasma de oxigênio ou a uma solução de ácido forte em ebulição; para isso também passou-se a usar polarizações

anódicas (GRANGER; SWAIN, 1999). Assim, podem-se ter eletrodos de DDB com terminação superficial tanto de hidrogênio como de oxigênio. Por outro lado, já por algum tempo se sabe que a cinética de algumas reações redox é altamente dependente do tipo de terminação superficial do DDB, podendo chegar a ser bastante lenta (GRANGER; SWAIN, 1999; YAGI *et al.*, 1999; GRANGER *et al.*, 2000; HUPERT *et al.*, 2003; SUFFREDINI *et al.*, 2004; IVANDINI *et al.*, 2006), sendo que Yagi *et al.* (1999) e Granger e Swain (1999) foram os primeiros a discutir que as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de DDB eram bastante sensíveis à terminação superficial. Assim, a seguir serão resenhados alguns artigos em que esse aspecto, de um modo ou outro, pode ser tratado.

Yagi *et al.* (1999) compararam as respostas eletroquímicas de diversos sistemas redox usando eletrodos de DDB policristalino terminados em hidrogênio (como preparado) e em oxigênio (pré-tratados em plasma de oxigênio), encontrando que, em alguns casos, elas eram notavelmente diferentes. A transferência de elétrons dos pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ se tornava mais lenta quando a terminação superficial mudava de hidrogênio para oxigênio. Os autores observaram que a transferência de elétrons do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ é mais lenta com a formação de óxido, enquanto, o par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ não foi sensível a essa presença de oxigênio. Comparado com o eletrodo de carbono vítreo, os autores concluíram que o processo de transferência de elétrons nos eletrodos de diamante ocorre exclusivamente nos sítios sp^3 e não no sp^2 onde o efeito da oxidação foi mais evidente.

Granger e Swain (1999) investigaram a eletroquímica de quatro analitos redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ e metil viologênio – $\text{MV}^{2+/+0}$) sobre eletrodos de DDB policristalino antes (predominantemente terminado em hidrogênio) e após pré-tratamentos por polarização anódica (predominantemente terminado em oxigênio) e por plasma de hidrogênio (novamente predominantemente terminado em hidrogênio). Neste caso, o pré-tratamento por polarização anódica, na realidade uma ciclagem entre 2 V e -1 V (vs. ECS) a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , foi menos drástico do que o por plasma de oxigênio usado por Yagi *et al.* (1999). Os resultados obtidos Granger e Swain (1999) confirmaram a alta sensibilidade da resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ à

terminação superficial do DDB. Para os outros analitos, a resposta eletroquímica não variou com a terminação superficial do DDB, sendo que pode ser entendido que no caso do $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ isso decorre do fato da polarização anódica realizada levar a uma superfície do DDB pouco oxigenada. Os autores afirmam que a reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ claramente procede via uma rota de esfera externa por meio de uma interação superficial específica sobre a superfície terminada em hidrogênio, a qual parece ser bloqueada sobre a superfície terminada em oxigênio.

Tryk *et al.* (2001) também examinaram o comportamento eletroquímico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre filmes de DDB policristalinos: como depositados, eletroquimicamente oxigenados por polarização anódica a 2,4 V (*vs.* Ag/AgCl) por 1 h em solução de KH_2PO_4 1 mol L^{-1} e pré-tratados por plasma de oxigênio. A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados neste trabalho, também fica claro que as propriedades eletroquímicas de filmes de DDB podem ser modificadas grandemente por meio de tratamentos oxidativos e que a resposta eletroquímica do par redox é altamente sensível à terminação superficial do DDB. Os resultados obtidos foram explicados de modo simples, como decorrentes provavelmente de dois efeitos: a introdução de terminações em oxigênio e a remoção de parte do hidrogênio próximo à superfície.

Ferro e De Battisti (2002) estudaram o comportamento eletroquímico dos pares redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em meio aquoso sobre a superfície de um eletrodo de DDB como preparado e após sua polarização anódica (potencial de 3 V *vs.* ECS, por 20 min, em solução de HClO_4 1 mol L^{-1}). A cinética de transferência de elétrons dos pares redox foi acompanhada por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os autores também relatam uma diferença entre a resposta eletroquímica do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre DDB como preparado e a após sua polarização anódica. No caso do par $\text{Fe}^{3+/2+}$ somente um efeito relativamente pequeno foi observado.

Suffredini *et al.* (2004), utilizando um eletrodo de DDB (4500-5000 ppm de boro), estudaram o comportamento da sua resposta eletroquímica após um pré-tratamento catódico da superfície. Para superar o caráter hidrofóbico dos eletrodos de DDB, a superfície de eletrodos recém-recebidos foi inicialmente submetida a uma intensa reação

de desprendimento de oxigênio (3,0 V vs. EHMS, por 30 min, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹); posteriormente, ela foi tratada a -3,0 V vs. EHMS por um período análogo de tempo para garantir boas reprodutibilidade e resposta no comportamento eletroquímico. O efeito do pré-tratamento foi ilustrado através das curvas de polarização no estado de equilíbrio para as reações de decomposição da água a 25 °C. Outros exemplos práticos do efeito do pré-tratamento na resposta eletroquímica de sistemas estudados foram os voltamogramas cíclicos do pentaclorofenol (PCF) e do 4-clorofenol (4-CF). Um efeito similar também foi observado quando se usou voltametria de onda quadrada (VOQ), numa indicação clara de que, neste caso, após somente polarização anódica podem ser obtidos resultados analíticos não confiáveis. Já quando a polarização catódica foi usada para pré-tratar a superfície do eletrodo, a análise por VOQ resultou em excelentes curvas analíticas com limites de detecção próximos a 5,5 µg L⁻¹ e 6,4 µg L⁻¹, para PCF e 4-CF, respectivamente (AVACA *et al.*, 2002, PEDROSA *et al.*, 2003).

Em seguida a este trabalho Suffredini *et al.* (2004) realizaram voltametrias cíclicas em soluções aquosas de K₄Fe(CN)₆ ou ferroceno, mostrando que para ambos os sistemas observou-se picos quase-reversíveis, após o pré-tratamento anódico, ou picos reversíveis, após o pré-tratamento catódico. Os resultados destas investigações mais uma vez demonstraram que a resposta eletroquímica do eletrodo de DDB é extremamente afetada pelo tipo de pré-tratamento aplicado à sua superfície, sendo que para alguns sistemas redox uma pré-polarização catódica da superfície do eletrodo aumenta a sua atividade eletroquímica, levando a resultados esperados, quando comparados com os obtidos sobre platina, por exemplo. Por outro lado, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de DDB, pré-tratados com ambos os tipos de polarização, confirmaram as diferenças experimentais observadas e salientadas acima. A diminuição observada nos valores de impedância, quando o DDB foi tratado catodicamente, indicou que a estrutura de superfície do material foi fortemente afetada por este tratamento, levando a rápida transferência de elétron observada.

Girard *et al.* (2007) estudaram o efeito de pré-tratamentos catódico e anódico da superfície de um eletrodo de diamante com alto teor de boro, sendo que os pré-

tratamentos eletroquímicos foram realizados por 10 s em densidades de corrente de 0,1 mA cm⁻² (10⁻³ C cm⁻² – carga moderada) e 100 mA cm⁻² (1 C cm⁻² – carga alta). A partir de análises de XPS, observaram um máximo na quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo após o pré-tratamento anódico com carga moderada, sendo que um decréscimo deste valor de 20% para 10% foi observado após o tratamento anódico mais severo, o que está em desacordo com o relatado por outros autores (por exemplo, DUO *et al.*, 2004). Por outro lado, esses autores relatam uma melhoria na resposta eletroquímica do par redox Fe(CN)₆^{3-/4-} após o pré-tratamento anódico com carga alta, o que também está em desacordo com o relatado por outros autores (por exemplo, DUO *et al.*, 2003 e SUFFREDINI *et al.*, 2004).

2.4 Gráfico de Mott-Schottky, determinação do potencial de banda plana e a densidade dos portadores de carga

O gráfico de Mott-Schottky consiste em um método prático para a caracterização de interfaces envolvendo semicondutores porque as medidas do potencial de banda plana (E_{FB}) podem ser realizadas na ausência de luz (SILVA, 2001).

De acordo com a equação de Mott-Schottky, a capacitância (C^{-2}) deve variar linearmente com o potencial aplicado na interface. Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados. Portanto, um gráfico de C^{-2} em função de E informa sobre o nível de dopagem no semicondutor, permitindo estimar a densidade efetiva dos portadores de carga (N_A) e também o potencial de bandas planas (E_{FB}) (FERREIRA, *et al.*, 1999).

$$N_A = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \left[d(C^{-2}) / dV \right]^{-1} \quad (2.1)$$

Onde N_A é a densidade efetiva dos portadores de carga, e é a carga do elétron; ϵ_0 e ϵ representam a permissividade do vácuo e do semicondutor, respectivamente.

A equação de Mott-Schottky é válida somente sob as seguintes condições:

i) todos os níveis do doador (o dopante) devem estar totalmente ionizados;

ii) os níveis dos dopantes devem ser imóveis e devem estar distribuídos de maneira uniforme;

iii) Não deve ocorrer inversão de portadores

iv) A capacitância medida deve representar precisamente o C^{-2} e não deve incluir influências de estados superficiais ou adsorção.

Um problema freqüentemente encontrado nos gráficos de Mott-Schottky é a ausência de linearidade. Muitas vezes, gráficos não lineares são obtidos quando os valores da capacitância e da resistência medidos são dependentes da freqüência do sinal aplicado (p. ex., através de medidas de impedância eletroquímica). Este fenômeno é designado por “dispersão com a freqüência”, e acredita-se que seja decorrente da presença de estados superficiais.

Os estados superficiais correspondem a níveis de energia que podem estar localizados entre os limites das bandas e assim, podem mediar à transferência dos portadores de carga, controlar a carga superficial, e até mesmo o dobramento das bandas. Tais estados surgem devido a não uniformidade da superfície, e podem ser intrínsecos ou extrínsecos. As terminações abruptas da estrutura cristalina se constituem em um exemplo de estados intrínsecos. Os estados extrínsecos são criados quando uma nova fase se forma na interface, durante o crescimento de um filme de óxido ou quando espécies eletroativas se adsorvem na superfície do eletrodo. Nestes casos, a remoção da camada superficial do eletrodo pode removê-los.

Podem ainda existir estados superficiais transitórios, criados, por exemplo, pela chegada de uma lacuna à superfície. A lacuna pode reagir com uma molécula de água e criar um radical hidróxido adsorvido, que pode atuar como um forte oxidante. Enfim, além de dificultar a determinação dos principais parâmetros que caracterizam a interface semiconductor/eletrólito, a presença de estados superficiais proporciona ainda caminhos alternativos para a transferência de elétrons entre o eletrodo semiconductor e espécies em solução, e pode assim alterar o mecanismo de algumas reações (SILVA, 2001).

2.5 Reações de transferência de cargas em interfaces eletrodo/eletrólito

As reações de transferência de cargas que ocorrem sobre eletrodos semicondutores diferem em vários aspectos das reações observadas sobre eletrodos metálicos. De modo geral, em ambas as situações, os modelos admitem que, para que ocorra uma reação de redução, por exemplo, as moléculas da espécie eletroativa em solução devem apresentar um nível de energia vazio com a mesma energia que um nível ocupado do eletrodo (SCHMICKLER, 1996).

Sobre eletrodos metálicos, tal reação poderia ser representada pelo equilíbrio



Onde Ox e Red correspondem as forma oxidada e reduzida da espécie eletroativa presente na solução.

Um eletrodo atrai predominantemente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também interagem com o eletrodo via adsorção. Logo, a reação eletródica é composta por uma série de etapas e para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo. Assim, a corrente (ou velocidade de reação eletródica) é governada por processos como:

- i) transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície);
- ii) transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo);
- iii) reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons que podem por sua vez ser homogêneos (protonação, dimerização, etc.) ou heterogêneos (decomposições catalíticas, adsorção, desorção, cristalização).

iv) Outras reações de superfície, como adsorção, dessorção ou cristalização (eletrodeposição).

É indispensável que o transporte de massa seja contínuo, pois, caso contrário, a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração do analito no seio da solução. Existem três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer à migração, a convecção e a difusão.

Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que o transporte por migração (movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho) e convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução) sejam minimizados. No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) impede a formação de um campo elétrico devido a um gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado cessando o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Assim, em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse. Por exemplo, considerando a reação redox (reação 2) no sentido direto, à medida que a espécie oxidada (O) começa a ser reduzida, há um decréscimo da concentração de O na superfície do eletrodo, e espontaneamente surgirá um fluxo de O do seio da solução para a interface eletrodo-solução devido à criação do gradiente de concentração.

A transferência de carga e conseqüentemente as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem na interface eletrodo-solução gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes: a corrente faradaica, relativa à reação de oxi-redução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo-solução. A interface eletrodo-solução é uma região bem diferente de todo o restante da

solução e é onde a maior diferença de potencial ocorre podendo ser descrita pela síntese de Stern dos modelos de Helmholtz, Gouy e Chapman. A dupla camada pode ser representada esquematicamente pela Figura 2.2. (ARAÚJO, 2005).

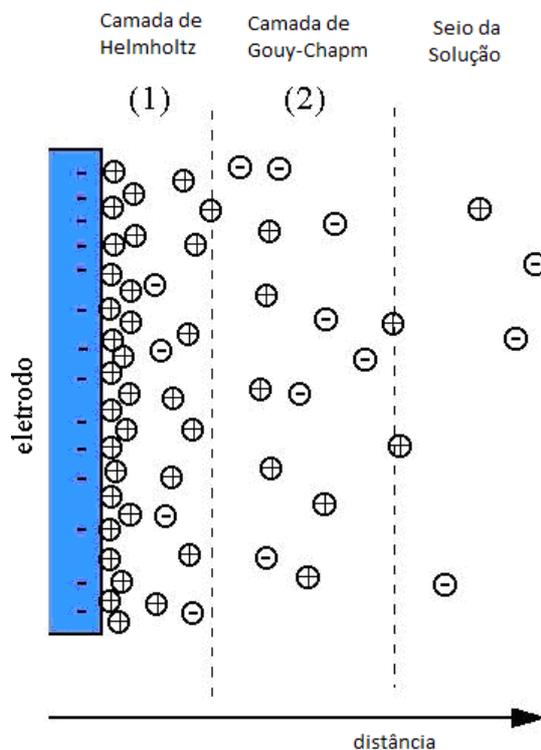


Figura 2.2: Representação esquemática da dupla camada segundo a síntese de Stern dos modelos de Helmholtz e Gouy-chapman.

Sobre eletrodos semicondutores, porém, deve ainda ser considerado o equilíbrio no qual se forma uma vacância positiva (h^+) na banda de valência, ou seja,



Portanto, as reações de transferência constituídas pela remoção de elétrons do semicondutor, assim como pela injeção de lacunas contribuem para a corrente catódica, e aquelas constituídas pela injeção de elétrons e remoção de lacunas contribuem para a corrente anódica.

Identificam-se então as primeiras diferenças entre ambos os tipos de eletrodos. Sobre os eletrodos metálicos, os elétrons são transferidos através de uma única banda de energia

e em níveis muito próximos ao nível de Fermi. Por outro lado, nos eletrodos semicondutores, a transferência pode ocorrer através das bandas de condução e valência, e pode exigir altos sobrepotenciais.

No eletrodo semicondutor, a reação de transferência de elétrons dependerá da localização relativa do potencial redox da espécie em solução (E_{redox}) e dos limites das bandas de condução e valência do semicondutor no diagrama de energia. Para a comparação destes parâmetros, deve-se correlacionar a escala de energia dos elétrons no sólido com a escala de potenciais redox. Por exemplo, se o nível de energia E_{redox} estiver localizado no meio da região da zona proibida do eletrodo semicondutor, a densidade de corrente de troca será muito pequena. No entanto, se estiver próximo ao limite de uma das bandas de energia, a transferência de elétrons deverá ser considerável.

Se o nível do E_{redox} do eletrólito estiver próximo à banda de valência do semicondutor tipo-p e houver a formação da camada de enriquecimento, espera-se então que a transferência eletrônica seja elevada. Haverá uma alta disponibilidade de lacunas na superfície, e a reação de transferência de elétrons do eletrólito para o semicondutor poderá ocorrer através da banda de valência. Se, por outro lado, houver formado a camada de depleção, a troca de elétrons será impossibilitada. Em tal situação, tanto a superfície não apresentaria lacunas disponíveis para oxidar as espécies reduzidas presentes na solução, como também as espécies oxidadas não conseguiriam alcançar o nível de energia da banda de valência por ativação térmica.

Por fim, é possível ainda que a transferência de carga ocorra através da transferência de elétrons, em situações nas quais os níveis de energia das espécies reduzidas estão sobrepostos aos da banda de condução. No entanto, a corrente de troca medida externamente seria muito baixa, devido à alta barreira de energia da camada de inversão.

Os processos de transferência de elétrons numa interface eletrodo/eletrólito podem ser caracterizados pela técnica de voltametria cíclica. A voltametria cíclica (VC) é um método no qual um potencial que varia com o tempo é aplicado ao eletrodo, segundo uma dada função, $E(t)$, constituindo-se de um método denominado potenciodinâmico

(VASSOS, 1983). No caso da VC com varredura linear de potencial, é empregada a função linear e o potencial varia com o tempo conforme a expressão 4.

$$E = E_i - vt, \quad (2.4)$$

Em que E_i é o potencial inicial e v é a velocidade de varredura de potencial, sendo:

$$v = \frac{dE}{dt}, \quad (2.5)$$

A Figura 2.3 mostra as varreduras de potencial normalmente empregada em voltametria:

- Voltametria com varredura linear única de potencial, quando a variação do potencial aplicado no eletrodo de trabalho é dada pelo diagrama (a);
- Voltametria cíclica, quando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia de acordo com o diagrama (b);
- Voltametria cíclica de varredura múltipla (ou voltametria cíclica repetitiva) quando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia segundo o diagrama (c).

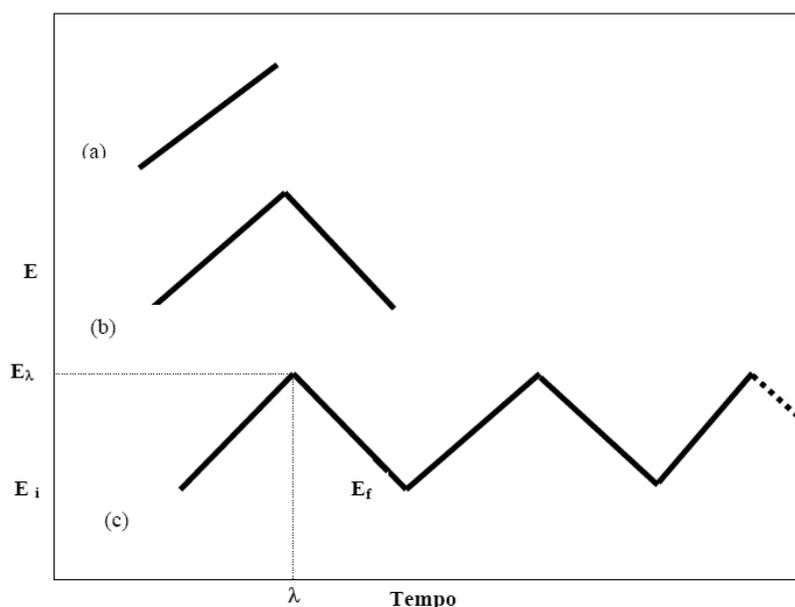


Figura 2.3: Varreduras de potenciais empregadas em voltametria
 Fonte: Adaptação de SILVA, 2001.

A Figura 2.4 mostra a relação entre a varredura de potencial catódico imposto ao eletrodo de trabalho e um exemplo do diagrama potencial-corrente que se obtém durante a varredura. Este exemplo se refere ao processo:



onde O é a espécie oxidada com carga z, R é a espécie reduzida com carga z-n e n e⁻, o número de elétrons envolvidos no processo.

Na primeira fase da varredura obtém-se o trecho AB do voltamograma. Este trecho corresponde à carga da camada de Helmholtz (dupla camada elétrica). Em seguida quando é atingido o potencial de redução da espécie eletroativa a corrente cresce rapidamente (trecho BC). O processo de difusão determina o fornecimento contínuo da espécie eletroativa O^z à superfície do eletrodo. Todavia, em virtude da lentidão deste processo ocorre um progressivo empobrecimento dos íons na solução próximo à interface. Este empobrecimento é responsável pela queda de intensidade da corrente no trecho CD. Após a inversão do sentido da varredura de potencial a espécie O^z remanescente é reduzida, trecho DE, iniciando-se, em seguida, a reação anódica, isto é, a oxidação de R^{z-n} a O^z. Considerações análogas às feitas em relação ao trecho de curva ABCDE valem também ao trecho EFGH.

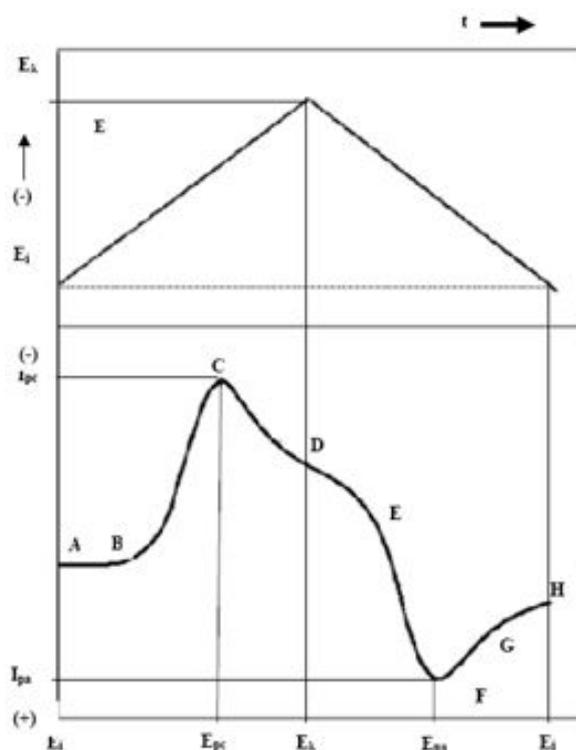


Figura 2.4: Varredura cíclica de potencial e o voltamograma correspondente.
 Fonte: Adaptação de SILVA, 2001.

O voltamograma cíclico apresenta o aspecto da Figura 2.4 quando é registrado com um registrador x-t. Se o registrador empregado for x-y o trecho EFGH aparecerá rebatido relativamente à vertical pelo ponto D, obtendo-se uma curva com aspecto esboçado na Figura 2.5, nesta figura, que representa o voltamograma cíclico obtido no caso de um processo reversível, aparecem assinaladas as informações mais imediatas que o voltamograma exibe. São elas os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), as correntes de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}), os potenciais de meio-pico ($E_{pc}/2$ e $E_{pa}/2$) e, ainda, o potencial de meia onda da espécie eletroativa, que corresponde ao potencial relativo a 85,17% de I_{pa} . E_i é o potencial no qual se inicia a varredura e, E_{inv} é o potencial de inversão do sentido de varredura. A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudado. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como a adsorção (GREEF, 1985).

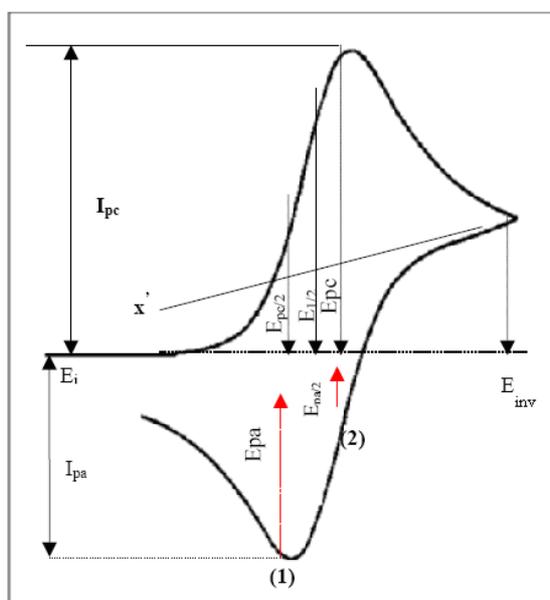


Figura 2.5: Voltamograma cíclico de um sistema reversível e seus principais pontos. As linhas começadas nos pontos (1) e (2) tocarão o eixo de potenciais em E_{pa} e $E_{pa}/2$, respectivamente e I_{pa} é determinado através de uma linha que se inicia no ponto (1) até a linha base x' .

Fonte: Adaptação de SILVA, 2001.

2.5.1 Processos limitados por difusão (Reversíveis)

No processo limitado por difusão temos que considerar que a velocidade do processo de transferência do elétron é maior que a de transporte de massa. Assim, em todos os potenciais e velocidades de varredura, o processo de transferência do elétron na superfície está em equilíbrio, e observa-se que a corrente de pico (I_p) é proporcional à concentração da espécie eletroativa (c_o), à raiz quadrada da velocidade de varredura (v) e do coeficiente de difusão da espécie eletroativa (D_o), como exposto na equação de Randles-Sevcik (SILVA, 2001):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} c_o^\infty v^{1/2} \quad (2.7)$$

Sendo I_p em ampere, c_o^∞ em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, v em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, D_o em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a área (A) em cm^2 e n o número de elétrons transferidos.

Pode-se notar ainda que a corrente de pico cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). O valor absoluto da razão entre as correntes de pico

catódico e anódico é igual à unidade e não depende da velocidade de varredura. Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico I_p em função de $v^{1/2}$, que deve ser linear e passar pela origem ou alternativamente deve resultar numa relação $(I_p / v^{1/2})$ constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios diagnósticos devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo, entre eles a não variação do potencial de pico (E_p) com a alteração da velocidade de varredura (DINIZ, 2002). Resumindo, tem-se para um sistema reversível:

- E_p não varia com v ;
- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c = 59/n \text{ mV}$ (a 25°C);
- $I_p \propto v^{1/2}$;
- $|I_p^a / I_p^c| = 1$, independentemente de v ;
- $(E_p^c - E_{1/2})n = -28,5 \text{ mV}$ (a 25°C)

2.5.2 Processos limitados apenas pela transferência de cargas (Irreversíveis)

Para processos limitados pela transferência de cargas, a velocidade de transferência de elétron é insuficiente para manter o equilíbrio nernstiano na superfície do eletrodo, ocasionando alterações no formato dos voltamogramas cíclicos, em relação aos dos sistemas reversíveis. As baixas velocidades de varredura de potencial, a velocidade de transferência do elétron é maior do que a de transferência de massa e é encontrado um voltamograma cíclico reversível. Com o aumento da velocidade de varredura, a velocidade do transporte de massa aumenta e torna-se comparável à velocidade de transferência do elétron. A consequência do aumento da velocidade de varredura é o aumento da separação dos picos catódico e anódico. Nos sistemas totalmente irreversíveis não se observa pico inverso (SILVA, 2001).

As condições iniciais de contorno do primeiro sistema (reversível) permanecem as mesmas para as considerações que serão descritas a seguir. Para o caso irreversível, E_p^c varia com a velocidade de varredura segundo a expressão 8:

$$E_p^c = K - \left(\frac{2,3RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \right) \log v \quad (2.8)$$

$$\text{onde } K = E^0 - \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F} \left[0,78 - \frac{2,3}{2} \log \left(\frac{\alpha_c n_\alpha F D}{K^{0^2} RT} \right) \right] \quad (2.9)$$

onde K é a constante de equilíbrio, E^0 o potencial padrão, R a constante dos gases, α_c o coeficiente de transferência, F a constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), K^0 a constante de velocidade padrão e n_α o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação. Desta equação se observa que, a 25 °C, o potencial de pico catódico altera-se negativamente de $30/\alpha_c n_\alpha$ mV para cada década alterada em v (DINIZ, 2002).

Resumidamente, os critérios que permitem diagnosticar o comportamento irreversível, são:

- Nenhum pico inverso
- $I_p^c \propto v^{1/2}$
- E_p^c altera-se $-30/\alpha_c n_\alpha$ mV para cada aumento de uma década em v (a 298 K).
- $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha_c n_\alpha$ mV (a 298 K).

Os processos reversíveis a baixas velocidades de varredura que se tornam irreversíveis para altas velocidades de varredura e passam por uma região conhecida como quase-reversível para valores intermediários são limitados simultaneamente pela transferência de cargas e por difusão. Esta transição da reversibilidade ocorre quando a velocidade relativa de transferência do elétron com respeito àquela do transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio nernstiano na superfície do eletrodo. Na região de quase reversibilidade, ambas as reações têm uma contribuição na corrente observada. O comportamento desta transição pode ser visto a partir do gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$, como o da Figura 2.6.

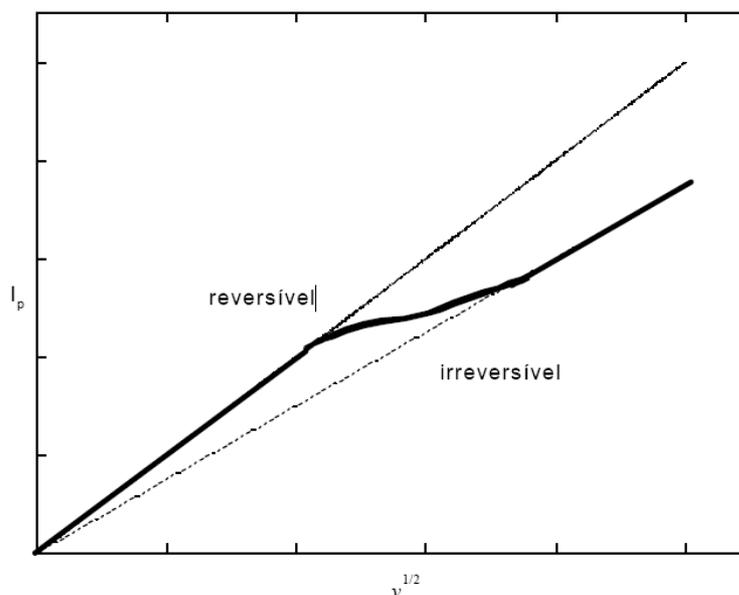


Figura 2.6: Relações entre a densidade de corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, mostrando a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento da velocidade de varredura.

Fonte: Adaptação de DINIZ, 2002.

A Figura 2.6 mostra a relação entre a densidade de corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, mostrando a transição do comportamento reversível para irreversível com o aumento da velocidade de varredura.

Resumidamente, pode-se dizer que no caso de uma reação de eletrodo quase-reversível:

- ΔE_p aumenta com o aumento de v ;
- $E_p^a - E_p^c$ aproxima-se de $(59/n)$ mV à medida que v é diminuído (a 298 K);
- I_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é proporcional a ela;
- $|I_p^a / I_p^c| = 1$, quando $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$;
- E_p^c desloca-se para valores mais negativos com o aumento de v .

2.6 Processo de eletrodeposição do Cu

A eletrodeposição é uma técnica antiga utilizada para cobrir materiais condutores com metais nobres, com a finalidade de evitar a corrosão. Recentemente, esta técnica vem sendo aplicada para reprodução de filmes finos e multicamadas. Existem diversas

técnicas para preparar filmes finos. Entre as mais conhecidas podemos citar produção de filmes finos por evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons, epitaxial por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* - MBE), pulverização catódica (*sputtering*) e deposição química em fase gasosa (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*). Todas estas técnicas têm em comum a utilização de um sistema de vácuo. A técnica de eletrodeposição, quando comparada com as anteriores, apresenta baixo custo de implementação, manutenção e produção, com a possibilidade de deposição em áreas amplas em atmosfera e temperatura ambiente.

Existem diversas técnicas de eletrodeposição dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito. Para a eletrodeposição de metais, as principais técnicas de eletrodeposição são: a galvanostática, a potenciostática, a eletrodeposição espontânea (*Electroless*) e a deposição pulsada (MATSUSHIMA, 2004). Na técnica de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa. Por outro lado, na técnica potenciostática, é aplicado um sobrepotencial à célula eletroquímica que é mantido fixo. A eletrodeposição espontânea ocorre mesmo em circuito aberto, através de uma reação eletroquímica espontânea, sem a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes à célula. Na eletrodeposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Utilizando tanto a técnica potenciostática de eletrodeposição, como a galvanostática, é possível depositar a partir de um único eletrólito, que contenha íons metálicos diferentes, camadas com composição distintas (multicamadas), pela simples variação do potencial (para a técnica potenciostática), ou da corrente (para a técnica galvanostática) aplicados à célula eletroquímica (O'KEEFFE *et al.*, 1998; PASA e SCHAWARZACHER, 1999). Nestas técnicas, a espessura do depósito pode ser controlada tanto pelo tempo de deposição quanto pela “carga depositada”.

Resultados experimentais mostram que a qualidade das camadas eletrodepositadas é comparável às produzidas, pelas técnicas convencionais, tanto no que se refere ao grau de pureza, tamanho de grão e crescimento epitaxial das camadas, quanto às propriedades físicas (elétrica, magnética, estrutural, etc.) (SIERADZKI *et al.*, 1999;

CAGNON *et al.*, 2001). De um modo geral, a eletrodeposição apresenta algumas vantagens e desvantagens.

Vantagens:

- Baixo custo de implementação.
- Baixo custo de produção.
- Produção em larga escala.
- Formação de depósitos a pressão e temperatura ambientes.
- Controle simultâneo da espessura das camadas.
- Deposição de filmes finos, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas (da ordem de monocamada).
- Deposição de camadas epitaxiais.
- Deposição de ligas fora do equilíbrio termodinâmico.

Desvantagens:

- Eletrodos de deposição não podem ser isolantes.
- Apenas alguns elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados.
- Reações de oxidação ou redução (por exemplo: evolução de hidrogênio) podem ocorrer simultaneamente à reação de interesse.
- Dificuldades para a obtenção de banhos de eletrodeposição estáveis.

O controle dos parâmetros experimentais é uma etapa fundamental para que se obtenha filmes com as características desejadas. Tipicamente, em uma eletrodeposição pode-se controlar a concentração das espécies a serem reduzidas; o pH e a temperatura da solução; utilizar aditivos, eletrólitos de suporte e agentes complexantes (que deslocam

os potenciais de deposição) e variar os potenciais/correntes aplicados na célula eletroquímica (no caso de deposição potenciostática/galvanostática). Estes parâmetros influenciam direta ou indiretamente no depósito que se forma, alterando, por exemplo, a morfologia superficial, o tamanho de grão e a textura.

O processo de nucleação e crescimento das camadas depositadas em semicondutores é dependente do potencial de deposição. A taxa de transferência de cargas em semicondutores é frequentemente mais lenta do que sobre superfícies metálicas devido à menor densidade de elétrons na superfície, a qual pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos, como adesão e a textura. A energia de interação entre diversos semicondutores e metais é relativamente fraca, o que faz a deposição geralmente seguir o mecanismo de crescimento tridimensional de aglomerados metálicos (mecanismo de crescimento tipo ilhas ou Volmer-Weber). (MATSUSHIMA, 2004).

O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (nucleação) e o crescimento de aglomerados a partir de tais núcleos (coalescência). A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado, como na eletrodeposição de metais em semicondutores. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, caso da eletrodeposição de metais sobre substratos metálicos, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento (MIRANDA, 2005).

Os íons metálicos do eletrólito passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Em solução, tais íons estão solvatados por moléculas de água ou até mesmo formando complexos com os demais componentes desta. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido sobre a superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente reduzido. O íon metálico torna-se deste modo um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico em solução e o metálico incorporado ao depósito. Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até encontrar

alguma irregularidade na mesma. Esta irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento de um aglomerado. Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato, a energia gasta para formar este “novo” núcleo de crescimento (energia de nucleação) é maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal. Esta diferença de energia também é uma das causas para que geralmente ocorra o crescimento tridimensional dos diversos núcleos (MIRANDA, 2005).

O processo de eletrodeposição pode ser melhor entendido se apresentado em forma de etapas e se representado através de um desenho esquemático, como pode ser visto na Figura 2.7.

- Difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície do eletrodo.
- Transferência de elétrons do eletrodo para os íons.
- Átomos parcialmente carregados e parcialmente solvatados, são adsorvidos à superfície do eletrodo formando “adátomos”, que é um estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico depositado.
- Difusão do “adátomo” ao longo da superfície do eletrodo (substrato).
- Incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

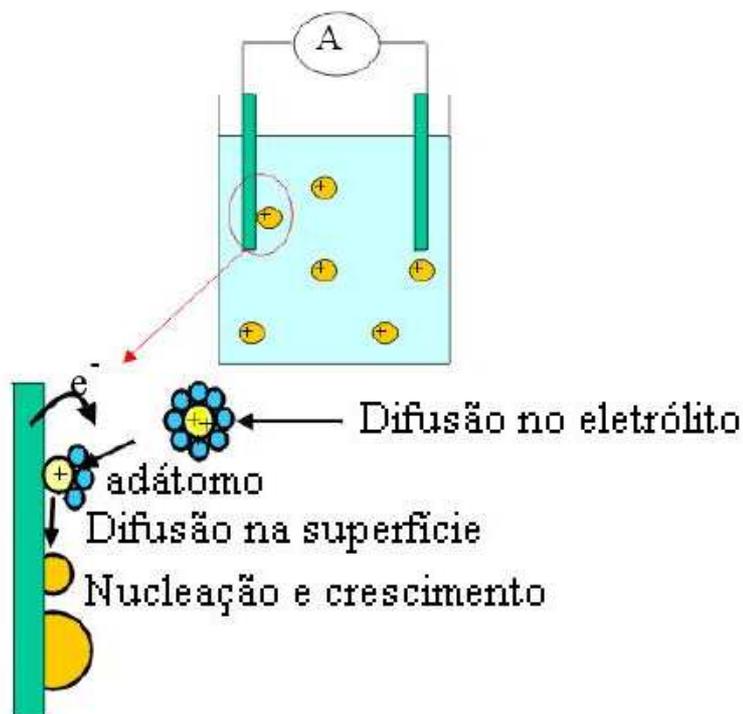


Figura 2.7: Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.
 Fonte: Adaptação de MIRANDA, 2005.

A deposição de nanopartículas proporciona uma maior rugosidade da superfície de detecção, o que significa uma área bem mais condutora do eletrodo com um aumento de sensibilidade correspondente. Propriedades catalíticas diminuem o sobrepotenciais de algumas reações redox. Isso significa uma análise eletroquímica mais altamente seletiva, devido à separação dos picos voltamétricos, às espécies de interesse e devido a interferências comuns.

Raj *et al.* (2003) mostraram que o efeito catalítico de nanopartículas de ouro na oxidação da dopamina significava que seu potencial poderia ser distinguida da de ácido ascórbico. Alega-se que a modificação de nanopartículas de ouro aumentou a reversibilidade da reação de oxidação da dopamina, que é irreversível em um eletrodo de ouro, facilitando a rápida cinética de transferência de elétrons. Ao mesmo tempo, as taxas de transporte de massa são muito maiores em nanopartículas, quando comparadas com outras partículas. Dependendo do tipo de processo de deposição empregados no microambiente local a superfície pode ser controlada através de elementos de ligação cruzada que pode levar a interações mais específicas e seletivas com substratos (KATZ

et al., 2004). Nanopartículas metálicas podem ser feitas através de técnicas de deposição física de vapor, (FRANSAER; PENNER, 1999) síntese química, (PONCE; KLABUNDE, 2005) e irradiação de luz UV ou feixe de elétrons. Técnicas físicas de deposição de vapor são limitadas em termos de número de metais diferentes, que podem ser depositados e porque é difícil a obtenção de partículas com diâmetro inferior a 20 Å. Deposição eletroquímica oferece uma alternativa fácil e rápida (DAI *et al.*, 2004).

Welch *et al.*(2005) estudaram a detecção de íons nitrato em amostras de água mineral utilizando-se eletrodos de DDB modificados com nanopartículas de Cu *in-situ* para a detecção de nitrato, pois o Cu apresentou baixa adesão na superfície do diamante que o tornava inativo quando um processo *ex-situ* foi usado. A deposição eletroquímica foi feita a partir de uma solução 0,1 mol/L de Na₂SO₄ contendo íons Cu⁺² e obteve-se um depósito de nanopartículas de Cu bem definido sobre a superfície do eletrodo de DDB. Os autores concluíram que variando os parâmetros de deposição este processo *in-situ* melhorou a sensibilidade e o limite de detecção para o nitrato.

Ward-Jones *et al.*(2005) propuseram o uso de microeletrodos de diamante dopado com boro modificado com Cu para o uso em eletroanálise na quantificação eletroanalítica de íons nitrato. Foi verificado que a camada de Cu imobilizada melhora a atividade electrocatalítica apresentando um faixa de detecção de íons nitrato entre 0,1 µM e 124 µM. A detecção de íons nitrato foi realizada em amostras de águas de rio e potável.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Eletrodos

Os eletrodos de DDB utilizados como eletrodo de trabalho foram preparados pela deposição de um filme de DDB crescido sobre uma placa de silício do tipo p, em um reator de filamento quente durante 7 h em temperatura de 780 °C. A mistura gasosa utilizada foi de 99 sccm (*standard centimeter cubic minute*) de H₂ e 1,0 sccm de CH₄ com uma pressão de 50 Torr. A fonte de boro utilizada para a dopagem é obtida a partir de uma linha adicional de H₂ que passa através de um borbulhador contendo B₂O₃ dissolvido em metanol e carrega o boro para a fase gasosa. Este sistema permite o controle da concentração de boro controlando a razão de B/C em metanol e mantendo o fluxo de hidrogênio na linha adicional constante. Neste trabalho foram utilizados eletrodos altamente dopados com características de semicondutor a semimetálico com densidade de portadores entre 10²⁰ a 10²¹ átomos de boro/cm³, avaliados pelo espectro Raman e também pela medida de capacitância diferencial na interface semicondutor/eletrólito, através das curvas de Mott-Schottky.

3.2 Célula eletroquímica

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 é o DDB no qual ocorre o processo em estudo, o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que serve para suprir a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho foi o fio de platina (Pt) e o eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (Metrohm) em relação ao qual se aplica o potencial do eletrodo de trabalho. (Figura 3.1)

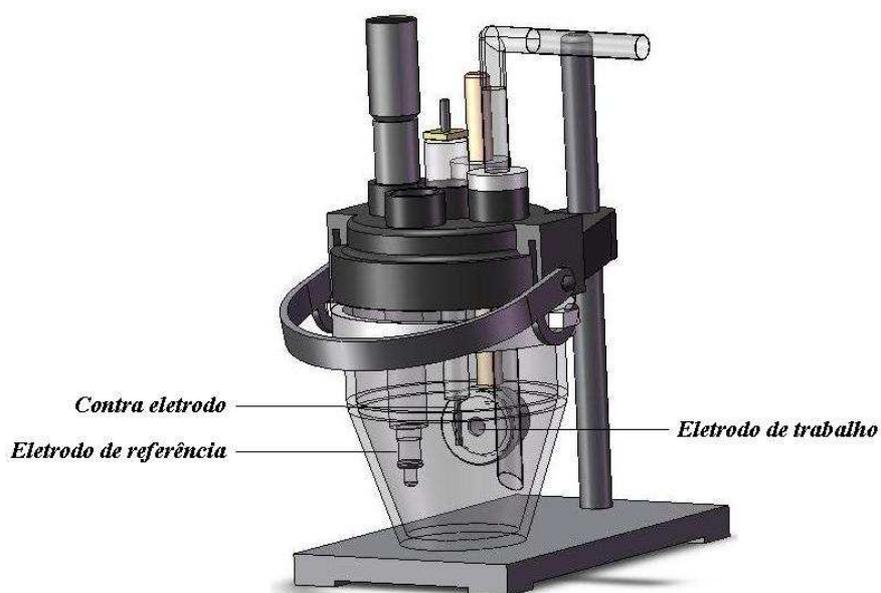


Figura 3.1: Célula eletroquímica de três eletrodos

3.3 Solução eletroquímica

Na Tabela 1 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho, com as suas respectivas procedências e purezas.

A resposta eletroquímica em eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, contendo íons Cu^{2+} em uma concentração constante de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ foi obtida através da técnica de voltametria cíclica (VC). O estudo com relação à reversibilidade do sistema foi realizada em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Os pré-tratamentos anódico e catódico foram realizados em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. O depósito de Cu foi obtido através da técnica eletroquímica, em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$. Através da voltametria linear de varredura (VLV) na região catódica foi possível estudar a redução eletroquímica do nitrato, em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$. Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada. Além disso, as soluções foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N_2 durante 15 min antes do início de cada série de medidas.

Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta neste trabalho.

Reagentes	Procedência	Pureza
Ácido Sulfúrico	MERCK	95%
Ácido Perclórico	MERCK	70%
Sulfato de sódio	MERCK	99%
Sulfato de Cobre	VETEC	98%
Nitrato de Potássio	IMPEX	99%
Ferrocianeto de Potássio	VETEC	98%

3.4 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização estrutural e morfológica dos filmes antes a após os eletrodepósitos de Cu foram muito importantes para se conduzir os estudos de deposição do Cu sobre o DDB, e fornecer as características superficiais dos filmes, bem como sua qualidade e composição química. Será apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas nesse trabalho.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Vários fenômenos ocorrem na superfície pelo impacto de elétrons, o mais importante para a microscopia de varredura é a emissão de elétrons secundários, a corrente de elétrons transmitida é coletada e ampliada. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia e em análise da seção de corte transversal da amostra,

permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface.

Micrografias de MEV foram realizadas com o intuito de caracterizar morfologicamente a superfície de um eletrodo de DDB como recebido, após o depósito do Cu e após ter passado pelo nitrato, para verificar se o Cu permaneceu sobre a superfície do DDB. Para isto foi utilizando o microscópio JEOL, modelo JSM-5310, onde o EDS acoplado é da *Thermo Electron Corporation*, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais na Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE).

3.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman, que corresponde às radiações espalhadas a partir de uma amostra com frequência ligeiramente diferente da radiação incidente. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia; o termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido. Estas diferenças são características intrínsecas de cada material e assim, a espectroscopia de espalhamento Raman tem sido por muitos anos, uma ferramenta para a investigação dos modos de vibração e rotação moleculares. Desta forma, as aplicações variam desde análises qualitativas à quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas como a química, física, biologia, geociências, mineralogia, ciências médicas e áreas tecnológicas.

Os substratos de DDB precisam de uma caracterização, por métodos não destrutivos, neste caso a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi fundamental para

avaliar a qualidade bem como para estudar a dopagem do filme. Esses espectros foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 (514,5 nm) da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE.

3.4.3 Microscopia de Força Atômica - AFM

O princípio de funcionamento do Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) consiste em varrer a superfície de uma amostra com uma sonda (ponta) que esta fixada na extremidade de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento). A força que atua na ponta devido à interação dela com a amostra provoca deflexões no suporte que estão relacionadas a morfologia da superfície.

O AFM pode ser operado nos modos contato, não contato e contato intermitente. Basicamente no modo contato as forças de interação entre a ponta e amostra são repulsivas, atrativas no modo contato e no modo contato intermitente a ponta oscila entre as regiões de força atrativa e repulsiva. O modo contato é o mais invasivo, mas é de mais fácil implementação e da melhor resolução vertical, o modo não contato é o menos invasivo porém permite pouca resolução vertical e o contato intermitente esta em uma situação intermediária entre os outros dois. A escolha do modo de operação depende das amostras a serem medidas e das grandezas a serem analisadas.

A resolução lateral é determinada pela razão de aspecto da ponta, ou seja, a razão entre a largura e altura da ponta. Em geral, quanto menor a razão de aspecto da ponta maior a quantidade de detalhes da superfície podem ser observados (melhor resolução lateral). Com essa técnica pode-se medir amostras de materiais orgânicos, isolantes, condutores e semicondutores, com pouca ou nenhuma preparação da amostra.

3.4.4 Medidas de Ângulo de Contato

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. Comportamento similar também foi observado para os filmes DDB submetidos aos

plasmas de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Assim, para comprovar essas modificações superficiais foram feitas medidas de ângulo de contato.

A hidrofobicidade/hidrofilidade da superfície DDB antes e após os pré-tratamentos eletroquímicos e de plasma foram avaliadas por medidas de ângulo de contato com volume da gota de $\sim 2\mu\text{l}$ de água, com medidas de 10 ajustes de uma gota através do método Sessile Drop. Estas medidas foram realizadas em um goniômetro de marca EasyDrop modelo DSA 100.

3.5 Técnicas Experimentais

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se o software GPES, Figura 3.2.



Figura 3.2: Potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador.

3.5.1 Voltametria Cíclica – VC

A voltametria cíclica (VC) foi usada para caracterizar os processos de deposição e dissolução de Cu, para determinar os parâmetros cinéticos e para avaliar a reversibilidade do processo. Esta técnica consiste em aplicar uma varredura cíclica de

potencial ao eletrodo de trabalho que, por sua vez, gera um fluxo de corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. A técnica pode ser descrita basicamente pelo potencial inicial (E_i), pelo potencial de inversão (E_{inv}), pelo potencial final (E_f) e pela velocidade de varredura (v); resultando em um perfil de corrente como função do potencial, denominado de voltamograma cíclico (BARD, 1980).

A corrente elétrica registrada no eletrodo de trabalho pode estar associada à reação de oxi-redução (de espécies eletroativas) que ocorre em solução gerando uma corrente faradaica, que também tem a contribuição de uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Essa contribuição aumenta quando há um aumento da velocidade de varredura. A corrente faradaica depende da cinética, do transporte por difusão das espécies eletroativas e da reação de transferência de carga na interface.

3.5.2 Voltametria Linear de Varredura – VLV

Através da voltametria linear de varredura (VLV) na região catódica foi possível estudar a redução eletroquímica do nitrato. Esta técnica apresenta todas as propriedades e características da técnica de VC e, além disso, fornece todas as informações sobre a presença de espécies eletroativas em solução e/ou na superfície do eletrodo. No entanto, a varredura de potencial é realizada apenas em uma direção, parando num valor de potencial escolhido. A direção da varredura pode ser positiva ou negativa e, a princípio, a velocidade de varredura pode ter qualquer valor (BARD, 1980).

3.5.3 Cronoamperometria

A eletrodeposição de partículas de Cu sobre filmes de diamantes dopados com boro crescidos sobre substrato de silício foi realizado por cronoamperometria. A região de potencial para a realização da deposição foi determinada por medidas de voltametria cíclica. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial fixo ao eletrodo de trabalho e no acompanhamento de perfil de corrente-tempo assim gerado. O potencial inicial E_i é selecionado em um valor em que não tenha a ocorrência de qualquer reação de interesse. Então, o potencial é instantaneamente mudado para um novo valor E_f , onde

passam a ocorrer reações de oxidação ou redução, ocasionando a deposição ou dissolução do material em estudo (BARD, 1980).

3.5.4 Plasma de hidrogênio

O tratamento em plasma de hidrogênio consistiu em colocar o filme de DDB em um reator de plasma assistido por microondas de 2,45 GHz. A temperatura na região do filmes foi em torno de 600 °C, pressão de 40 Torr com um fluxo de hidrogênio de 100 sccm, durante 20 min. Este tratamento foi empregado com o objetivo melhorar a terminação de hidrogênio na superfície do diamante e remover a contaminação de carbono e oxigênio no DDB. (GOETING *et al.*, 2000).

3.5.5 Plasma de oxigênio

O plasma de oxigênio foi assistido em um reator de fonte de DC pulsado durante 2 min sobre uma variação de pressão de 10^{-4} a 10^{-2} Torr em uma voltagem de 700 V com fluxo de O₂ de 100 sccm. O tratamento a plasma de oxigênio foi empregado com o objetivo de modificar a superfície do DDB de hidrogênio para oxigênio (DORAI; KUSHNER, 2003).

4. O PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Cu SOBRE O DDB

4.1 Filme de DDB: Caracterização MEV e Raman

Os filmes de DDB utilizados nesta dissertação como eletrodos de trabalho foram produzidos no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE). Estes eletrodos foram de cinco lotes de DDB crescidos em condições experimentais similares, conforme já apresentado na parte experimental com densidade de portadores da ordem de 10^{20} átomos de boro/cm³. É importante ressaltar que foram escolhidos para este trabalho filmes de diamante de alta dopagem, pois trabalhos anteriores na equipe confirmaram um melhor limite de detecção para nitrato com DDB altamente dopados (MATSUSHIMA *et al.*, 2009).

A análise de superfície dos filmes de DDB feita por MEV é mostrada na Figura 4.1. O aspecto morfológico mostra a obtenção de um filme formado por grãos facetados e simétricos, com textura uniforme e orientação predominante (111). A grande população de pequenos grãos entre os maiores é um efeito relacionado ao alto nível de dopagem na amostra através da incorporação do boro na rede do diamante como impureza, que diminui a taxa de crescimento do filme.

O MEV também é uma técnica muito utilizada na análise da morfologia e em análise da seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface. A Figura 4.2 mostra a imagem obtida por MEV, do corte transversal do DDB com densidade de portadores entre 10^{20} a 10^{21} átomos de boro/cm³, sobre substrato de silício.

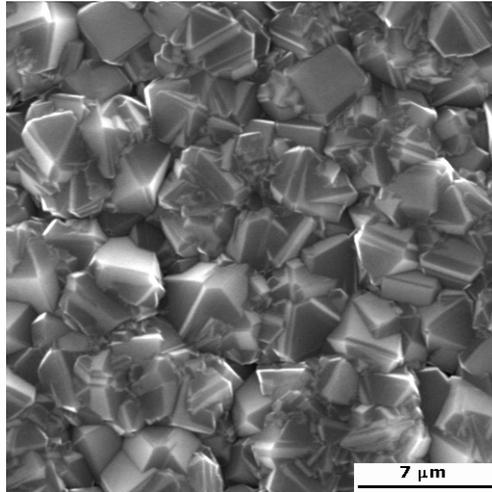


Figura 4.1: Imagem típica de MEV do filme de DDB com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/cm³, sobre substrato de silício.

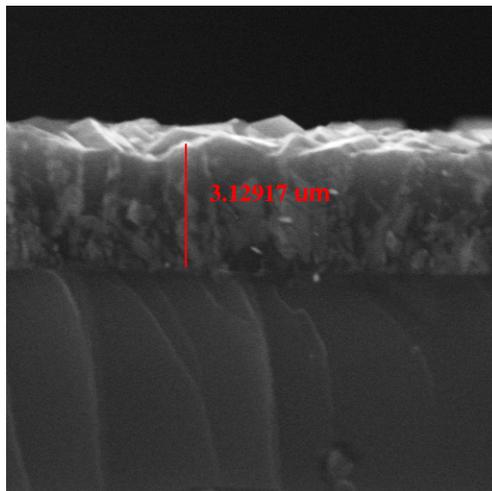


Figura 4.2: Imagem MEV da seção de corte transversal do filme de DDB com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/cm³, sobre substrato de silício, aumento de 10.000X.

A micrografia eletrônica de varredura da seção de corte do DDB permite mostrar a espessura do filme depositado que foi da ordem de 3 μm . Neste corte também pode ser observada a estrutura colunar característica do diamante microcristalino facetado. Essa imagem também confirma a homogeneidade do filme em toda a sua espessura.

A análise do espectro de espalhamento Raman, Figura 4.3, confirma a qualidade dos filmes de DDB e a sua reprodutibilidade, pois a Figura 4.3 mostra três espectros Raman para filmes de diamante de lotes diferentes crescidos nas mesmas condições experimentais. Um pico definido em 1332 cm^{-1} caracteriza a estrutura do diamante e as

duas bandas localizadas em 500 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} que estão associadas à incorporação de boro nos filmes de diamante. A presença da banda em 500 cm^{-1} é atribuída ao aumento da concentração de pares de boro que apresenta modos de vibração local (MAY *et al.*, 2008), enquanto que, a banda centrada em 1230 cm^{-1} é atribuída à interferência de Fano entre o estado discreto do fônon e a continuidade eletrônica (ZHANG *et al.*, 1996). Seguindo-se esta discussão, o pico de banda em 1230 cm^{-1} deve representar a combinação de picos de fônons ópticos causados pela incorporação do boro no diamante. Observando-se a região de segunda ordem do espectro o maior pico está próximo de 2460 cm^{-1} , o que também corresponde ao dobro do número de onda em 1230 cm^{-1} denominado como pico de segunda ordem dessa vibração.

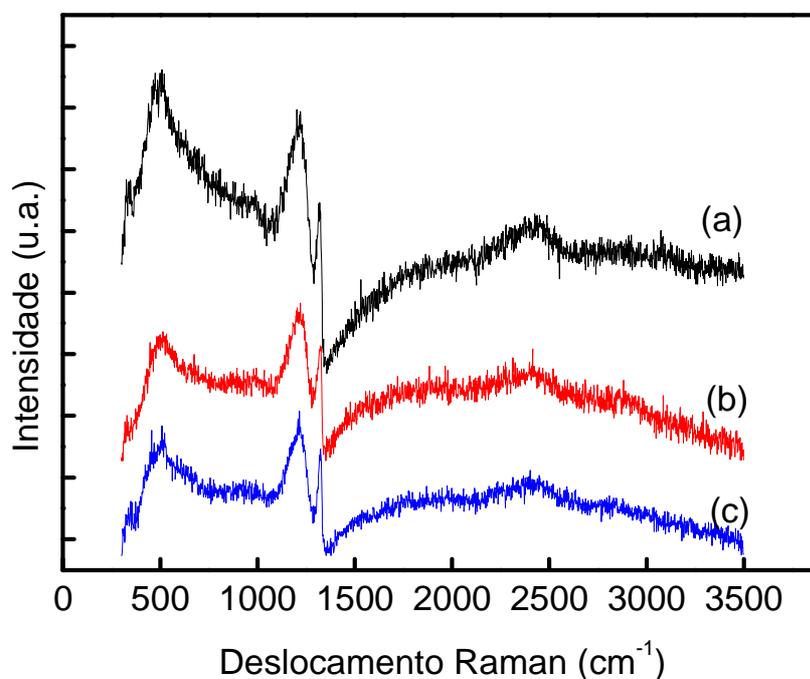


Figura 4.3: Espectro Raman de diferentes lotes de filmes de DDB, crescidos nas mesmas condições, com densidade de portadores de 10^{20} átomos de boro/ cm^3 sobre substrato de silício. (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

Para um alto nível de dopagem de boro, tem-se um nível de parâmetros de Fano saturado tornando-se difícil discernir a posição do centro de zona phonon, com picos de 500 e 1225 cm^{-1} que domina o espectro. Para essas condições, o pico de 500 cm^{-1} pode ser ajustado, após a subtração do fundo, com uma combinação de formas de linha Gaussiana e Lorentziana. A posição de número de onda, ω , da componente Lorentziana

aproximadamente obedece à expressão abaixo (BERNARD; DENEUVILLE, 2004, MAY et al., 2008):

$$[B]/\text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048\omega) \quad (4.1)$$

A partir da equação acima foram feitos os ajustes da banda em 500 cm^{-1} , utilizando os componentes Gaussianas e Lorentzianas, para os espectros Raman da Figura 4.3. Estes ajustes são apresentados na Figura 4.4 (a), (b) e (c), onde os valores ω correspondentes aos picos da componente Lorentziana em $476,9$, $484,6$ e 480 cm^{-1} foram aplicados na equação (4.1) para se obter os valores das respectivas concentrações de portadores de carga (boro) nestes filmes.

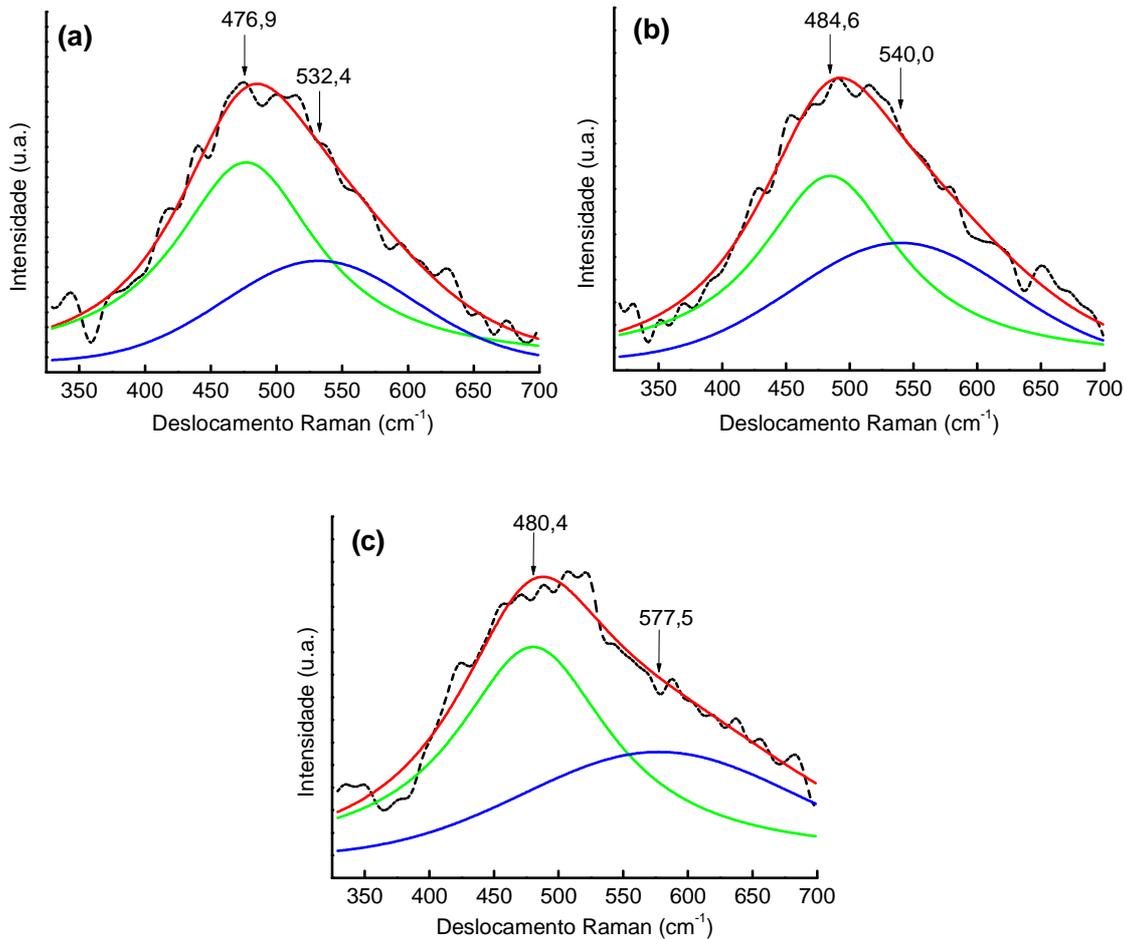


Figura 4.4: Exemplos de ajuste do pico de 500 cm^{-1} por uma Lorentziana e uma componente de Gauss, para três amostras de lotes distintos crescidos nas mesmas condições.

A concentração de boro, calculada para as três amostras no Raman na Figura 4.3 apresenta valores bem próximos de $9,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $6,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $8,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, para as figuras 4.4 (a), (b) e (c), respectivamente. Esses resultados são importantes, pois mesmo considerando o caráter policristalino dos filmes, obtidos em lotes diferentes, estes são bastante similares conforme esperado, confirmando o processo de crescimento bastante reprodutível.

4.2 Determinação do número de portadores – Gráfico de Mott-Schottky

A concentração de aceitadores (N_A) e o potencial de banda plana (E_{FB}) foram determinados a partir da inclinação e da interseção da região linear do gráfico de Mott-Schottky, (Figura 4.5). As condições experimentais para investigar as concentrações de aceitadores e os potenciais de banda plana (E_{FB}) através da análise de Mott-Schottky foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, em uma célula eletroquímica tendo como contra eletrodo o eletrodo de Pt e o eletrodo de referência utilizado o Ag/AgCl (Metrohm), em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Os dados foram coletados em frequências que variam entre 5, 1 e 0,5 kHz.

A figura 4.5 mostra o resultado das curvas de Mott-Schottky, onde estas foram mais lineares na região anódica do potencial. A concentração de aceitadores foi calculada na faixa de $8,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $7,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $7,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para 5, 1 e 0,5 kHz, respectivamente, através da equação (2.1). Esses resultados confirmam aqueles obtidos pela técnica Raman de um filme de diamante altamente dopado, que já pode apresentar características semimetálicas.

Os valores de potenciais de banda plana (E_{FB}), também foram obtidos da interseção da região linear das curvas de Mott-Schottky com o eixo do potencial correspondente a capacitância nula. Os valores encontrados para os potenciais de banda fora de 1,15, 1,06 e 1,0 V x Ag/AgCl para 5, 1 e 0,5 kHz, respectivamente, para os eletrodos de DDB, comprovando assim a eficiência desta técnica, pois independente da frequência aplicada

os valores dos potenciais de banda plana foram bastante próximos (FERREIRA *et al.*, 1999).

Como já discutido na seção 2.4, o potencial de banda plana é uma propriedade da interface como um todo, isto é, incluindo a região de carga espacial e a dupla camada elétrica. Portanto, ela é sensível não somente à concentração de portadores na região de carga espacial, mas, também, à concentração de espécies adsorvidas presentes em solução. Esta pequena dispersão de dados observada pode ser devida ao caráter policristalino do filme de diamante que influencia os estados de superfície do mesmo.

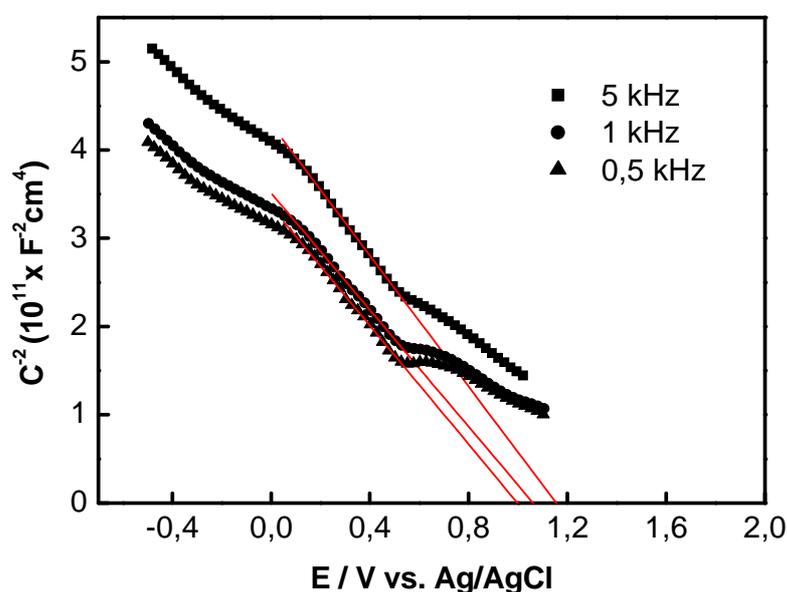


Figura 4.5: Curva Mott-Schottky para eletrodo de DDB em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e frequência de 5, 1, e 0,5 kHz, respectivamente.

4.3 Reversibilidade

Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico I_p em função de $v^{1/2}$, que deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação $(I_p/v^{1/2})$ constante, que já foi mencionado anteriormente. A não obtenção de uma ou mais condições significa que a transferência do elétron não é reversível no tempo de realização do experimento e, portanto, o processo deve ser mais complexo que o esperado.

Os filmes de DDB utilizados neste trabalho foram caracterizados eletroquimicamente a partir do estudo de reversibilidade em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, que é um tipo de sistema onde os reagentes e produtos envolvidos na reação não interagem fortemente com a superfície do eletrodo, apresentando um comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo.

A Figura 4.6, traz os voltamogramas cíclicos do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo de DDB, com potencial inicial de $-0,3\text{V}$, potencial de inversão de $1,2\text{V}$ e potencial final de $-0,3\text{V}$ em diferentes velocidades de varredura.

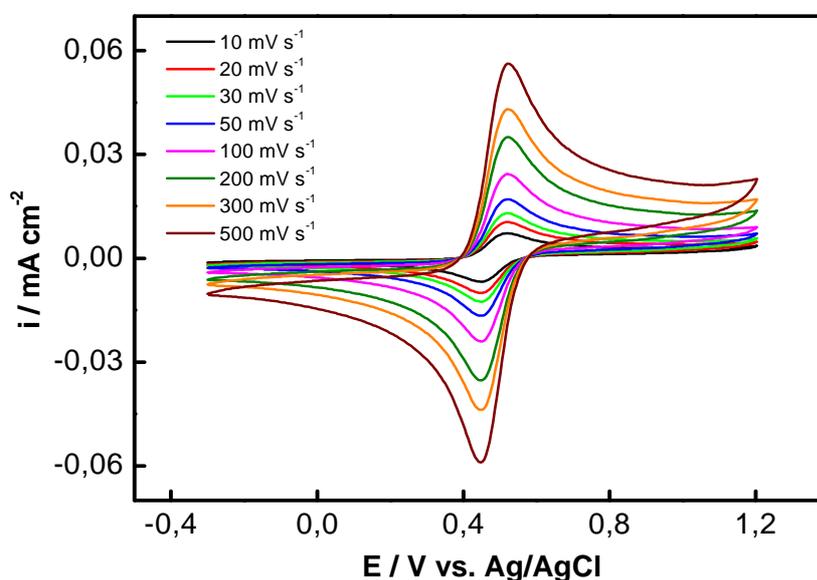


Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo de DDB em diferentes velocidades de varredura, para o eletrodo DDB. $E_i = -0,3\text{V}$, $E_{\text{inv}} = 1,2$ e $E_f = -0,3\text{V}$.

Analisando os voltamogramas cíclicos deste sistema durante a varredura para potenciais mais positivos, é possível verificar uma corrente de pico anódica (I_{pa}) associado à corrente de oxidação do $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Após atingir o potencial de pico anódico (E_{pa}), Figura 4.7 (a), que foi de $0,52\text{V}$ para todos os voltamogramas cíclicos independente da velocidade de varredura, houve uma diminuição da corrente de oxidação do $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ até atingir a corrente difusional, comportamento referente à oxidação da espécie $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ controlada pelo processo difusional. Quando a varredura inverte para potenciais negativos, uma corrente de pico catódica (I_{pc}) associado à corrente de

redução do $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ foi verificado, a partir do potencial de pico catódico (E_{pc}), Figura 4.7 (a), que foi de aproximadamente 0,45V para todos os voltamogramas cíclicos independente da velocidade de varredura, houve a diminuição da corrente de redução da espécie $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ devido ao processo controlado por difusão. Já o ΔE_p como uma função da velocidade de varredura, Figura 4.7 (b), permaneceu constante, próximo de 70 mV, que é o valor esperado para um sistema reversível para o processo de 1 elétron.

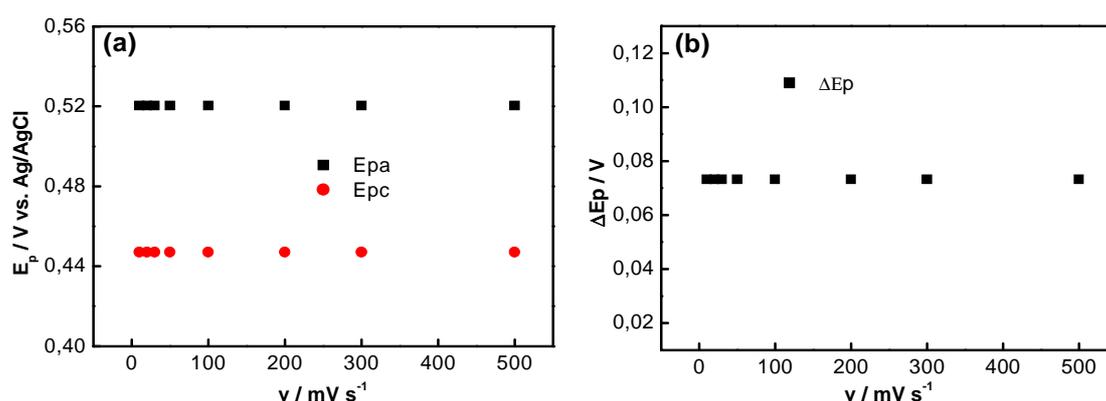


Figura 4.7: (a) Potencial de pico anódico e catódico (b) variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura para o eletrodo de DDB obtidos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$.

Para ambas as reações, a intensidade da corrente de pico tanto anódico (I_{pa}) como catódico (I_{pc}) aumentou em função do aumento da velocidade de varredura (Figura 4.6). Como já foi mencionado um gráfico I_p em função de $v^{1/2}$, que deve ser linear e passar pela origem caso este seja reversível. Este comportamento está apresentado na Figura 4.8 onde mostra esta relação linear entre I_p e $v^{1/2}$, confirmando a reversibilidade do sistema redox $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre o eletrodo de DDB.

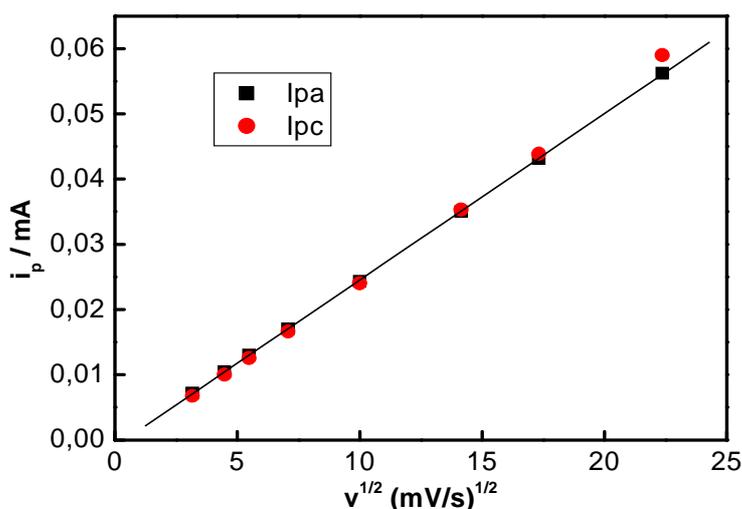


Figura 4.8: Corrente de pico anódica e catódica em função de $v^{1/2}$ para o eletrodo de DDB obtido em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

É possível observar que o comportamento do eletrodo DDB é bastante satisfatório, pois os critérios de reversibilidade que podem ser utilizados em um sistema eletroquímico tiveram um comportamento esperado para um sistema reversível.

4.4 Estudos sobre a influência do eletrólito suporte na deposição e dissolução de Cu.

A influência do eletrólito suporte para diferentes velocidade de varredura foi estudada com o objetivo de selecionar as melhores condições para a preparação de nanopartículas de Cu sobre DDB. Como por exemplo, o estudo sobre o eletrólito suporte com relação ao efeito na cinética dos processos eletroquímicos. Para isso foram selecionados três eletrólitos suportes onde os processos de deposição e dissoluções de Cu foram avaliadas.

A Figura 4.9 apresenta os voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o DDB em diferentes eletrólitos suporte e velocidades de varredura. As varreduras catódica e anódica de potencial iniciaram-se em 1 V x Ag/AgCl com inversão de potencial em $-0,7 \text{ V x Ag/AgCl}$ e potencial final em 1 V x Ag/AgCl . A reação responsável para a corrente de pico catódica é atribuída à redução de Cu. Estas reações estão representadas abaixo.

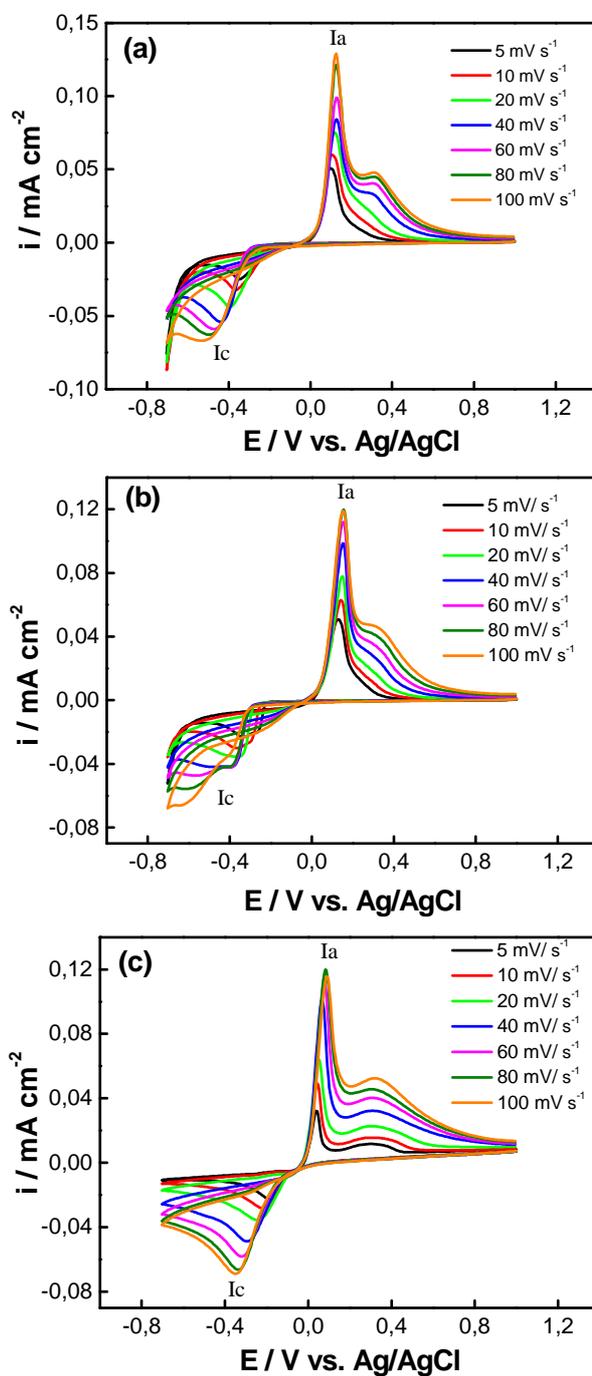


Figura 4.9: Voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o eletrodo de DDB em meio de (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$, (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$ e (c) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$, em diferentes velocidades de varredura.

Analisando os gráficos, Figuras 4.9, verificou-se um aumento da corrente tanto catódica, aproximadamente $-0,025 \text{ mA}$ em 5 mVs^{-1} para $-0,067 \text{ mA}$ em 100 mVs^{-1} , como anódica, aproximadamente $0,051 \text{ mA}$ em 5 mVs^{-1} para $0,13 \text{ mA}$ em 100 mVs^{-1} , em função do aumento da velocidade de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$. Esse comportamento já era esperado, uma vez que, durante o processo catódico em elevadas velocidades de varredura existe a contribuição da corrente capacitiva junto à corrente faradaica associada à reação de redução de Cu sobre o DDB.

A corrente catódica após o pico I_c representa a reação (4.2) onde o regime é controlado por difusão (GRUJICIC; PESIC, 2002). Após o potencial de inversão, a densidade de corrente catódica diminui gradualmente, até que cruze o 0 (zero) e passe a ser uma corrente anódica não mais controlada por difusão, e inicia-se o processo de dissolução de Cu com aparecimento de um pico anódico. Passando assim a varredura ser no sentido positivo, sendo I_a à corrente de pico anódico, que corresponde à reação (4.2) no sentido inverso. A densidade de corrente após o pico catódico é 0, indicando a conclusão da dissolução oxidativa do cobre metálico na superfície do eletrodo de DDB. É possível observar que após o I_a à presença de um “ombro” na dissolução do cobre metálico, este ombro indica a presença de Cu^+ , que corresponde à reação (4.3).

Para cada gráfico da Figura 4.9 foi encontrado a carga anódica e catódica com o objetivo de identificar qual dos eletrólitos tinha uma melhor resposta eletroquímica, se a razão entre a carga anódica e a carga catódica em função da velocidade de varredura for igual a 1, a eficiência do processo é aproximadamente 100%.

$$\frac{q_a}{q_c} = 1 \quad (4.4)$$

Para encontrar a carga anódica e catódica, e avaliar a reversibilidade dos processos, foram gerados gráficos da corrente de pico em função do tempo. A região catódica começa no potencial inicial ao potencial de inversão, e a região anódica do potencial de inversão ao potencial final, com isso foi possível encontrar a área sob a curva, que é numericamente igual à quantidade de carga. Na Figura 4.10 é possível observar, para os

dados retirados do gráfico em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, que a carga anódica sobre a carga catódica em função da velocidade de varredura foi bem próximo de 1, onde também é possível observar a linearidade deste, mostrando que independente da velocidade de varredura em meio de Na_2SO_4 apresentou uma melhor reversibilidade. Apesar desta alta eficiência em meio de Na_2SO_4 , os meios ácidos foram mantidos como escolhidos devido à melhor definição do processo de nucleação conforme exposto no item anterior.

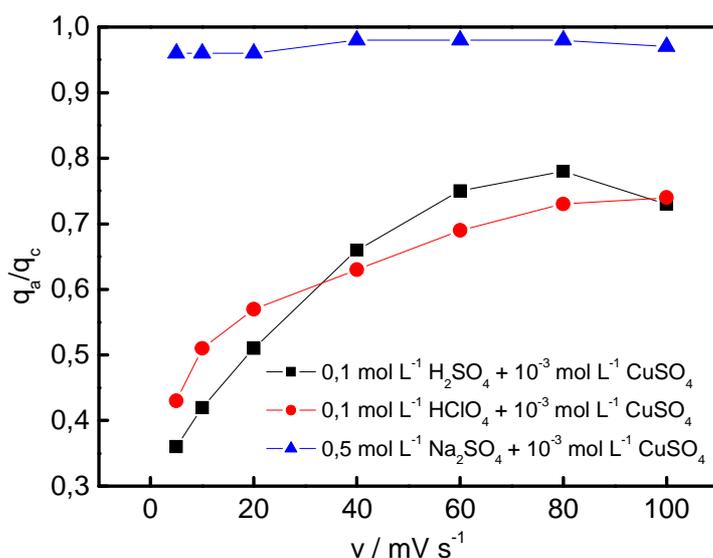


Figura 4.10: Carga anódica sobre a carga catódica em função da velocidade de varredura.

Foram realizados diferentes conjuntos de voltamogramas cíclicos a fim de produzir conjuntos representativos para realização de estudos sobre a reprodutibilidade da deposição e dissolução do Cu sobre o DDB, Figura 4.11.

Em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , Figura 4.11 (a), (b) e (c) respectivamente, é possível observar que tanto para baixas velocidades de varredura (5 mV s^{-1}), quanto para altas velocidades (100 mV s^{-1}), a reprodutibilidade foi consideravelmente significativa independente do eletrólito utilizado. Todos os voltamogramas mostrados na Figura 4.11 foram repetidos três vezes.

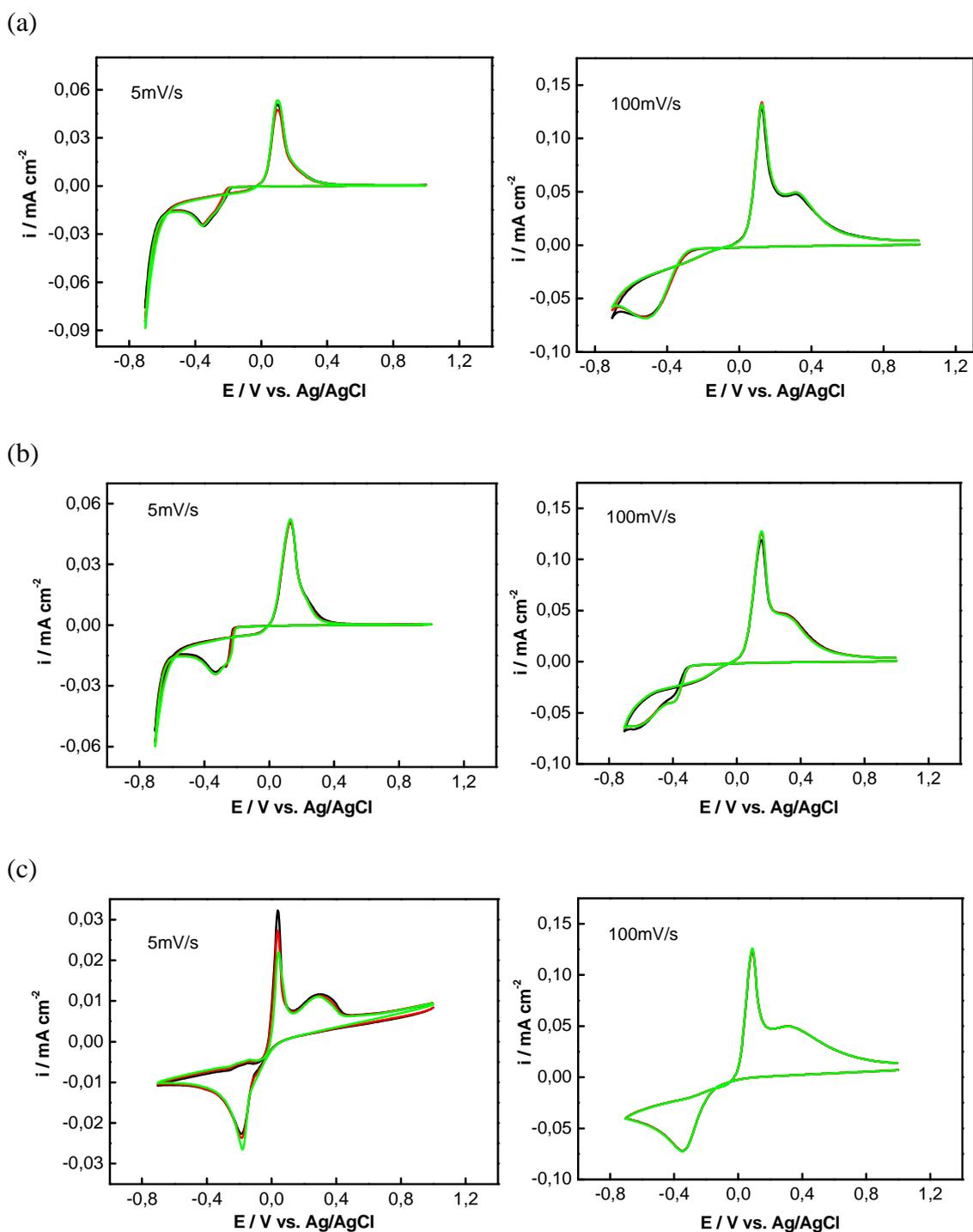


Figura 4.11: Reprodutibilidade nos três meios estudados (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e (c) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, em 5 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} respectivamente, $E_i = 1\text{V}$, $E_{\text{inv}} = -0,7\text{V}$ e $E_f = 1\text{V}$.

Comparando os três meios na mesma velocidade de varredura é possível observar a influência do eletrólito suporte na resposta eletroquímica, Figura 4.12.

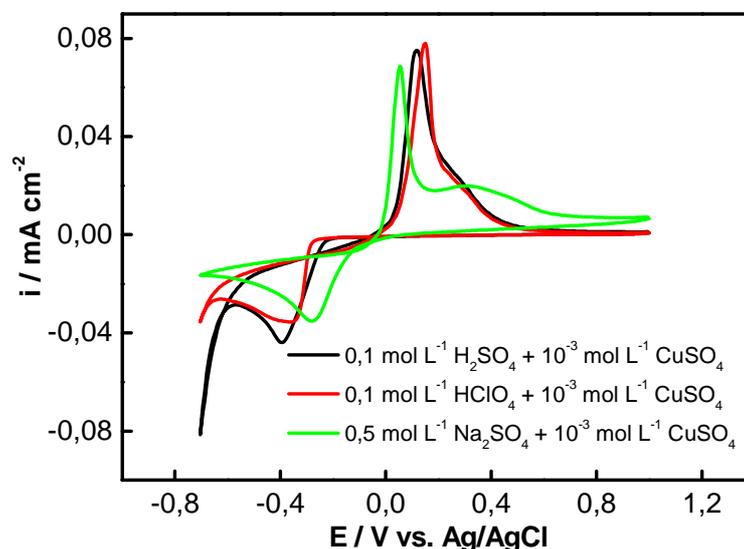


Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos dos processos de deposição e dissolução de Cu sobre o eletrodo de DDB obtidos em diferentes eletrólitos suporte. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Em todas as soluções, os processos de deposição e dissolução são evidentes. Entretanto, os processos foram diretamente influenciados pelo pH dos eletrólitos suporte. Durante a varredura negativa de potencial, em soluções de 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄, ou seja, em meio ácido, foi verificado que o processo de redução de Cu iniciou-se na mesma região de potencial, aproximadamente em -0,3 V. Por outro lado, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em meio menos ácido, o processo de redução de Cu foi deslocado para uma região de potencial mais positivo, indicando que nesta condição o processo de redução de Cu ocorreu com mais facilidade. Ainda, na varredura negativa de potencial, uma reação que geralmente ocorre e que acompanha a reação de redução de Cu é a evolução de hidrogênio. Este processo ocorreu mais favoravelmente em soluções ácidas, conforme pode ser verificado em solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄.

Analisando as varreduras para potenciais mais positivos, 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄, é possível observar que durante a varredura para potenciais mais positivos, são observados dois cruzamentos entre os ramos da corrente catódica do

voltamograma. Segundo a teoria cinética desenvolvida por Fletcher *et al.* (1983a; b), o cruzamento mais catódico está associado ao sobrepotencial de nucleação (E_n), enquanto que, o segundo cruzamento, está associado ao sobrepotencial de cruzamento (E_c), considerado como sendo o potencial reversível do sistema. A presença do cruzamento é diagnóstica para a formação dos núcleos no eletrodo. Em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 estes cruzamentos aparecem, mas não tão significativos como em meio ácidos. Este é um dos motivos para que os estudos com relação à deposição de Cu foram feitos em meio ácido. Já comparando os dois meios ácidos é possível destacar que em meio de ácido perclórico o laço de nucleação formado foi mais aparente comparado ao do ácido sulfúrico este comportamento pode ter ocorrido devido aos diferentes parâmetros cinéticos de processos de eletrodo e nas características de depósitos metálicos. Este efeito tanto pode ser causado pela complexação dos íons metálicos por ligantes do eletrólito suporte, pela adsorção de ânions do eletrólito suporte ou, ainda, pela participação do eletrólito suporte no transporte de massa, reduzindo o transporte por migração do íon eletroativo. Com isto foi escolhido HClO_4 para o estudo com relação à deposição de Cu sobre os DDB.

Imagens MEV da morfologia do filme de DDB eletrodepositado com nanopartículas de Cu em nos três meios estudados, sobre o eletrodo de DDB, são apresentados na Figura 4.13. É possível observar que em meio de HClO_4 , Figura 4.13 (c) apresentou uma maior e melhor homogeneidade de partículas de Cu sobre o DDB, sendo este mais um dos motivos da escolha para se utilizar o HClO_4 como eletrodo de suporte no depósito de Cu sobre o DDB.

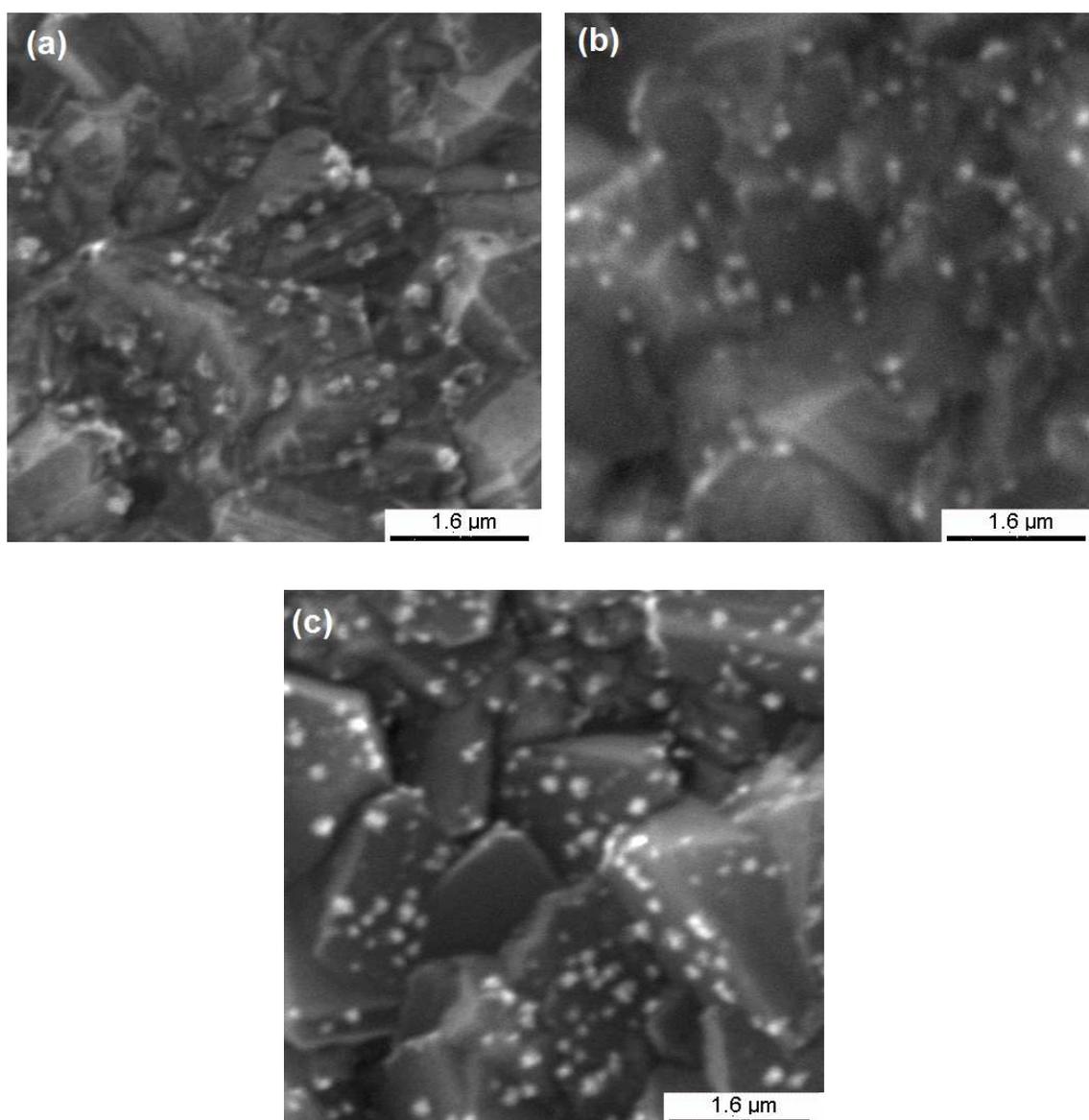


Figura 4.13: Imagens MEV da morfologia do filme de DDB eletrodepositado com nanopartículas de Cu em solução de (a) $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ (b) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e (c) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$)

4.5 Voltametria Cíclica: Deposição e dissolução do Cu

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). Para estudar

a evolução do processo de eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre DDB, o VC foi utilizado em associação com a técnica de AFM para mostrar os diferentes estágios de deposição e suas respectivas morfologias.

A Figura 4.14 apresenta o VC do Cu e a cronologia dos acontecimentos na superfície sobre o DDB através do AFM, em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$. Esta figura mostra os resultados de forma similar ao trabalho realizado por Grujicic, D. e Pesic, B. (2002) que realizou estudos de deposição de Cu em carbono vítreo. A Figura 4.14 (a) descreve a superfície do DDB no início e no final do VC. O AFM do DDB após o pico I_c , em $-0,630 \text{ V}$, é dado na Figura 4.14 (b). Assim, a superfície do DDB é escassamente povoada com cristais de Cu. O próximo exame da superfície do eletrodo foi realizado depois do potencial de inversão, em $-0,485 \text{ V}$, Figura 4.14 (c), imediatamente antes do sobrepotencial de nucleação. É possível observar uma textura de grãos menores sobre os grãos do diamante atribuído aos núcleos do Cu. No sentido positivo, o próximo exame superficial foi realizado logo após o voltamograma passar o pico I_a , Figura 4.14 (d). Esta figura indica claramente que a dissolução do Cu foi praticamente concluída. A superfície do eletrodo no final do voltamograma não apresenta a presença de Cu, recuperando-se assim a morfologia superficial apresentada na Figura 4.14 (a).

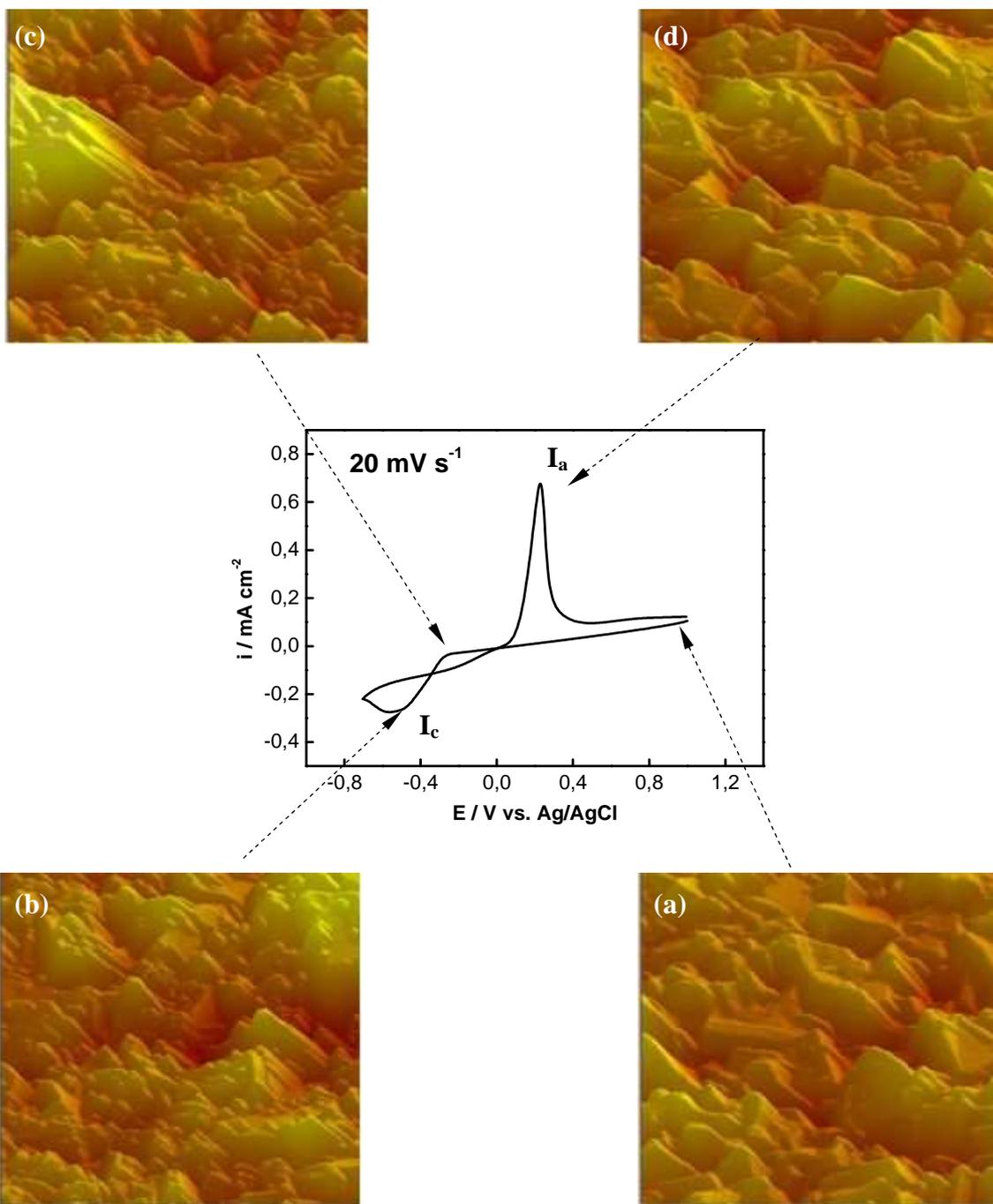


Figura 4.14: Voltamograma cíclico do Cu sobre DDB obtido em uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, acompanhado de imagens de AFM (a-d) da superfície do DDB em quatro estágios diferentes do voltamograma cíclico.

5. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO DDB POR PRÉ-TRATAMENTO ANÓDICO E CATÓDICO, PLASMA DE H₂ E DE O₂ – INFLUÊNCIA DO Cu SOBRE O DDB

5.1 Pré-tratamento anódico e catódico

Conforme discutido na revisão bibliográfica no Capítulo 2, os pré-tratamentos podem influenciar na resposta eletroquímica devido às mudanças superficiais que estes causam ao eletrodo. Para tanto, foram realizados estudos com relação à influência do tempo do pré-tratamento eletroquímico, estes foram realizados em meio de 0,5 mol L⁻¹ HClO₄, onde para o pré-tratamento catódico aplicou-se -3.0 V, enquanto que para o pré-tratamento anódico aplicou-se 3.0 V. Os tempos dos pré-tratamentos variaram de 1, 2, 4, 8 a 16 min. Nesta dissertação serão apresentados os resultados referentes aos DDB que passaram por pré-tratamentos de 1, 16 min e sem tratamento, pois nestes é possível observar mais claramente a influência dos mesmos.

Na Figura 5.1 é observável a influência do tempo dos pré-tratamentos, onde o DDB que passou por pré-tratamento catódico (DDB-TC), Figura 5.1 (a), apresentou uma melhor resposta eletroquímica com o passar do tempo, tendo um aumento significativo dos picos de redução e oxidação com o aumento do tempo do pré-tratamento. Já o DDB que passou por pré-tratamento anódico (DDB-TA), Figura 5.1 (b), apresentou com o passar do tempo uma resposta eletroquímica não satisfatória, diminuindo o pico de redução e oxidação do Cu, comparando este ao DDB sem pré-tratamento (DDB-ST). Este comportamento pode ter ocorrido devido ao fato da reação de oxidação produzirem os íons Cu⁺¹ e Cu⁺², que provavelmente combinam-se com o oxigênio superficial resultante do pré-tratamento anódico, favorecendo energeticamente a formação de espécies de óxido de cobre.

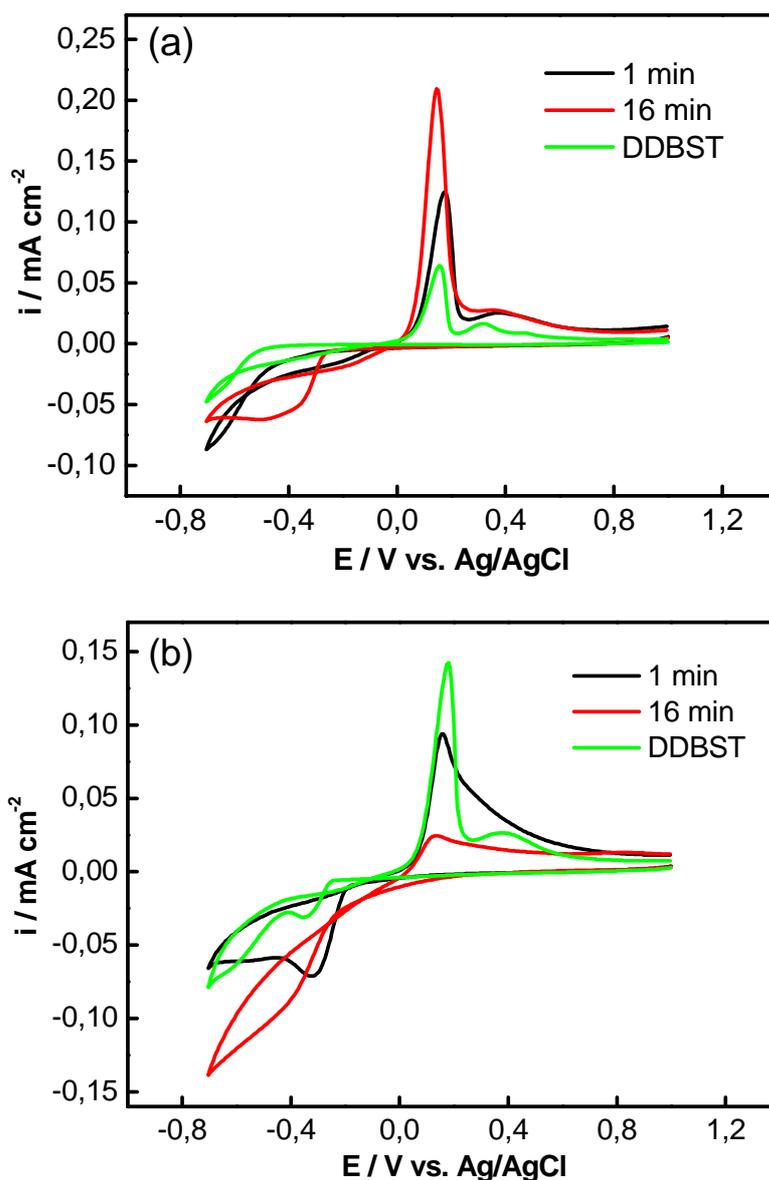


Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, usando um eletrodo de (a) DDB-TC, e (b) DDB-TA.

Para investigar o efeito dos pré-tratamentos anódico e catódico na superfície de eletrodos de DDB sobre a sua molhabilidade, os filmes de DDB foram caracterizados pela técnica de medidas de ângulo de contato. Essa técnica trata-se de uma medida que possibilita avaliar a interação desses filmes com um determinado tipo de líquido, definindo assim o tipo de terminação superficial. De acordo com os valores do ângulo entre do líquido com a amostra, quanto maior o ângulo, maior será o caráter hidrofóbico da superfície analisada. Sabe-se que filmes de DDB com superfície terminada em

hidrogênio apresentam características hidrofóbicas, ou seja, baixa afinidade com a água, enquanto que, superfícies terminadas em oxigênio possuem características hidrofílicas, ou seja, alta afinidade com a água (BOCKRIS; KIM, 1997). Essas medidas foram realizadas nos eletrodos de DDB-ST e nos DDB-TA e DDB-TC. As medidas de ângulo de contato foram realizadas com água deionizada, Figura 5.2.

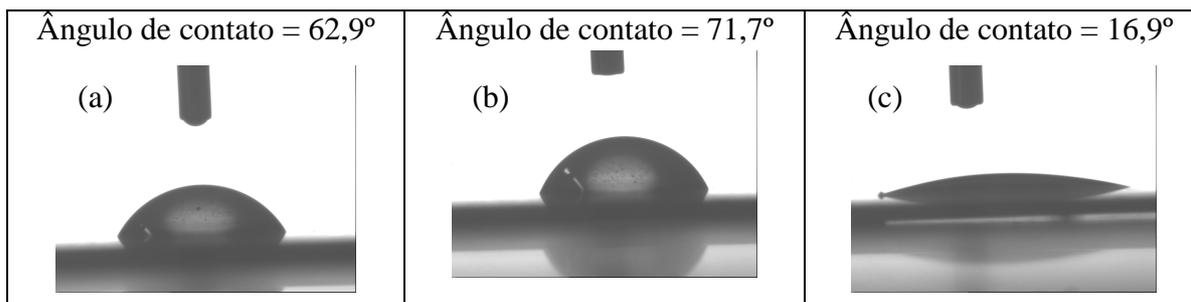


Figura 5.2: Imagens da gota em medidas de ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de (a) DDB-ST; (b) DDB-TC; (c) DDB-TA.

Comparado os ângulos de contato, verificou-se que o DDB-TC, Figura. 5.2 (b) apresentou caráter hidrofóbico, pois este apresentou um aumento do ângulo comparado com o ângulo do DDB-ST de $62,9^\circ$ para $71,7^\circ$. Por outro lado, 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 $19,9^\circ$ Figura. 5.2 (c), tornando a superfície hidrofílica.

A influência dos pré-tratamentos catódico e anódico por um período definido de 30 min, em $-3,0$ e $+3,0$ V x Ag/AgCl também pode ser observada de forma conjunta nos voltamogramas em solução contendo Cu apresentados na Figura 5.3. A varredura iniciou em potencial de $1,0$ V x Ag/AgCl, e durante a varredura para potenciais negativos iniciou-se a corrente catódica em torno de $-0,47$, $-0,26$ e $0,21$ V x Ag/AgCl para os eletrodos DDB-ST, TC e TA, respectivamente, em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. O comportamento associado ao eletrodo de DDB-TA não é o esperado para materiais semicondutores, onde o potencial catódico é negativo. Deste modo é interessante ressaltar que o pré-tratamento anódico eleva a concentração de oxigênio na superfície do diamante que influenciou fortemente o potencial onde o processo catódico ocorreu através da promoção de um forte processo de oxidação na superfície do DDB.

Assim, acredita-se que a diferença nos potenciais catódicos surgiu de diversas formas de Cu existente no estado de equilíbrio em um determinado eletrólito. De acordo com a Figura 5.3, os VC's podem ser caracterizados por duas correntes catódicas e duas correntes anódicas. Para as amostras DDB estudadas nas três pré-condições acima descritas a corrente catódica, rotulada I_{lc} , foi atribuído à redução de íons cúpricos para cuproso, de acordo com a reação (4.3).

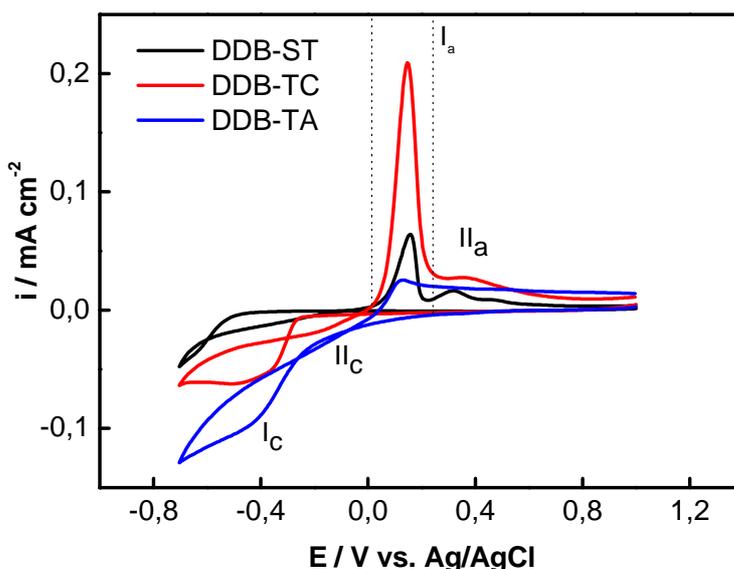


Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ usando um eletrodo de DDB-ST, DDB-TC e DDB-TA.

A maior corrente I_{lc} observada na região de potenciais anódica para o eletrodo de DDB-TA pode ser associado com as formações de óxido de cobre hidratado, devido à grande quantidade de oxigênio que esta contido nesta superfície do eletrodo. A segunda corrente catódica I_c , indica um processo controlado por difusão que representa a resposta para a redução direta de íons cúpricos, de acordo com a reação (4.2).

Para os três voltamogramas apresentados na Figura 5.3, o início da redução, reação (4.2) foi mais negativo do que o seu equilíbrio para o potencial redox Cu/Cu^{+2} , atribuindo a influência da superfície do eletrodo. Porém, comparado ao DDB-ST houve uma diminuição da energia necessária para formar o núcleo de Cu na superfície do diamante e minimizar o desajuste cristalográfico entre o depósito e o substrato como discutido por Grujicik e Pesic (2002) para o carbono vítreo. Assim, é importante ressaltar que os

átomos de Cu possuem cristalização ordenada em geometria cúbica de face centrada, enquanto a superfície do diamante é composta de um filme policristalino aleatoriamente orientado com carbono sp^2 nos contornos de grão também dependendo da superfície de acordo com o pré-tratamento.

Para a varredura reversa em $-0,7 \text{ V x Ag/AgCl}$, a corrente se torna anódica em potenciais estreitos em torno de $0,0 \text{ V x Ag/AgCl}$ para eletrodos DDB-ST e DDB-TC, enquanto que para eletrodo de DDB-TA esse processo começa em potencial mais negativo, onde é possível observar a presença de dois processos anódicos (Ia e IIa). O primeiro pico anódico, denominado Ia está associado à dissolução anódica de Cu metálico, caminho inverso da reação (4.2), que foi depositado durante a varredura negativa de potencial. O segundo pico anódico IIa, claramente presentes no DDB-ST e DDB-TC é associado à dissolução de outras fases de Cu, caracterizado pela inversão de reação (4.3). Para o eletrodo DDB-TA, o comportamento é bastante diferente. O primeiro pico anódico também aparece, o que representa o menor pico Ia entre os três eletrodos. Além disso, este pico é seguido por uma ligeira diminuição da corrente anódica que é mantida durante toda a varredura anódica e não tendem a zero após o processo de dissolução total, conforme o esperado. Esta corrente pode ser associada à dissolução de outras fases de Cu formado com diferentes energias neste eletrodo, devido às diferentes orientações cristalinas ou mesmo aqueles que eventualmente foram ligados a algum oxigênio presente no DDB pré-tratado anodicamente.

5.2 Deposição de nanopartículas de Cu sobre os filmes de DDB-TC e DDB-TA

A eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre filmes de DDB tratados eletroquimicamente por polarização catódica e anódica foi caracterizada quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura. A modificação superficial com nanopartículas de Cu sobre filmes de DDB foi realizada por cronoamperometria e utilizou-se uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 + $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 . O potencial adotado para a deposição das nanopartículas foi de $-0,6 \text{ V}$ onde foi escolhido a partir do comportamento voltamétrico do Cu sobre o DDB.

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 (LÉVY-CLÉMEN1 *et. al*, 2003).

A Figura 5.4 (a) mostra superfície do DDB-TC, onde apresentou uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo, onde por EDS foi possível estimar uma concentração de cerca de 1,38% de Cu, enquanto para a superfície do DDB-TA, Figura 5.4 (b), o eletrodeposição foi mais disperso, onde foi estimado uma concentração de 0,5% de Cu. Por outro lado, a superfície do DDB-TA foi formada por nanopartículas de Cu maiores e mais dispersas. Esse comportamento pode ser atribuído a melhor condutividade do eletrodo de DDB-TC, promovida pelo pré-tratamento catódico no processo de hidrogenação sobre a superfície, que foi também confirmado pelas medidas de ângulo de contato.

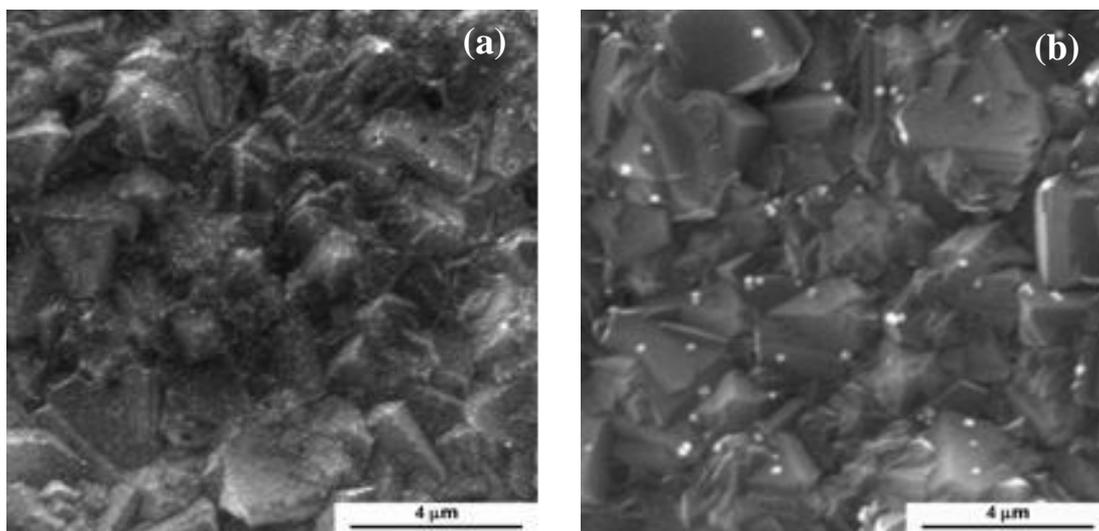


Figura 5.4: Imagem MEV da morfologia do filme de DDB eletrodepositado com nanopartículas de Cu em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$), (a) DDB-TC e (b) DDB-TA.

5.3 Resposta eletroquímica do DDB-TC e DDB-TA modificado com nanopartículas de Cu em meio de nitrato.

Foram avaliadas as respostas eletroquímicas quanto à redução de nitrato usando soluções eletrolíticas com e sem a presença de nitrato utilizando VLV. O potencial inicial utilizado na varredura foi de $-0,4 \text{ V x Ag/AgCl}$ o potencial final de $-2,0 \text{ V x Ag/AgCl}$ e a velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$.

Os voltamogramas das Figuras 5.5 (a) e 5.5 (b) mostram a resposta eletroquímica com e sem adição de nitrato para os eletrodos DDB-TC e DDB-TA, respectivamente, com nanopartículas de Cu, que são apresentados na Figura 5.4. Esse comportamento pode ser visualizado ao comparar os voltamogramas lineares em solução eletrolítica com e sem a presença de nitrato. Na figura 5.5a, nenhuma corrente é observada desde o início da varredura $-0,4\text{V}$ até $-1,6\text{V}$, após este valor em direção a potenciais mais negativos que $-1,6\text{V}$ inicia-se um perfil típico da geração de H_2 . Para todos os voltamogramas obtidos em nitrato foram observados diferentes inclinações das curvas catódicas, além disto, estas curvas tiveram início em potenciais mais positivos ($\sim -1,2\text{V}$) e também um aumento da corrente catódica. Em função da resposta pode-se inferir que houve a redução do nitrato. No voltamograma da figura 5.5b pode-se observar, claramente, um pico de redução entre $-1,2\text{V}$ a $-1,7\text{V}$ aproximadamente para todas as medidas realizadas em solução de nitrato, diferentemente da reação encontrada para a solução em branco. Assim, este comportamento sugere que o pico é devido à redução do nitrato. É importante ressaltar que, parte desta corrente catódica envolvida no processo está associada à reação de redução de água que ocorre paralelamente a reação de redução de nitrato.

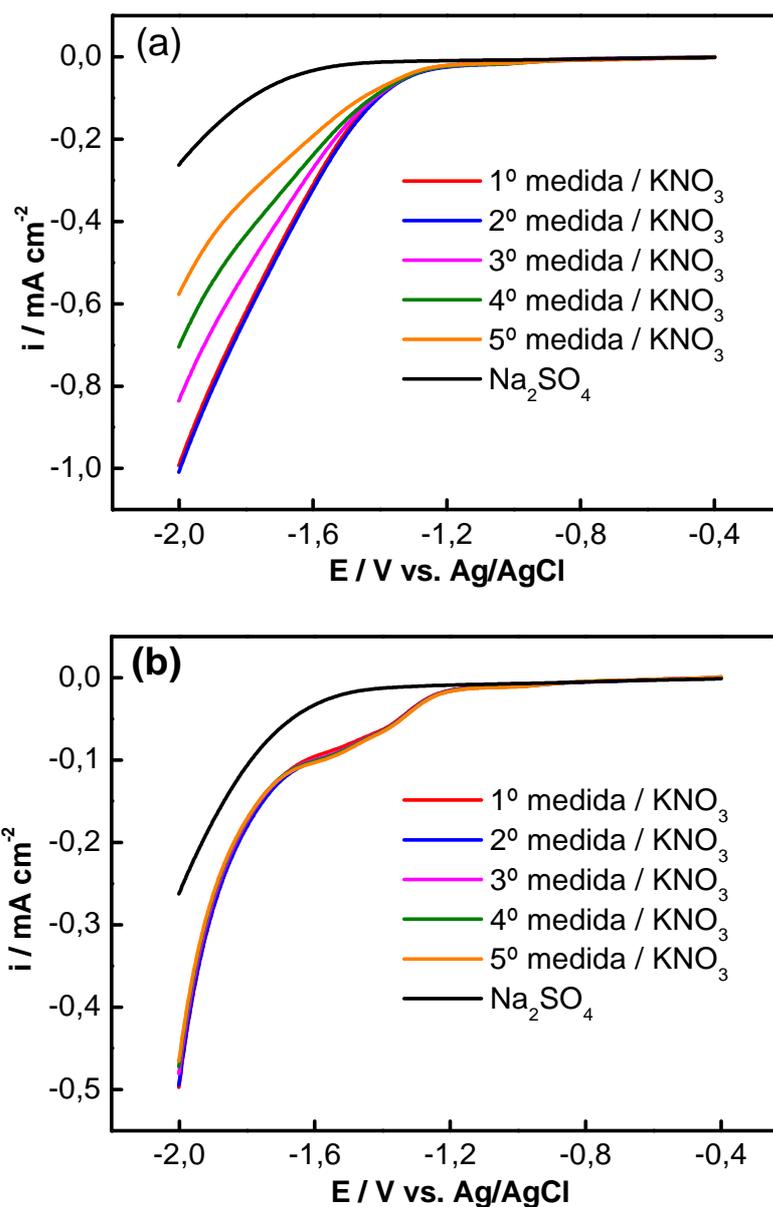


Figura 5.5: Voltamogramas lineares de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (a) DDB-TC (b) DDB-TA.

Apesar dos dois eletrodos terem tido resposta ao nitrato é possível observar que no eletrodo que passou por pré-tratamento catódico, Figura 5.5 (a), não houve reprodutibilidade na mesma, apesar deste ter tido uma densidade de corrente associada à redução 3 vezes maior do que o eletrodo que passou por pré-tratamento anódico, Figura 5.5 (b). Apesar da densidade de corrente envolvida ter sido bem menor o eletrodo que passou por pré-tratamento anódico apresenta uma melhor reprodutibilidade nas suas

respostas eletroquímicas, esta resposta pode estar associada à melhor consolidação do Cu sobre o DDB devido às terminações de oxigênio na superfície do eletrodo induzidas pelo processo anódico (CÓRDOBA; ODÉN, 2009).

Em ambos os eletrodos em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ a corrente catódica está associada com redução de água e evolução de H_2 . No entanto, quando o nitrato é adicionado na solução de uma redução do componente adicional, superior à anterior, começa a construir (em torno de $-1,2 \text{ V x Ag/AgCl}$) e aumenta significativamente, o potencial torna-se mais catódica, para ambos os eletrodos. Além disso, dentro de toda a gama de potencial especialmente em $-2,0 \text{ V x Ag/AgCl}$ para os eletrodos DDB-TC, uma maior corrente catódica surge devido à sua elevada condutividade comparado ao do DDB-TA, na qual é atribuída a duas contribuições seqüenciais, onde o teor de hidrogênio devido ao pré-tratamento catódico levou a uma alta densidade de nanopartículas de Cu presentes na faces do grão de diamante, Figura 5.4.

Observações importantes podem ser feitas no processo de redução de nitratos a partir das voltametrias lineares. No que diz respeito ao eletrodo DDB-TC, embora na primeira varredura uma corrente catódica maior é adquirida esta resposta não é reproduzível. Na Figura 5.5 (a), é observada a diminuição da corrente catódica após sucessivas varreduras indicando que as nanopartículas de Cu não consolidaram na superfície do eletrodo. Por outro lado, para o eletrodo DDB-TA, Figura 5.5 (b), à reprodutibilidade. O processo de redução de nitrato é observado a partir de um ombro "ombro" em torno de $-1,4 \text{ V x Ag/AgCl}$. Para explicar esse efeito, é necessário levar em consideração a influência da presença de oxigênio junto aos nanodepositos de Cu. Recentemente, Córdoba e Odén (2009) discutiram a consolidação de Cu sobre materiais carbonosos onde observaram que esta pode ser melhorada a partir de pré-tratamentos superficiais, onde a formação de grupos carboxílicos, carbonílicos e hidroxilas podem servir como pontos de ancoragem para uma melhor adesão de Cu sobre a superfície do eletrodo.

Da mesma forma, como resultado deste trabalho, acredita-se que a grande quantidade de oxigênio no eletrodo de DDB-TA apresentam grupos funcionais, tais como "C = O", "C-O" e "C-OH" (XIANG *et al.*, 1997), que podem promover algum tipo de ancoragem

no eletrodo DDB tornando-o muito promissor para a redução de nitrato. A Figura 5.6 traz três voltamogramas referentes ao DDB-TC, DDB-TA ambos com depósito de Cu e DDB-ST e sem o depósito de Cu, nesta figura é possível verificar a influência das nanopartículas de Cu na resposta eletroquímica para o nitrato, independentes do pré-tratamento aplicado sobre o DDB.

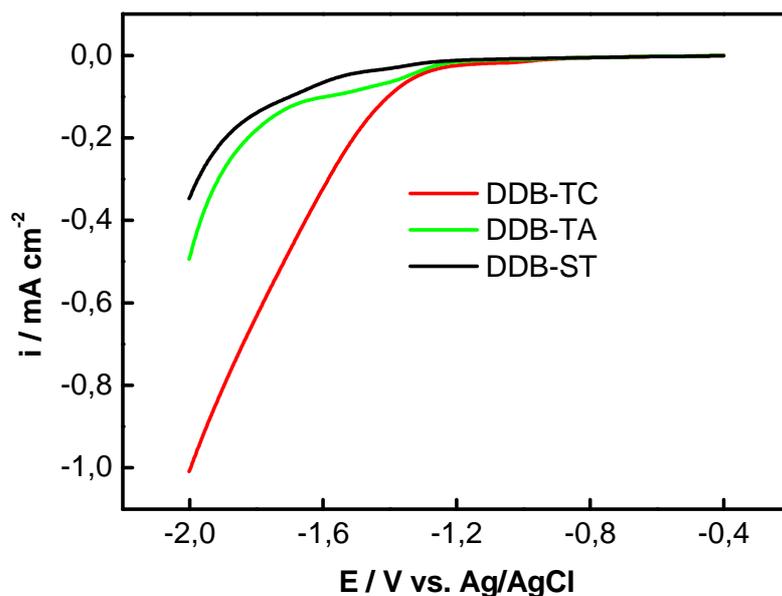


Figura 5.6: Voltamogramas lineares de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , do eletrodo DDB-TC (linha vermelha), do eletrodo de DDB-TA (linha verde) e do eletrodo de DDB-ST (linha preta).

5.4 Influência dos tratamentos por plasmas de hidrogênio e de oxigênio na superfície do DDB

Os resultados anteriores mostraram que o processo de hidrogenação sobre a superfície do DDB potencializa a eletrodeposição de nanopartículas de Cu, enquanto o processo de oxidação ajuda a consolidar as mesmas. Neste sentido, optou-se por estudar a influência dos tratamentos de plasma de hidrogênio (H_2) e plasma de oxigênio (O_2). Como o processo de hidrogenação mostrou-se importante na etapa de eletrodeposição, o procedimento escolhido foi submeter às amostras de DDB em plasma de H_2 antes da deposição e numa segunda etapa o plasma de O_2 foi utilizado após a eletrodeposição de Cu para avaliar-se a consolidação dessas nanopartículas, conforme explicado no item

anterior. As condições de tratamento de ambos os plasmas estão descritas na parte experimental e embora vários experimentos com diferentes combinações destes tenham sido realizados, serão apresentados aqui os resultados mais significativos e que apresentam uma grande coerência com o que foi discutido no item anterior.

A Figura 5.7 traz os ângulos de contato dos DDB para investigar o efeito do plasma de H_2 na superfície de eletrodos de DDB sobre a sua molhabilidade. Como já foi discutido sabe-se que a polarização do eletrodo de DDB provoca uma modificação superficial, no caso do plasma de H_2 a superfície fica com terminação de hidrogênio.

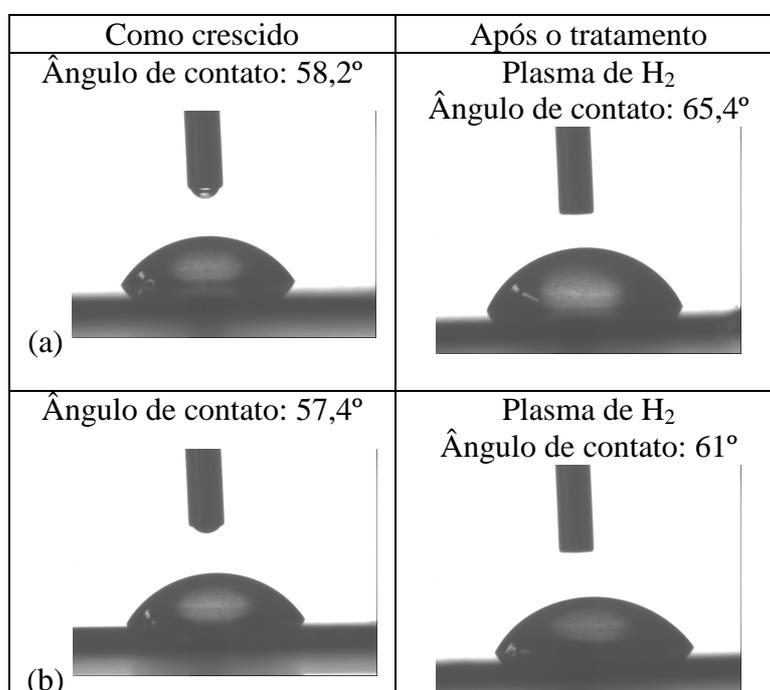


Figura 5.7: Imagens da gota em medidas do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB sem tratamento e após tratamento com plasma de H_2 por 20 min.

É possível observar a influência do plasma, os DDB que passaram por plasma de H_2 tiveram um comportamento semelhante aos DDB pré-tratados catodicamente, Figura 5.2 (b), pois estes tiveram um pequeno aumento do ângulo comparado aos ângulos dos DDB sem tratamento, apresentando assim um maior caráter hidrofóbico. Isto se deve ao fato das amostras recém-crescidas já apresentarem terminações de hidrogênio e que não foram significativamente melhoradas com este tratamento de plasma.

5.5 Deposição e consolidação de nanopartículas de Cu sobre os filmes DDB após plasma de hidrogênio e de oxigênio

Como já foi apresentado anteriormente, a deposição de nanopartículas de Cu aumenta a seletividade do eletrodo, possibilitando assim uma melhor resposta em meio de nitrato. Foi visto na seção 5.2 que o eletrodo pré-tratado catodicamente (com terminação em hidrogênio), obteve uma melhor adesão de Cu sobre o DDB. Neste estudo a morfologia das amostras DDB/Cu foram avaliadas após deposição e, subseqüentemente, após ambos os eletrodos serem submetidos à VLV em meio de nitrato.

A Figura 5.8 mostra as imagens MEV (a), (b), (c) e (d) onde (a) e (c) representam o filme BDD/Cu após o processo de eletrodeposição enquanto (b) e (d) referem-se a estes filmes após passarem pela medida de VLV em meio de nitrato, lembrando que o filme imagem (d) foi submetido após eletrodeposição de Cu ao tratamento de 2 min em plasma de O₂. Não existe uma diferença muito significativa nas imagens, sendo que os filmes (a) e (c) que foram hidrogenados apresentam as nanopartículas de Cu de forma homogênea nas imagens expostas e como trata-se de um filme policristalino, esta deposição também é dependente dessa cristalografia aleatória presente nos filmes DDB. Comparando os pares de imagens (a)/(b) e (c)/(d) parece existir uma pequena diminuição da densidade destas nanopartículas na imagem (b) após as medidas eletroquímicas em meio de nitrato que poderiam removê-las. Por outro lado, a imagem (d) em comparação com sua precedente imagem (c) a densidade de nanopartículas de Cu parece ser mantida, mesmo após as VLV em meio de nitrato. O comportamento desses voltamogramas lineares está apresentado no próximo item.

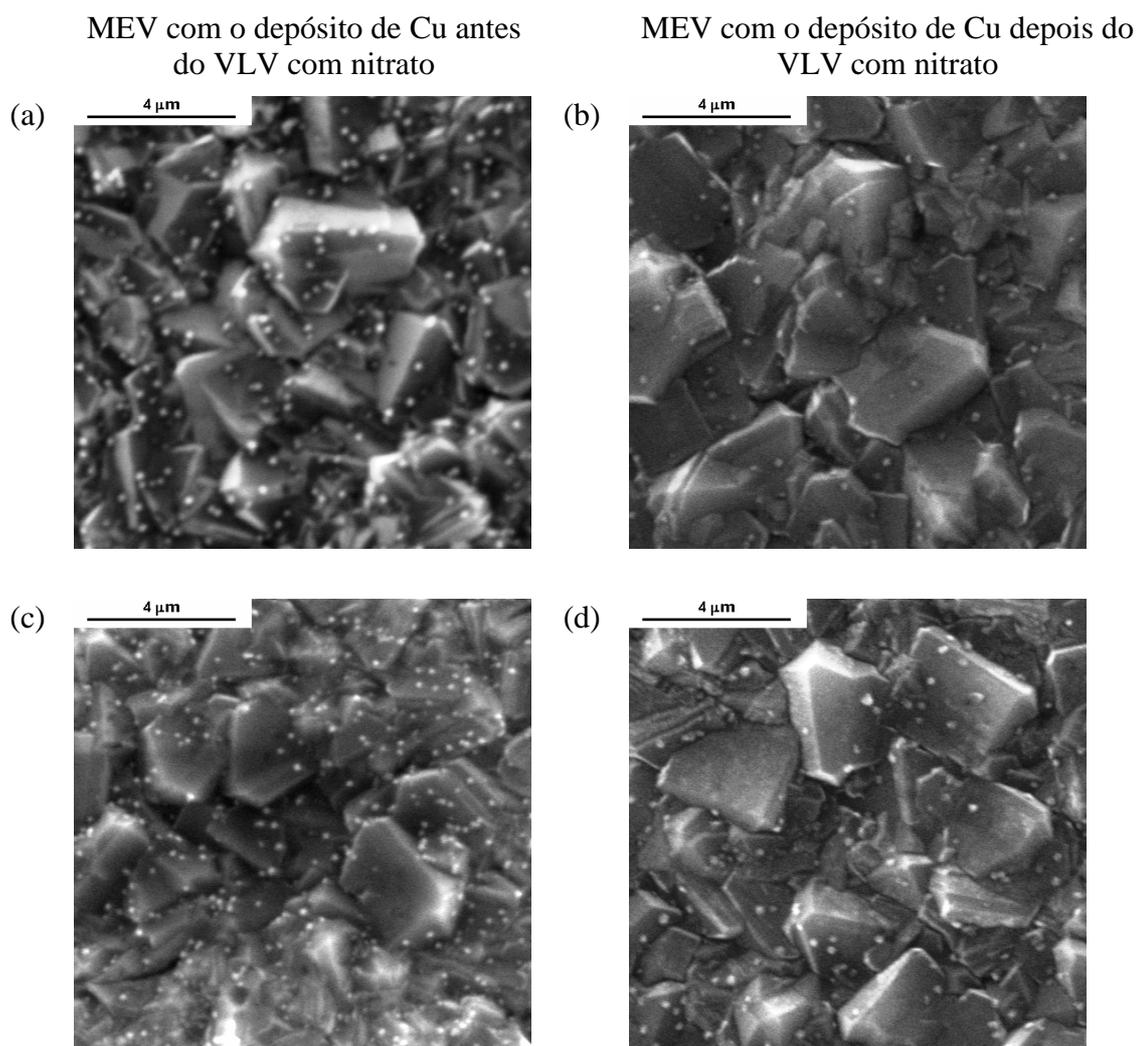


Figura 5.8: Imagens MEV em filmes de DDB com depósito de Cu em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ($-0,6\text{V} \times 60\text{s}$), (a) e (c) após plasma de H_2 ; (b) após VLV em meio de nitrato e (d) após plasma de H_2 + plasma de O_2 + VLV em meio de nitrato.

5.6 Voltametria linear em meio de nitrato após plasmas de hidrogênio e de oxigênio

As respostas eletroquímicas em meio de nitrato foram realizados através da voltametria linear onde a solução utilizada foi $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ com potencial inicial na região catódica de $-0,4\text{V} \times \text{Ag/AgCl}$ e o potencial final de $-2\text{V} \times \text{Ag/AgCl}$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , para estudar a resposta eletroquímica desses eletrodos modificados aplicados no processo de redução do nitrato. Os

voltamogramas lineares das Figuras 5.9 (a) e (b) foram realizados após plasma de H₂ e após plasma de H₂ + plasma de O₂, respectivamente.

É possível observar que o eletrodo que passou por plasma de H₂, Figura 5.9 (a), não teve uma resposta ao nitrato confiável, pois após sucessivas medidas é observado que a curva em voltametria linear vai se aproximando da VLV do “branco”. Indicando assim que esta diminuindo a resposta ao nitrato após sucessivas medidas, provavelmente associado à remoção das nanopartículas de Cu da superfície do diamante.

Já o eletrodo que passou por plasma de H₂ + plasma de O₂ apresentou a melhor resposta ao nitrato, pois este mesmo após sucessivas medidas apresentou consideravelmente a mesma curva VLV, indicando assim que não houve alteração na sua superfície após as medidas com o nitrato. Esta resposta foi bastante semelhante a já apresentada com relação ao DDB-TA, Figura 5.5 (b), confirmando assim a teoria que o DDB com terminação em oxigênio apresenta grupos funcionais que possibilitam a melhor ancoragem do Cu sobre o eletrodo DDB, mostrando que os tratamentos associados a processos oxidativos na superfície de diamante são bastante promissores para consolidar as nanopartículas de Cu sobre o mesmo.

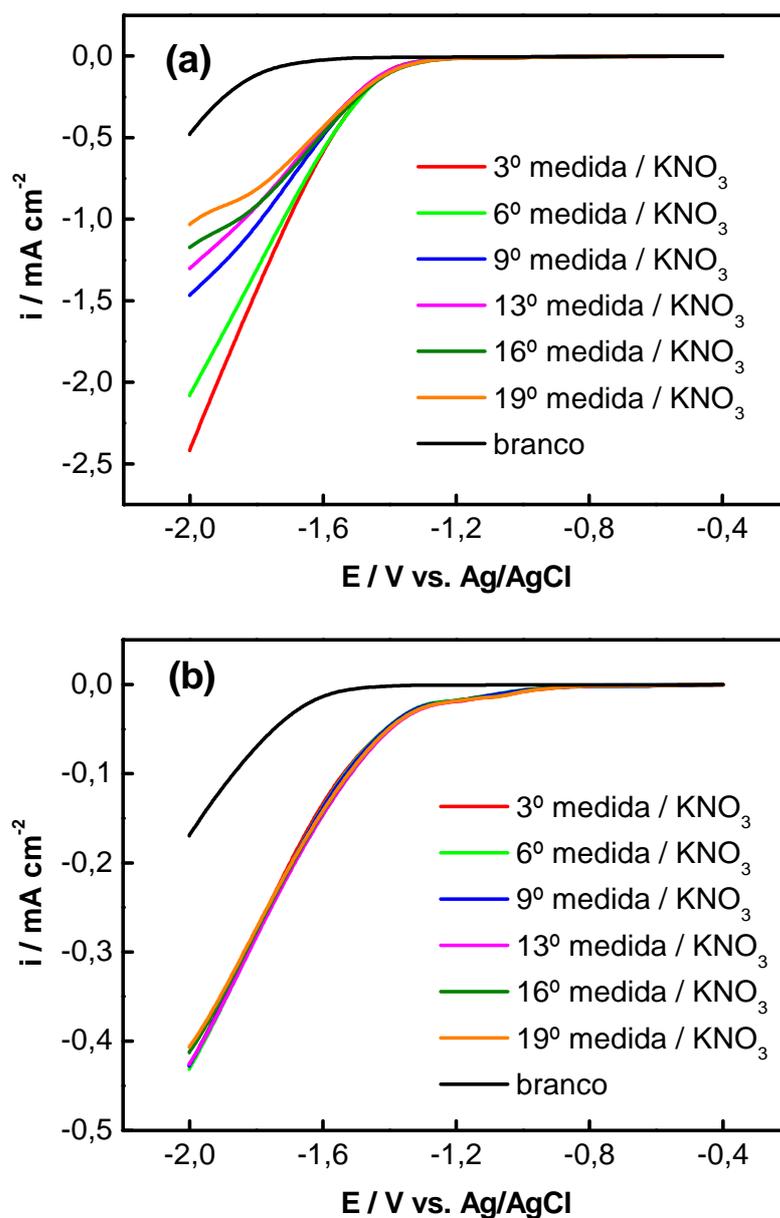


Figura 5.9: Voltamogramas lineares de varredura em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} que passou por (a) Plasma de H_2 e (b) Plasma de $\text{H}_2 + \text{plasma de O}_2$ este após depósito do Cu.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta dissertação apresentou resultados inovadores no processo de eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre DDB para aplicação destes eletrodos como sensores de nitrato. Os estudos com relação aos três meios eletrolíticos mostraram que em meio ácido, especificamente o HClO_4 foi possível ter uma boa resposta eletroquímica para se estudar a influência dos pré-tratamentos anódico, catódico, plasma de hidrogênio e plasma de oxigênio na eletrodeposição e consolidação de Cu sobre o DDB.

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 e hidrofílico para o DDB pré-tratado anodicamente. Logo, verificou-se a forte influência do pré-tratamento eletroquímico na superfície do DDB ao tipo de terminação superficial (hidrogênio ou oxigênio) influenciando na resposta eletroquímica.

A investigação com relação à deposição comprovou que DDB-TC teve uma maior e melhor homogeneidade de nanopartículas de Cu na superfície do eletrodo, comparado com o eletrodo de DDB-TA, 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 DDB-TA tendo uma menor deposição de Cu, através da VLV uma melhor reprodutibilidade no eletrodo tratado anodicamente, indicando que com este tratamento houve 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.

Os estudos com diferentes plasmas, o plasma de H_2 antes de ser depositado o Cu e o plasma de O_2 após o depósito, confirmaram de forma similar a tendência observada na modificação superficial do DDB em processos de hidrogenação e oxidação. Isto é, os

filmes hidrogenados em plasma também mostraram eletrodepósitos de Cu bastante homogêneos, mas com resultados não reprodutíveis para as medidas de VLV em meio de nitrato. Por outro lado, o DDB com nanopartículas de Cu e subsequente tratamento em plasma de O₂ apresentou boa reprodutibilidade na resposta eletroquímica em meio de nitrato, mostrando assim a consolidação do Cu na superfície do filmes quando o oxigênio está presente na superfície do diamante. Conclui-se, portanto, que os eletrodos de DDB-TA e o DDB com plasma de H₂ e de O₂ com depósito de nanopartículas de Cu são os eletrodos mais indicados para estudo com relação à redução de nitrato.

Considerando os resultados promissores apresentados nesta dissertação algumas perspectivas e sugestões de trabalhos futuros podem ser exploradas. Considerando as características intrínsecas dos filmes de diamante, um estudo importante seria avaliar como as impurezas do tipo sp² poderiam influenciar nesses eletrodepósitos de Cu. Portanto, uma proposta viável é a eletrodeposição de Cu com filmes DDB com diferentes razões sp²/sp³ associando estas variações às propriedades de superfície dos filmes nos diferentes pré-tratamentos estudados nesta dissertação. Ainda, explorando a propriedade estrutural de diamante, filmes de nanodiamante dopados com boro também são uma alternativa bastante promissora para modificação com Cu e posterior aplicação em sensores eletroquímicos seguindo a mesma rota de procedimentos aqui explorada.

Quanto ao processo de eletrodeposição de nanopartículas metálicas, a sugestão de trabalhos futuros seria para explorar diferentes concentrações de Cu em solução onde se poderia estudar se existe um processo de saturação de Cu na superfície para o efeito electrocatalítico de redução de nitrato em solução. Ainda, quanto à resposta eletroquímica de nitrato, diferentes meios podem ser estudados em soluções com diferentes pHs para que a influência do meio seja analisada com maior acuidade em um estudo de sensores eletroquímicos. Neste sentido, uma vez obtida uma resposta reprodutiva, técnicas eletroquímicas de maior sensibilidade como voltametria de onda quadrada ou de pulso diferencial podem também ser utilizadas para se determinar o limite de detecção desses eletrodos modificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, M.J.; STALIKAS, C.D.; TZOUWARA-KARAYANNI, S.M.; KARAYANNIS, M.I. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow-injection analysis. *Talanta*, v.43 p.1009-1018, 1996.
- ALFARO, M.A.Q.; FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; VONG, Y.M. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.17, n.2, p.227-236, 2006.
- ARAÚJO, A.X. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- AVACA, L.A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. *Diamond and Related Materials* v.11, p.1670-1675, 2002.
- AWADA, M.; STROJEK, J.W.; SWAIN, G.M. Electrodeposition of metal adlayers on boron-doped diamond thin-film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 142, p.L42, 1995.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. 5^o ed. New York: John Wiley & Sons, p.213-231, 1980.
- BERNARD, M.; DENEUVILLE, A. Non-destructive determination of boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from raman spectroscopy. *Diamond e Related Materials*. v.13, p.282-286, 2004.
- BOCKRIS, J.O.M.; KIM, J. Electrochemical reductions of Hg(II), ruthenium-nitrosyl complex, chromate, and nitrate in a strong alkaline solution. *J. Elect rochern. Soc.*, v.143, n.12, p.3801-3808, 1996.
- BOCKRIS, J.O.M.; KIM, J. Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes. *Journal of applied electrochemistry*, v.27, p.623-634, 1997.
- BOESE, S.W.; ARCHER, V.S.; O'LAUGHLIN, J.W. Differential pulse polarographic determination of nitrate and nitrite. *Analytical Chemistry*, v.49, n.3, p.479-484, 1977.
- BORCHERDING, H.; LEIKEFELD, S.; FREY, C.; DIECKMANN, S.; STEINRUCKE, P. Enzymatic microtiter plate-based nitrate detection in environmental and medical analysis. *Analytical Biochemistry*., v.282, p.1-9, 2000.
- BOUAMRANE, F.; TADJEDDINE, A.; BUTLER, J. E.; TENNE, R.; LEVY-CLEMENT, C. Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.405, p.95-99, 1996.

BOUZEK, K.; PAIDAR, M.; SADLIKOVA, A.; BERGMANN, H. Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.31, p.1185-1193, 2001.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª Edição. Prentice hall: Brasil, 2005. 336 p.

BRASIL. LEIS DECRETOS, etc. portaria n 36, de 19.01.90: O Ministério da saúde aprova normas e padrões de potabilidade de água destinada ao consumo humano. Diário Oficial, Brasília, Seção 1. p.165-1654, 1990.

CAGNON, L.; DEVOLDER, T.; CORTES, R.; MORRONE, A.R.; SCHMIDT, J.E.; CHAPPERT, C.; ALLONGUE, P. Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au (111) layers. *Physical Review B*, v.63, n.10, p.104419-104412, 2001.

CAMPO, F.J.D.; GOETING, C.H.; MORRIS, D.; FOORD, J.S.; NEUDECK, A.; COMPTON, R.G.; MARKEN, F. Voltammetry at boron-doped diamond electrodes in liquid ammonia: solvent window effects and diamond surface modification. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.3, n.5, p.224-227, 2000.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **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), 2007.

CHAMBERS, H.L.; LI, J.Q.; HOBBS, D.T. Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine-modified electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, v.18, 454, 1988.

CHAMBERS, J.Q.; LI, H.; ROBERTSON, D.H.; HOBBS, D.T. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in concentrated sodium hydroxide at platinum and nickel electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v.135, p.1154-1158, 1988.

CHEBOTAREVA, N.; NYOKONG, T. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p.975-981, 1997.

CÓRDOBA, J.M.; ODÉN, M. Growth and characterization of electroless deposited Cu films on carbon nanofibers. *Surface & Coatings Technology*, v.203, p.3459-3464. 2009.

DAI, X.; NEKRASSOVA, O.; HYDE, M.E.; COMPTON, R.G. Anodic stripping voltammetry of arsenic (III) using gold nanoparticle-modified electrodes. *Anal. Chem.*, v.76, p.5924-5929, 2004.

DECLLEMENTS, R.; HIRSCH, B.L.; GRANGE, M.C.R.; XU, J.; SWAIN, G.M. Freestanding diamond thin films grown on glassy carbon substrates. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, n.7, p.L150, 1996.

DIMA, G.E.; VOOYSDE, A.C.A.; KOPER, M.T.M.; *J. Electroanal. Chem.*, v.554, n.15, 2003.

DINIZ, A.V. **Estudos para a obtenção de eletrodos a partir de filmes finos de diamante CVD dopados com boro em grandes áreas e aplicações em sistemas de limpeza de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

DORAI, R; KUSHNER, M. J. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. *Journal of physics d: applied physics*. v.36, p.666–685, 2003.

DUO, I.; MICHAUD, P.A.; HAENNI, W.; PERRET, A; COMNILLIS, CH. Activation of boron-doped diamond with IrO₂ clusters. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.3, n.7, p.325-326, 2000.

DUO, I.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, CH. Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³) - graphite (sp²) electrodes. *Electrochemistry Communications*, v.5, p.695-700, 2003.

DUO, I.; LÉVY-CLÉMENT, C.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. J. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond. Part I: Influence of anodic treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.34, p.935-943, 2004.

FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Electrochemical characterization on semiconductors p-type CVD diamond electrodes. *Brazilian Journal of Physics*, v.29, n.4, p.760-763, 1999.

FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. *Diamond and Related Materials*, v.11, n.8, p.1523-1531, 2002.

FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v.47, p.1641-1649, 2002.

FLETCHER, S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision. *Electrochimica Acta*, v.28, n.7, p.917-923, 1983 A.

FLETCHER, S.; HALLIDAY, C.S.; GATES, D.; WESTCOTT, M.; LWIN, T.; NELSON, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *J. Electroanal. Chem.*, v.159, p.267-285, 1983 B.

FRANSAER, J.L.; PENNER, R.M. Brownian dynamics simulation of the growth of metal nanocrystal ensembles on electrode surfaces from solution. I. instantaneous nucleation and diffusion-controlled growth. *J. Phys. Chem. B*, v.103, p.7643-7653, 1999.

GALLOWAY, J.N.; COWLING, E.B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, v.31 n.2, p.64-71, 2002A.

GALLOWAY, J.N.; COWLING, E.B.; SEITZINGER, S.P.; SOCOLOW, R.H. Reactive nitrogen: too much of a good thing?. *Ambio* v.31 n.2, p.60-63, 2002B.

GAO, W.; GUAN, N.; CHEN, J.; GYAN, X.; JIN, R.; ZENG, H.; LIU, Z.; ZHANG, F. Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B*, v.46, p.341-351, 2003.

GENDERS, J.D.; HARTSOUGH, D.; HOBBER, D. Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline nuclear waste solutions. *J Appl Electrochem* v.26, p.1-9, 1996.

GIRARD, H.; SIMON, N.; BALLUTAUD, D.; HERLEM, M.; ETCHEBERRY, A. Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes. *Diamond & Related Materials*, v.16, p.316-325, 2007.

GOETING, C.H.; MARKEN, F.; GUTIÉRREZ-SOSA, A.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S. Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study. *Diamond and Related Materials*, v.9, p.390-396, 2000.

GOOTTZEN, J.F.E.; LEFFERTS, L.; VAN VEEN, J.A.R. Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium. *Applied Catalysis*, v.188, p.127-136, 1999.

GOOTZEN, J.F.E.; PEETERS, P.G.J.M.; DUKERS, J.M.B.; LEFFERTS, L.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. The electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on Pt, Pd and Pt + Pd electrodes activated with Ge. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.434, p.171-183, 1997.

GRANGER, M.C.; SWAIN, G.M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v.146, n.12, p.4551-4558, 1999.

GRANGER, M.C.; WITEK, M.; XU, J.; WANG, J.; HUPERT, M.; HANKS, A.; KOPPANG, M.D.; BUTLER, J.E.; LUCAZEAU, G.; MERMOUX, M.; STROJEK, J.W.; SWAIN G.M. Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. *Anal. Chem.*, v.72, p.3793-3804, 2000.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. Instrumental methods in electrochemistry. *New York: John Wiley & Sons*, 1985.

- GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2901-2912, 2002.
- HORANYI, G.; RIZMAYER, E. M. Role of inhibition by anion adsorption in oscillatory phenomena produced in the course of electrocatalytic reduction of nitric acid at a platinized platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v.143, p.323-336, 1983.
- HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVAKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond Related Materials*, v.12, p.1940-1949, 2003.
- INAZU, K.; KITAHARA, M.; AIKA, K. Decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution using supported platinum catalysts. *Catalysis Today*, v.93-95, p.263-271, 2004.
- IVANDINI, T. A.; RAO, T. N.; FUJISHIMA, A.; EINAGA Y. Electrochemical oxidation of oxalic acid at highly boron-doped diamond electrodes. *Anal. Chem.*, v.78, p.3467-3471, 2006.
- JEDLICKOVA, V.; PALUCH, Z.; ALUSIK, S. J. Determination of nitrate and nitrite by high-performance liquid chromatography in human plasma. *Journal of Chromatography B*, v.780, p.193-197, 2002.
- KATZ, E.; WILLNER, I.; WANG, J. *Electroanalysis*, 16, 19. 2004.
- LÉVY-CLÉMENT, C.; ZENIA, F.; NDAO, N. A.; DENEUVILLE, A. Influence of boron content on the electrochemical properties of diamond electrodes. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, v.9, n.3, p.189-206, 1999.
- LÉVY-CLÉMENT, C.; NDAO, N. A.; KATTY, A.; BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; COMNINELLIS, C.; FUJISHIMA, A. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater. *Diamond and Related Materials*, v.12, p.606-612, 2003.
- MANI, K. N. Electrodialysis water splitting technology. *Journal of Membrane Science*, v.58, p.117-138, 1991.
- MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; LANDAU UZIEL; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J. C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v.143, n.6, p.L133-L136, 1996.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, v.35, p.1324-1340, 2006.
- MATSON, P.; LOHSE, K. A.; SHARON, J. H. The globalization of nitrogen deposition: consequences for terrestrial ecosystems. *Ambio*, v.31 n. 2, p.113-119, 2002.

MATSUSHIMA, J. T.; SILVA, W. M.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. The influence of boron content on electroanalytical detection of nitrate using BDD electrodes. *Applied Surface Science*, v.256, p.757-762, 2009.

MATSUSHIMA, J.T. **Estudos de ligas Co/Cu obtidas por eletrodeposição.** Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MATTEO, V.D.; ESPÓSITO, E. Methods for the determination of nitrite by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Chromatography A*, v.789, p.213-219, 1997.

MAY, P.W. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond e Related Materials*. v.17, p.105-117, 2008.

MIRANDA, C.R.B. **Estudo de filmes de telureto de chumbo eletrodepositados sobre silício poroso.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.

O' KEEFFE, A.P.; KASYUTICH, O.I.; SCHAWARZACHER, W.; OLIVEIRA, L.F.S.; PASA, A.A. Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on n-Si. *Applied Physics Letters*, v.73, n.7, p.1002-1004, 1998.

OGAWA, N.; YOKOI, K.; WATANABE, I.; IKEDA, S.; *Denki Kagaku*, 60, 117, 1992.

OHMORI, T.; EL-DEAB, M.S.; OSAWA, M. Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.470, p.46-52, 1999.

PAIDAR, M.; ROUSAR, I.; BOUZEK, K. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.29, p.611-617, 1999.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta*, v.51, p.191-199, 2005.

PANYOR, L.; FABIANI C. Anion rejection in a nitrate highly rejecting reverse osmosis thin-film composite membrane. *Desalination*, v.104, p.165-174, 1996.

PASA, A.A.; SCHWARZACHER, W. Electrodeposition of thin films and multilayers on silicon. *Physica Status Solidi A - Applied Research*, v.173, n.1, p.73-84, 1999.

PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.14, n.4, p.530-535, 2003.

PEDROSA, V.A.; SUFFREDINI, H.B.; CODOGNOTO, L.; TANIMOTO, S.T.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Carbon surfaces for electroanalytical applications: a comparative study. *Analytical Letters*, v.38, p.1115-1125, 2005.

PLESKOV, YU. V. Electrochemistry of diamond: a review. *Russian Journal of Electrochemistry*, v.38, n.12, p.1275-1291, 2002.

PLESKOV, YU. V. Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis. *Journal of Analytical Chemistry*, v.55, n.11, p.1045-1050, 2000.

PLESKOV, YU. V.; SAKHAROVA, A. YA.; KROTOVA, M.D.; BOUILOV, L.L.; SPITSYN, B.V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.228, n.1-2, p.19-27, 1987.

POFERL, D.J.; GARDNER, N.C.; ANGUS, J.C. Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor-deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 4, p. 1428-1434, 1973.

RAJ, C.R.; OKAJIMA, T.; OHSAKA, T. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.543, p.127-133. 2003.

REUBEN, C.; GALUN, E.; COHEN, H.; TENNE, R.; KALISH, R.; MURAKI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; BUTLER, J. M.; LEVY-CLEMENT, C. Efficient reduction of nitrite and nitrate to ammonia using thin-film B-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.396, p.233-239, 1995.

RUTTEN, O.W.J.S.; SANDWIJK, A.V.; WEERT, G.V. The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.29, p.87-92, 1999.

SAFANOVA, T.YA.; 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.

SARADA, B.V.; RAO, N.T.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Electroanalytical applications of conductive diamond electrodes. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, v.9, n.5, p.365-377, 1999.

SCHMICKLER, W. **Interfacial electrochemistry**, cap. 7, New York: Oxford University Press, 1996.

SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in south Africa. *Desalination*, v.155, p.15-26, 2003.

SIERADZKI, K.; BRANKOVIC, S.R.; DIMITROV, N. Electrochemical defect-mediated thin-film growth. *Science*, v.284, n.5411, p.138-141, 1999.

SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; BARROS, R.C.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; LEITE, N.F.; ILHA, K. Crescimento de diamante dopado com boro para eletrodos de uso em eletroquímica. *Materials Research*, v.2, n.2, p.99-103, 1999.

SILVA, L.L.G. Eletrodos em diamante-CVD para estudos eletroquímicos.

Dissertação (Doutorado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2001.

SUFFREDINI, H.B.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pré-treatment. *Electrochim. Acta*, v.49, p.4021-4026, 2004.

SWAIN, G.M.; ANDERSON, A.B.; ANGUS, J.C. Applications of diamond thin films in electrochemistry. *MRS Bulletin*, v. 23, n. 9, p.56-60, 1998.

TRYK, D.A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen. *Diamond and Related Materials*, v.10, p.1804-1809, 2001.

URETA-ZAÑARTU, S.; YÁÑEZ, C. Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt :Ir alloy. *Electrochimica Acta*, v.42, n.11, p.1725-1731, 1997.

VASSOS, BASIL H. *Electroanalytical chemistry*, John Wiley & sons, Lãs Vegas, 1983

VINOKUR, N.; MILER, B.; AVYIGAL, Y.; KALISH, R. Electrochemical behavior of boron-doped diamond. *Journal Electrochemical Society*, v.143, n.10, p.L238, 1996.

VOOYS, A.C.A.; SANTENVAN, R.A; VAN VEEN, J.A.R. Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladiumcopper electrodes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.154, p.203-215, 2000.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*, VCH publishers: *New York*, 1994.

WANG, J.; SWAIN G. M.; TACHIBANA T.; KOBASHI, K. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.3, n.6, 286, 2000.

WANG, S.; SWAIN, G. M. Spatially heterogeneous electrical and electrochemical properties of hydrogen-terminated boron-doped nanocrystalline diamond thin film deposited from an argon-rich CH₄/H₂/Ar/B₂H₆ source gas mixture. *J. Phys. Chem. C*, v.111: p.3986-3995, 2007.

WARD-JONES, S.; BANKS, C.E.; SIMM, A.O.; JIANG, L.; COMPTON, R.G. An In situ copper plated boron-doped diamond microelectrode array for the sensitive electrochemical detection of nitrate. *Electroanalysis*, v.17, n.20, p.1806-1815, 2005.

WELCH, C.M.; HYDE, M.E.; BANKS, C.E.; COMPTON, R.G. The detection of nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at a boron doped diamond electrode. *Analytical Sciences*, v.21, p.1421-1430, 2005.

WOLFE, A.H.; PATZ, J.A. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*, v.31 n.2, p.120-125, 2002.

XIANG, Y.; ZHOU, D.; RUSHLING, J. F. Electrochemical conversion of nitrate to ammonia in water using cobalt-DIM as catalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.424, p.1-3, 1997.

XIMENES, M.I.N.; RATH, S.; REYES, F.G.R. Polarographic determination of nitrate in vegetables. *Talanta*, v.51, p.49-56, 2000.

YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.443, p.173-178, 1999.

ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, v.5, p.1288-1294, 1996.

ZHANG, X.K.; GUO, J.G.; YAO, Y.F.; WANG, R.; CHEN, G.M.; ZHOU, W.K.; YU, S. *Applied Phys.*, **56**(A), 425, 1993.

ZHU, J. Z.; YANG, S. Z.; XU, C. F.; FAN, H. Z. Electrochemical characteristics of boron-doped polycrystalline diamond film electrodes. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.352, p.389-392, 1995.

APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES

SANTOS, L. C. D.; COUTO, A. B.; MATSUSHIMA, J. T.; FORITI, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Anodic and cathodic effects on BDD surface to deposit copper nanoparticles applied to nitrate detection. Submetido ao Journal Applied of Electrochemistry. 2010.

SANTOS, L.C.D.; COUTO, A.B.; MATSUSHIMA, J.T.; FORITI, M.C.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Influência dos pré-tratamentos anódicos e catódicos na deposição de Cu em eletrodos de diamante aplicados na redução de nitrato. I Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2010.

SANTOS, L.C.D.; MATSUSHIMA, J.T.; COUTO, A.B.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Copper electrodeposition of on boron doped diamond by cyclic voltammetry. Apresentado durante a 11ª International Conference on Advanced Materials, ICAM 2009.

SANTOS, L.C.D.; COUTO, A.B.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Influência dos plasmas de H₂ e O₂ na deposição / consolidação de Cu em eletrodos de diamante dopados com boro aplicados na redução de nitrato. Submetido ao XXXI CBRAVIC, Campos do Jordão, Brasil, setembro 2010.

COUTO, A.B.; SANTOS, L.C.D.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Hydrogen and oxygen plasma enhancement in the Cu electrodeposition and consolidation processes on BDD electrode applied to nitrate reduction. Submetido a 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, França, setembro de 2010.

MATSUSHIMA, J.T.; SANTOS, L.C.D.; COUTO, A.B.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Electrodeposition of Cu nanoparticles on BDD electrode: reactions and nucleation mechanisms. Submetido a 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, França, setembro de 2010.