



APLICAÇÃO DA ESPECTROELETROQUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO DE NANODEPÓSITOS DE COBRE NA PRESENÇA DE QUITOSANA

F.V.C. Kock¹, L.A. Colnago²

- (1) Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos-SP, Kock.flavio@gmail.com
(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos-SP, luiz.colnago@embrapa.br

Resumo: Os objetivos desta pesquisa consistem no monitoramento *in situ* de reações eletroquímicas acopladas ao espectrômetro de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) e na avaliação da presença do biopolímero quitosana na cinética e na morfologia dos eletrodepósitos de cobre. Neste sentido, foi empregada uma célula espectroeletroquímica composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo constituídos de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. Esta célula foi posicionada no centro da bobina de radiofrequência do aparelho de RMN, de modo que a eletrodeposição do metal pudesse ser acompanhada *in situ* por intermédio da variação no tempo de relaxação transversal (T_2). Todas as análises espectroeletroquímicas foram realizadas empregando as sequências de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). A variação nos valores de T_2 causada pela reação eletroquímica interfaceada com a RMN-DT demonstrou que a quantidade de íons cúpricos consumidos após 180 minutos de reação foi de 40,00% na ausência do biopolímero e em torno de 20,00% em sua presença. Uma possível explicação para este resultado é que a taxa de deposição do metal é limitada por transporte de massa, pois a solução com quitosana é mais viscosa. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a deposição na presença de quitosana ocorrida dentro do campo magnético de 0,23T, origina depósitos de menores dimensões e melhor orientados sobre a superfície do eletrodo.

Palavras-chave: Espectroeletroquímica, nanodepósitos, biopolímeros.

APPLICATION OF SPECTROELECTROCHEMISTRY IN THE DEVELOPMENT OF COPPER NANODEPOSITS IN THE PRESENCE OF CHITOSAN

Abstract: The aims of this research consists in the *in situ* monitoring of electrochemical reactions coupled with a time domain nuclear magnetic resonance spectrometer (TD-NMR), and the evaluation of the biopolymer chitosan effect in the kinetic and morphological aspects of copper electrodeposits. In this sense, it was used a spectroelectrochemical cell composed by three electrodes, being the working and counter electrode made of platinum and the Ag/AgCl electrode as reference. This cell was positioned in the center of the RF coil, so that the metal electrodeposition was *in situ* monitored by changes in the transverse relaxation time (T_2). All spectroelectrochemistry analysis were performed employing the pulse sequence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). The change in the T_2 values due to the electrochemistry reaction coupled with the TD-NMR showed that the amount of cupric ions consumed after 180 minutes of reaction was of 40.00% in the absence of biopolymer and approximately 20.00% in their presence. A possible explanation for this result that the deposition rate of metal is mass transport limited, because the viscosity of chitosan solution is higher. The images obtained by scanning electronic microscopy (SEM) showed than the deposition in the presence of chitosan inside of magnetic field (0.23T), originates smaller deposits oriented on the electrode surface.

Keywords: Spectroelectrochemistry, nanodeposits, biopolymers.

1. Introdução

O desenvolvimento de pesquisas na área espectroeletroquímica possibilita aliar as vantagens das análises eletroquímicas e espectroscópicas em um único experimento (KAIM et al., 2009). Este acoplamento possibilita estudos sobre os mecanismos de reações e a identificação de espécies geradas *in situ* ao longo, por exemplo, de uma degradação eletroquímica (NUNES et al., 2012).

O acoplamento da ressonância magnética nuclear (RMN) com a eletroquímica *in situ* (RMN-EQ) teve início em 1975, por intermédio da publicação realizada por Richards e Evans (RICHARDS et al., 1975). Contudo, somente em 2010 foi publicado o primeiro trabalho envolvendo o acoplamento da eletroquímica com a RMN no domínio do tempo (RMN-DT). Nesta pesquisa realizada por Barbosa *et al.*, (2010), uma célula espectroeletroquímica foi desenvolvida para o monitoramento da concentração de íons cúpricos através da variação no tempo de relaxação transversal (T_2) durante uma eletrodeposição na presença do agente complexante sorbitol. Em 2012,

Nunes e colaboradores demonstraram que a RMN-DT pode ser usada para quantificar a eletrodeposição de cobre *in situ* (NUNES et al, 2012) usando um equipamento de bancada. Em 2014, Gomes e colaboradores demonstraram que o campo magnético do espectrômetro de RMN-DT tem papel ativo na reação de eletrodeposição de cobre (Gomes et al, 2014). Isso ocorre devido à presença dos campos elétrico (eletroquímica) e magnético (RMN) que geram a força de Lorentz, que induzem um fluxo hidrodinâmico na solução durante a reação.

Neste sentido, pesquisas em espectroeletroquímica tornam-se de grande relevância, especialmente para a área de nanomateriais, tendo em vista a possibilidade de se investigar detalhadamente a influência de campos magnéticos na formação dos eletrodepósitos.

Portanto, a presente pesquisa tem como objetivo o uso de uma célula espectroeletroquímica acoplada ao espectrômetro de RMN-DT, para estudos de processos eletrolíticos *in situ*, como a eletrodeposição de uma solução 0.01 mol.L⁻¹ de cobre na presença do biopolímero quitosana.

2. Materiais e Métodos

As soluções empregadas nas análises espectroeletroquímicas foram preparadas empregando água originada em uma unidade de purificação Milli-Q, da empresa Milipore Corporation, com 18 MΩ de condutividade a 25°C, solubilizando uma quantidade apropriada de CuSO₄·5H₂O em HCl 0,05 Mol.L⁻¹. Para a avaliação da influência do biopolímero quitosana sobre a formação dos eletrodepósitos de cobre, uma quantidade apropriada de quitosana com massa molar média viscosimétrica de 1,7 x 10⁵ g/mol fornecida pela SIGMA-ALDRICH foi solubilizada em HCl 0,05 Mol.L⁻¹, de forma que a concentração final fosse de 0,25 g/L. Posteriormente, CuSO₄·5H₂O foi solubilizado nesta solução e o volume ajustado para a concentração de 1,0x10⁻² Mol.L⁻¹. Estas soluções foram diluídas até a concentração de 1,0x10⁻⁶ mol.L⁻¹ para a desenvolvimento das curvas analíticas.

Depois de realizado este procedimento seguiu-se as análises relaxométricas, na qual alíquotas de 4,0 mL foram medidas em triplicata a temperatura de 25°C, empregando a sequência de pulso CPMG dentro da célula espectroeletroquímica projetada. Os parâmetros utilizados foram: pulso de 90° igual a 6,2 us, pulso de 180° igual a 12,00 us, τ de 500 us, 6000 ecos e 8 scans.

Estas análises foram realizadas em um espectrômetro RMN de 0,23T (9,0 MHz para o ¹H) da fabricante SpinLock® modelo SLK-100 e o software empregado foi o Condor IDE, fornecido pela mesma empresa fabricante do espectrômetro. As concentrações de cobre foram calculadas *in situ* por intermédio das curvas analíticas previamente desenvolvidas e do ajuste monoexponencial obtido pelo software Origin 8.0 do decaimento do sinal de RMN que forneceu os valores de T₂.

As medidas espectroeletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato EmStat da Palm Instruments BV, com auxílio do software PSTrace, fornecido pela mesma empresa fabricante do potenciostato. As análises cronoamperométricas foram realizadas empregando o potencial de E = -0,45 V, com duração de 10800 s (180 min), sendo que a cada 20 minutos uma medida espectroscópica era realizada *in situ* com o espectrômetro de RMN-DT.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM 6510, com o objetivo de se analisar os eletrodepósitos obtidos na presença e na ausência do biopolímero de forma “*ex-situ*” (fora do campo magnético) e “*in situ*” (dentro do campo magnético).

3. Resultados e Discussão

Ao se comparar as taxas de remoção na presença e ausência de quitosanas (Figura 1) foi possível observar que o consumo de íons cúpricos na presença do biopolímero, é da ordem de 20,0%. Este resultado corresponde à metade do consumo obtido na ausência de quitosana. Isto pode ser explicado pelo maior tamanho do complexo formado pelo Cu²⁺ e a quitosana, o que aumenta a viscosidade da solução resultante, como proposto por Modrzejewska (2013), o que torna a energia necessária para a deposição desta espécie maior, como consequência no mesmo intervalo de tempo, a remoção é menor na presença do biopolímero.

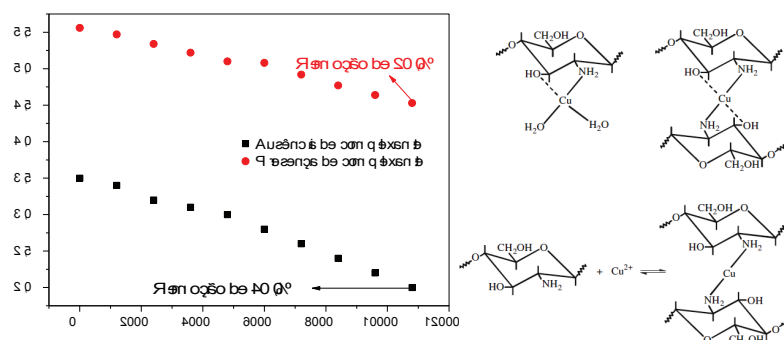


Figura 1. À direita mostra-se a comparação entre as taxas de remoção obtidas na presença (pontos em vermelho) e na ausência (pontos em preto) de quitosanas. À esquerda apresentam-se possíveis estruturas resultantes da interação entre o cobre e o biopolímero quitosana (Modrzejewska, 2013).

Além do mais, foi observado concomitantemente, que a redução na concentração de íons cúpricos foi acompanhada pelo o aumento de T_2 . Estas alterações sobre o tempo de relaxação transversal ocorre devido a redução do paramagnetismo proveniente do Cu^{2+} sobre o núcleo de hidrogênio, segundo Nunes *et al.*, (2012).

Após a realização da eletrodeposição de cobre analisou-se a morfologia dos eletrodepósitos com MEV tanto na presença do campo magnético de 0,23 T quanto em sua ausência. A Figura 2 apresenta as micrografias referentes a estes estudos.

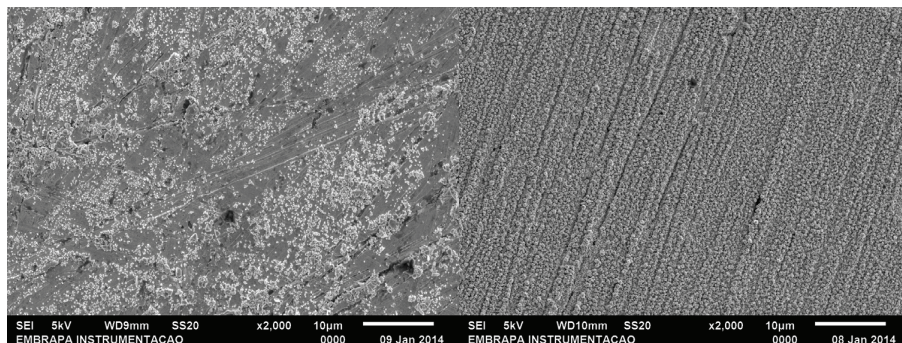


Figura 2. Micrografias referentes aos eletrodepósitos de cobre obtidos após 3h de cronoamperometria. A esquerda mostra o eletrodepósito na ausência de campo magnético. E a direita o eletrodepósito na presença do campo magnético.

Após análise destas figuras foi possível inferir que o campo magnético influencia na eletrodeposição de cobre. Além do mais, é perceptível que há uma orientação da deposição quando da presença do campo magnético, o que em sua ausência não ocorre.

Esta diferença na eletrodeposição é discutida com base nos efeitos induzidos por campos magnéticos sobre uma reação eletroquímica. A presença do campo magnético origina um mecanismo convectivo extra, denominado movimento hidrodinâmico, abreviado por MHD (BUND *et al.*, 2008). Ou seja, quando ocorre uma eletrodeposição, íons são removidos da solução para uma camada próxima a superfície do eletrodo ocorrendo um decréscimo natural da densidade desta espécie na solução eletrolítica. Desta forma, a combinação entre a difusão natural intrínseca ao processo eletrolítico e a força magnetohidrodinâmica (MHD) proveniente da força de Lorentz, como observado por Gomes *et al.*, (2014) dá origem a uma alteração no transporte de massas e no comportamento de nucleação dos depósitos, dando origem a camadas mais uniformes sobre o eletrodo e direcionadas ao longo do campo magnético (BUND *et al.*, 2008). Finalmente, a Figura 3 apresenta as micrografias obtidas na presença e na ausência do biopolímero quitosana.

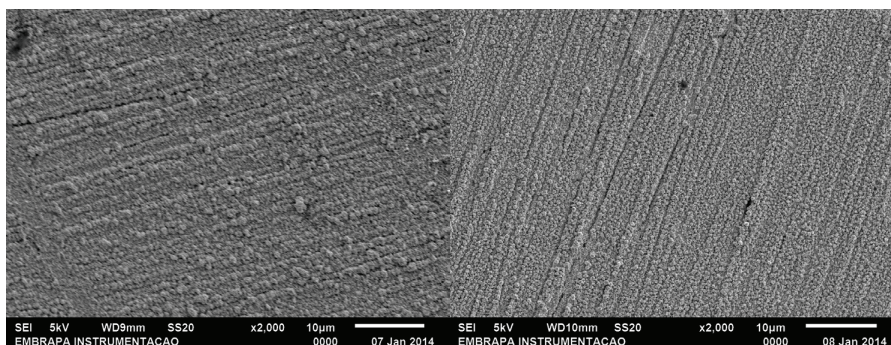


Figura 3. Micrografias referentes aos eletrodepósitos de cobre obtidos após 3h de cronoamperometria dentro do campo magnético. Na micrografia à direita temos a eletrodeposição na ausência do biopolímero e à esquerda a eletrodeposição de cobre na presença do biopolímero quitosana.

As análises destas micrografias permitem inferir que quando o sistema encontra-se na presença do biopolímero, a eletrodeposição de íons cúpricos ocorre de forma mais lenta, em decorrência do aumento da barreira energética necessária para levar os íons metálicos do seio eletrolítico à superfície do eletrodo. Como consequência, a nucleação do eletrodepósito é completamente alterada, tornando-se menores, chegando a formar em algumas regiões do eletrodo aglomerados (clusters) de cobre. Estes resultados estão em acordo com os encontrados por Broggi *et al.*, (2006), que estudaram a eletrodeposição de estanho na presença do agente complexante sorbitol e com Bund *et al.*, (2008), que aplicaram campos magnéticos na eletrodeposição de cobre.

4. Conclusões

Os resultados obtidos ao longo desta pesquisa mostram-se promissores e inovadores para o campo da espectroeletroquímica. Em especial, destaca-se o efeito causado pela ação do biopolímero em conjunto com o

direcionamento provocado pela ação do campo magnético, que vislumbra aplicações interessantes, por exemplo, na área de desenvolvimento de nanomateriais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IQSC, EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, pelo suporte técnico e a FAPESP (processo 2012/23169-8) pela bolsa concedida.

Referências

- BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A.; CARLOS, I.A.; NUNES, L.M.S. Low-Field NMR-Electrochemical Cell For In Situ Paramagnetic Species. *ECS Transactions, The Electrochemical Society*, v. 25, p. 215-221, 2010.
- BROGGI, R.L.; DE OLIVEIRA, G.M.; BARBOSA, L.L.; PALLONE, E.M.J.A.; CARLOS, I.A. Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film. *Journal of Applied Electrochemistry, Springer*, v. 36, p. 403-409, 2006.
- BUND, A.; ISPAS, A.; MUTSCHKE, G. Magnetic field effects on electrochemical metal depositions, *Science and Technology of Advanced Materials. Elsevier*, v. 9, p.1-6, 2008.
- GOMES, B.F.; NUNES, L.M.S.; LOBO, C.M.S.; CABEÇA, L.F.; COLNAGO, L.A. In situ study of the magnetoelectrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry, *Analytical Chemistry, ACS Publications*, in press, 2014.
- MODRZEJEWSKA, Z. Sorption mechanism of copper in chitosan hydrogel. *Reactive & Functional Polymers, Elsevier*, v. 73, p. 719-729, 2013.
- NUNES, L.M.S.; COBRA, P.F.; CABEÇA, L.F.; BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A. In Situ Quantification of Cu(II) During an Electrodeposition Reaction Using Time-Domain NMR Relaxometry. *Analytical Chemistry, ACS Publications*, v. 84, p. 6351-6354, 2012.
- KAIM, W.; FIEDLER, J. Specelectrochemistry: The Best of two worlds. *Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry*, v. 38, p. 3373-3382, 2009.
- RICHARDS, J.A.; EVANS, D.H. Flow Cell for Electrolysis With in the Probe of a Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer. *Analytical Chemistry, ACS Publications*, v. 47, p. 964-966, 1975.