



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI

**FILMES DE DIAMANTE ULTRANANOCRISTALINOS  
DOPADOS COM BORO APLICADOS NA  
ELETROOXIDAÇÃO DE FENOL**

Marta dos Santos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo, aprovada em 08 de novembro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F3DDTE>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

**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:**

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

**Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

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

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI

**FILMES DE DIAMANTE ULTRANANOCRISTALINOS  
DOPADOS COM BORO APLICADOS NA  
ELETROOXIDAÇÃO DE FENOL**

Marta dos Santos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo, aprovada em 08 de novembro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F3DDTE>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Santos, Marta dos.

Sa59f Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol / Marta dos Santos. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxiv + 110 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo.

1. DUNDB. 2. fenol. 3. eletrooxidação. 4. degradação. I. Título.

CDU 620.3

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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**

Dra. Neidenei Gomes Ferreira

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

Dra. Adriana Faria Azevedo

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

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

  
\_\_\_\_\_  
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Marta dos Santos**

São José dos Campos, 08 de Novembro de 2013



*A meus pais  
Eufrásio e Geralda pela oportunidade da vida.  
(in memoriam)*



## AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Dr.<sup>a</sup> Neidenei Gomes Ferreira pela oportunidade, pelos ensinamentos, pela amizade e constante apoio na realização deste trabalho.

À Dr.<sup>a</sup> Adriana Faria Azevedo (Minha Maria Bonita), pelas orientações, pelo incentivo, pela calma, paciência e por sua amizade.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan por todas as discussões sobre o desenvolvimento do trabalho e colaboração.

À Dr.<sup>a</sup> Cristina de Carvalho Ares Elisei pelo incentivo, por confiar, pela amizade e ajuda sempre.

À Dr.<sup>a</sup> Leide Lili pelo incentivo, por suas observações, pela amizade e confiança.

A minha sempre eterna Diretora Ivete Collin pela amizade e por acreditar tanto em mim.

Aos Dr. Jorge Matsushima, Dr.<sup>a</sup> Andrea B. Couto, Dr.<sup>a</sup> Nazir e Dr.<sup>a</sup> Janina pela ajuda e incentivo constantes.

À constante colaboradora e amiga Roberta Lee, meu muito obrigado.

À Dr.<sup>a</sup> Maria Cristina Forti pela atenção e colaboração no compartilhamento de todos os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos da Fatec de Pindamonhangaba: Sérgio, Dr Vitor, Luizinho, Sueli, Kelly, Karina, Samara, Aline, Jamile, Fernando, Lico e tantos que de alguma maneira contribuíram e contribuem com o meu trabalho.

Aos amigos de laboratório: Raonei, Wanderson, Lilian, André, Kenya, Fernanda, Diego, Divani, Vagner e tantos outros, pela troca de experiências e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Aos amigos Jéssica, Oswaldo, Neide, Daniela Fioravante, Luciana, Clélia, Vilma, Bob (Marcos), Romeu (Irmão) e todos os demais. Sintam-se aqui representados e o meu muito obrigado.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo LAQUATEC e LABEMAC, por proporcionar as condições ideais para a realização deste o trabalho.

À Maria Lúcia Brison, do LAS, pelas imagens MEV e pela continua disponibilidade.

Ao Dr. João Paulo pelas análises de MFA e raios-X e pelos momentos inesquecíveis.

Aos amigos e funcionários do LAS que, de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fatec de Pindamonhangaba e ao Centro Paula Souza, pela oportunidade de realizar este trabalho.

## RESUMO

Esta dissertação apresenta os resultados do estudo da influência do preparo da superfície do substrato de silício (tipo p) na nucleação e no crescimento de filmes de diamante dopados com boro. Estes filmes foram crescidos pela técnica de deposição química na fase vapor por 6h e em seguida sua morfologia, estrutura e comportamento eletroquímico foram caracterizados por técnicas específicas. Os resultados mostraram que estes filmes são formados de grãos de diamante ultrananocristalinos (DUNDB). Após a definição da melhor preparação do substrato (limpeza com solução “*Buffered Oxide Etchants* - BOE” e semeadura com partículas de diamante 4 nm em KCl sem agitação), foram crescidos dois lotes com diferentes dopagens de boro por 16h (2000 e 20000 ppm B/C em metanol). Estes filmes de DUNDB foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, perfilometria óptica, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de Raio-X e tiveram seu comportamento eletroquímico avaliado por Mott Schottky Plot e voltametria cíclica. Finalmente, estes eletrodos de DUNDB foram aplicados no processo de degradação eletroquímica do fenol para o estudo do mecanismo de degradação, sendo que seus intermediários foram monitorados por Cromatografia de Íons e medida de Carbono Orgânico Total. Os resultados obtidos indicaram que o eletrodo de maior dopagem é o mais eficiente e que o mecanismo de degradação ocorre primeiramente com a formação dos intermediários catecol, hidroquinona e estes se convertem a p-benzoquinona que se degrada a dióxido de carbono e água.



## **Boron doped ultrananocrystalline diamond films applied in electrooxidation of phenol**

### **ABSTRACT**

This dissertation presents the results of the influence of the preparation of p-type silicon substrate in the nucleation and growth of boron doped diamond films. These films were grown by the Hot Filament Chemical Vapor Deposition technique for 6h and then its morphology, structure, and electrochemical behaviors were characterized by specific techniques. The results showed that the films are boron doped ultrananocrystalline diamond films (BDUND). After the definition of the best condition of substrate preparation (cleaning solution "BOE" and seeding with diamond particles 4 nm in KCl without agitation), two lots were grown with different boron doping for 16h (2.000 e 20.000 ppm B/C in methanol). The DUNDB films were, characterized by scanning electron microscopy, optical profilometry, Raman scattering spectroscopy, X-ray diffraction and their electrochemical behaviour were evaluated by Mott Schottky Plot and cyclic voltammetry. Finally, these BDUND electrodes were applied in the process of electrochemical degradation of phenol to study the degradation mechanism, and their intermediates compounds, obtained from the degradation of phenol, were monitored by ion chromatography and measured by Total Organic Carbon. The results indicated that the mechanism of degradation occurs primarily through the formation of intermediates catechol and hydroquinone. And then, these intermediates are converted to p- benzoquinone that degrades to carbon dioxide and water.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 – Representação gráfica da estrutura molecular do fenol.....	7
2.2 - Etapas de reação para oxidação de fenol com óxido de cobre.....	13
2.3 - Mecanismo de degradação do fenol proposto para o eletrodo de PbO <sub>2</sub> .....	14
2.4 – Via de degradação mais importante para o fenol.....	15
2.5 - Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos de óxidos metálicos (MO <sub>x</sub> ): a – descarga da água; b – formação do óxido superior; c – oxidação parcial dos orgânicos; d e e – evolução do oxigênio; f – oxidação completa dos orgânicos.....	18
2.6 - (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono e (b) lacuna que é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina.....	21
3.1 – (a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte interna (b).....	27
3.2 – Célula Eletroquímica.....	31
3.3 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades médias (R <sub>a</sub> ) e média quadrática (R <sub>q</sub> ).....	34
3.4 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade R <sub>z1</sub> , R <sub>z2</sub> , R <sub>z3</sub> , a R <sub>z4</sub> e R <sub>z5</sub> ao longo do comprimento L.....	35
3.5 – Célula eletroquímica de três eletrodos.....	40
3.6 - Exemplo da curva do sistema redox em ferrocianeto (Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3/-4</sup> ) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s para um filme DUNDB deste trabalho (20000 ppm e 6 h). A seta indica o sentido de varredura, e as marcações identificam os potenciais de pico anódico (E <sub>pA</sub> ), de inversão (E <sub>pI</sub> ) e catódico (E <sub>pC</sub> ), além de identificar o trecho de carregamento da dupla camada (C <sub>DC</sub> ).....	42
3.7 – (A) Aplicação do salto de <i>potencial</i> – <i>step</i> em um ensaio de cronoamperimetria; (B) comportamento da corrente com o tempo (cronoamperograma); (C) da corrente com t <sup>-1/2</sup> .....	43
4.1 – Imagens MFA: (a) da superfície do substrato após limpeza com acetona e (b) da superfície do substrato após a limpeza com solução BOE por 120s.....	48
4.2 – Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 1.....	49

4.3 – Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 2.....	50
4.4 - Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 3.....	50
4.5 - Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 4.....	50
4.6 - Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 5.....	51
4.7- Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 6.....	51
4.8 - Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 7.....	51
4.9 - Imagens MEV: (a) da superfície do filme (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 8.....	52
4.10 – Ilustração da interação das partículas, a partir do processo ESA.....	52
4.11 – Reação de Oxidação.....	53
4.12 – Reação de Ionização.....	53
4.13 – Comparação das espessuras dos filmes obtidos nos experimentos 1,2, 5,6,7 e 8.....	54
4.14 - Espectro Raman dos filmes obtidos nos experimento 1,2,5,6,7 e 8.....	54
4.15 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 1.....	57
4.16 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 2.....	57
4.17 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 5.....	57
4.18 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 6.....	57
4.19 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 7.....	57
4.20 - Imagem de Perfilométrica Óptica para o experimento 8.....	57
4.21 – Voltamogramas Ciclicos das janelas de potencial para os filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8.....	59
4.22 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de silício tipo p com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 16h: (a) 2000 ppm B/C; (b) Espessura 2000 ppm B/C.....	61
4.23 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de silício tipo p com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 16h: 20000 ppm B/C; (b) Espessura 20000 ppm B/C.....	61
4.24 - Fluxograma para o modelo do mecanismo de crescimento de filmes de diamante.....	63

4.25 - Espectro Raman dos filmes de DNDB e DUNDB com 2000 e 20000 ppm de B/C crescido por 16h.....	65
4.26 - Imagens de Perfolometria Óptica para os filmes de 2000 (a) e 20000 (b) ppm B/C crescidos por 16h.....	67
4.27 - Difractogramas de raios-X dos filmes de 2000 e 20000 ppm B/C com crescimento de 16h.....	68
5.1 - Janelas de potenciais dos filmes com 2000 e 20000 ppm B/C, crescidos por 16h.....	70
5.2 - Gráficos de Mott-Schottky plot para os filmes de 2000 ppm B/C com crescimento de 16 h, nas frequências de 1 kHz.....	72
5.3 - Gráficos de Mott-Schottky plot para os filmes de 20000 ppm B/C com crescimento de 16h, nas frequências de 1 kHz.....	73
5.4 – Voltamogramas Cíclicos do comportamento eletroquímico dos filmes com 2000 e 20000 ppm B/C crescidos por 16h do sistema redox em solução de ferrocianeto ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ ) nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 $\text{mV s}^{-1}$ .....	74
5.5 - Gráficos dos $\Delta E_p$ em função das velocidades de varredura dos eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.....	77
5.6 - Gráficos das correntes de pico anódicos ( $I_{p_a}$ ) em função das raízes quadradas das velocidades de varredura ( $v^{1/2}$ ) dos eletrodos com 2000 e 20000 ppm B/C crescidos por 16h.....	78
5.7 - Curvas de calibração para o cálculo das concentrações do fenol (a), catecol (b), hidroquinona (c) e p-benzoquinona (d).....	81
5.8 – Tempos de retenção no IC do fenol (a), catecol (a), hidroquinona (a) e p-benzoquinona (b).....	82
5.9 - Remoção de COT em função da densidade de corrente utilizando os eletrodos de diamante nas dopagens de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.....	83
5.10 - Degradação do fenol medida por CI para o eletrodo de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.....	85
5.11 - Gráficos obtidos da análises dos intermediários da degradação do fenol, quando utilizado o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol nas densidades de corrente: 25,50,100 e 200 mA.....	86
5.12 - Gráficos obtidos da análises dos intermediários da degradação do fenol, quando utilizado o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol nas densidades de corrente: 25,50,100 e 200 mA.....	87
5.13 - Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.....	88



## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabela 2.1 - Propriedades Físico-químicas do fenol.....	8
Tabela 2.2 – Propriedades Ambientais do fenol.....	8
Tabela 2.3 - Potencial de oxidação em água de alguns compostos.....	10
Tabela 2.4 - Poder de oxidação de materiais usados como anodo.....	19
Tabela 3.1 – Parâmetros cromatográficos para análise dos compostos fenólicos em meio aquoso.....	46
Tabela 4.1 – Experimentos.....	49
Tabela 4.2 – Medidas de Rugosidade ( $R_a$ ).....	58
Tabela 4.3 – Medidas de Rugosidade ( $R_a$ ).....	66



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BOE	- <i>Buffered Oxide Etchants</i>
CE	- Contra Eletrodo
$C_{DC}$	- Carregamento da Dupla Camada
CI	- Carbono Inorgânico
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPTEC	- Centro de Previsão e Estudos Climáticos
COT	- Carbono Orgânico Total
CT	- Carbono Total
CVD	- <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DMC	- Diamante Microcristalino
DMDB	- Diamante Microcristalino Dopado com Boro
DNC	- Diamante Nanocristalino
DNDB	- Diamante Nanocristalino Dopado com Boro
DUNDB	- Diamante Ultrananocristalino Dopado com Boro
$E_{FB}$	- Potencial de Banda Plana
ER	- Eletrodo de Referência
ESA	- <i>Electrostatic Self-Assembly</i>
ET	- Eletrodo de Trabalho
GAP	- Diferença entre níveis de energia entre a banda de valência e banda de condução
HFCVD	- <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LABEMAC	- Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnológicas
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	- Microscopia de Força Atômica
ND	- Nanodiamante
PO	- Perfilometria Óptica
PCA	- Potencial de Circuito Aberto
PDDA	- <i>Poly (diallyldimethylammonium chloride)</i>
pH	- Potencial Hidrogeniônico
ppm	- Partícula por milhão
ppb	- Partícula por bilhão
POA	- Processo Oxidativo Avançado
PSS	- <i>Poly Sodium Styrenesulfonate</i>
sccm	- <i>Standard cubic centimeter per minute</i>
USEPA	- <i>United State Environmental Protection Agency</i>
UNCD	- Ultrananocrystalline diamond
BDUND	- Boron Doped Ultrananocrystalline Diamond
UV	- Radiação Ultravioleta
UVV	- Ultravioleta de vácuo
VC	- Voltametria Cíclica
VOQ	- Voltametria de Onda Quadrada

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área
Å	-	Ångström
Ag	-	Prata
Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup>	-	Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata
•CH <sub>3</sub>	-	Radical metila
C <sub>o</sub>	-	Concentração
C – C	-	Ligação simples entre carbonos
C = C	-	Ligação dupla entre carbonos
D <sub>o</sub>	-	Coeficiente de difusão da espécie eletroativa
E <sub>p<sub>a</sub></sub>	-	Potencial de Pico Anódico
E <sub>p<sub>c</sub></sub>	-	Potencial de Pico Catódico
E <sub>p<sub>i</sub></sub>	-	Potencial de Inversão
•HO <sub>2</sub>	-	Radical Hidroperoxila
I <sub>p</sub>	-	Corrente de Pico
I <sub>p<sub>a</sub></sub>	-	Corrente de Pico Anódico
I <sub>p<sub>c</sub></sub>	-	Corrente de Pico Catódico
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-	Superóxido
•OH	-	Radical Hidroxila
R <sub>a</sub>	-	Rugosidade absoluta
R <sub>max</sub>	-	Rugosidade máxima
R <sub>q</sub>	-	Rugosidade quadrática

$R_z$	- Média entre distâncias verticais
$n$	- Número de elétrons
$\gamma$	- Energia superficial
$\Delta E_p$	- Variação entre potenciais
$\lambda$	- Comprimento de onda
$\pi$	- Ligação química covalente
$\sigma$	- Ligação química covalente
$\omega$	- Parte Lorentziana da deconvolução Raman
$\sim$	- Aproximadamente

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos.....	5
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Fenol.....	7
2.2 Processos Oxidativos Avançados.....	10
2.3 Mecanismos de Degradação do Fenol.....	11
2.4 Processo Eletroquímico.....	15
2.5 Filmes de diamante nanocristalinos e ultananocristalinos dopados com boro.....	21
2.6 Aplicações dos filmes DNDB na eletroquímica.....	24
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>27</b>
3.1 Eletrodos DUNDB.....	27
3.2 Preparo do substrato de Silício.....	28
3.3 Estudo de diferentes tipos de sementeira.....	29
3.4 Célula Eletroquímica.....	31
3.5 Soluções Eletroquímicas.....	32
3.6 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos filmes.....	33
3.6.1 Análise Morfológica.....	33
3.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.6.1.2 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	34
3.6.1.3 Perfilometria ótica .....	36
3.6.2 Análise Estrutural.....	37
3.6.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	37
3.6.2.2 Difractometria de Raios X.....	38
3.7 Técnicas Eletroquímicas.....	39
3.7.1 Voltametria Cíclica.....	39
3.7.2 Cronoamperimetria.....	43
3.8 Técnicas utilizadas no desenvolvimento do estudo da degradação do fenol.....	44

3.8.1 Carbono Orgânico Total – COT.....	44
3.8.2 Cromatografia de Íons.....	45
4. RESULTADOS.....	47
4.1 Influência do preparo do substrato na obtenção dos filmes de diamante .....	47
4.1.1 Preparo do substrato de Silício.....	47
4.1.2 Estudo de diferentes tipos de semeadura.....	48
4.2 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Eletrodos DUNDB crescidos por 16h.....	60
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	64
4.2.3 Perfilometria Óptica.....	65
4.2.4 Raio-X.....	67
5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E DEGRADAÇÃO DO FENOL...69	
5.1 Janela eletroquímica.....	69
5.2 Determinação do número de portadores – Gráfico de Mott Schottky plot.....	71
5.3 Reversibilidade Eletroquímica (par redox ou sonda eletroquímica)....	73
5.4 Degradação do fenol.....	79
5.4.1 Degradação do fenol.....	79
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
7. CONCLUSÃO e TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
APÊNDICES.....	107

## 1. INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial, o homem tem passado por uma profunda mudança nos seus conceitos e ideias sobre o mundo em que vive e a preservação do meio ambiente. Uma crise ambiental mundial tem sido enfrentada, paradigma esse intimamente ligado ao modelo de desenvolvimento adotado, no qual os recursos ecos sistêmicos, de um modo geral, vêm escasseando em quantidade e qualidade, comprometendo a qualidade de vida, os sistemas econômicos e industriais. A consequência gerada é denominada degradação ambiental, a qual não deveria ser encarada como um efeito inevitável do desenvolvimento, mas sim como uma limitação a ser superada na busca da sustentabilidade.

As buscas nas soluções para reduzir as fontes poluidoras e geradoras dos rejeitos resultantes dos processos industriais, que contribuem com o aumento das limitações ambientais, têm sido constantes. Entre elas estão a instituição e a cobrança de normas e regulamentações legais às empresas. A aceitação pelas empresas de sua responsabilidade no tratamento e/ou armazenamento de seus rejeitos tem por objetivo mitigar muitos aspectos da poluição ambiental.

Um dos grandes problemas encontrados nos processos industriais é a eliminação dos diversos compostos orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes presentes em seus efluentes. Neste sentido, destacam-se os compostos fenólicos que representam grande impacto ambiental, estando entre os principais resíduos das refinarias de petróleo, indústrias químicas, indústrias de polpa e papel, indústrias de óleos, indústrias de tintas e vernizes, entre outras. Os compostos fenólicos também contribuem com a formação de subprodutos derivados da sua produção que são altamente tóxicos e de difícil degradação<sup>1</sup>.

O tratamento convencional utilizado pela grande maioria das indústrias brasileiras, isto é, o tratamento biológico dos efluentes não é suficiente para restabelecer as características iniciais da água utilizada na produção,

principalmente quando os efluentes industriais contêm substâncias que não são biodegradáveis ou que são tóxicas para os microrganismos. Dados indicam que a presença destes contaminantes em altas concentrações, acima de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de DBO (demanda química de oxigênio), tornam o tratamento biológico ineficaz<sup>2</sup>. Uma alternativa ao tratamento biológico é a incineração. Porém, esse processo requer alta quantidade de energia, o que o torna economicamente inviável<sup>3</sup>. Recentemente, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido investigados como os mais indicados para o tratamento de efluentes com contaminantes orgânicos. Estes apresentam a vantagem de possibilitar, através de uma série de reações químicas, a completa mineralização dos compostos orgânicos e não, simplesmente, sua transferência para qualquer outra fase do tratamento do efluente, além de apresentar baixo custo operacional.

Os POAs baseiam-se na formação de agentes oxidantes com elevado potencial de oxidação, como os radicais hidropoxila ( $\bullet\text{HO}_2$ ), superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), sendo este último o radical mais importante para o processo de oxidação por possuir alto potencial de oxidação em água<sup>4</sup>. Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) podem ser formados por vários tipos de POAs, que estão classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação.

Os POAs por processos eletroquímicos têm grandes vantagens em relação aos reagentes químicos comumente utilizados em tratamentos convencionais, pois, além do principal agente (o fluxo de elétrons) poder ser facilmente adicionado ou removido; são versáteis, seguros, de fácil operação e dependendo do potencial aplicado, não há formação de produtos indesejáveis que formariam resíduos. O processo eletroquímico também pode substituir métodos de tratamento convencionais físicos ou químicos, como flotação e sedimentação de poluentes suspensos e também coagulação e adsorção, em carbono ativado, de materiais colóidais. A eficiência do processo de eletrooxidação de compostos orgânicos foi substancialmente aumentada

quando anodos de alta sobretensão passaram a ser utilizados ( $\text{SnO}_2$  e  $\text{SbO}_2$ ), comparados a eletrodos tradicionais ( $\text{Pt}$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TaO}_5$ ,  $\text{RuO}_2$  e  $\text{PbO}_2$ ) e eletrodos DSA<sup>®</sup> (*Dimensionally Stable Anodes*)<sup>5,6</sup>.

Em 1999, Perret mostrou um estudo sobre a aplicação eletroquímica dos eletrodos de diamante microcristalino dopados com boro (DMDB) na oxidação de alguns compostos orgânicos. Estes estudos apontaram o eletrodo de diamante como um material ainda mais promissor<sup>7</sup>. Os motivos de haver grande interesse nos eletrodos de DMDB tem sido a vantagem de ele resistir à corrosão, quando comparado a outros eletrodos de diferentes materiais frequentemente utilizados: grafite, carbono vítreo e a platina. Ainda, os eletrodos de DMDB apresentam uma ampla janela de potencial de trabalho permitindo, assim, a aplicação de altos potenciais que resultam na formação de fortes oxidantes, como ozônio e radicais hidroxilas, que atuam na oxidação completa de substâncias orgânicas.

Os eletrodos de DMDB são considerados eletrodos não ativos por não participarem da oxidação. Sua alta eficiência na oxidação anódica dos compostos orgânicos, em meios ácidos, pode ser explicada através da formação de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>8</sup>. Estes são gerados na descarga de moléculas de água e ficam adsorvidos fisicamente na superfície do material e, assim, provocam a oxidação de compostos orgânicos, que compete com a evolução de oxigênio. A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos produz compostos totalmente oxidados, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Por outro lado os eletrodos ativos ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ )<sup>9-11</sup> têm proposto mecanismos que indicam que, em eletrodos ativos, o potencial é mantido relativamente baixo pela formação de sítios na superfície, o que limita o acúmulo de radicais hidroxila e conseqüentemente também previnem a mineralização de compostos orgânicos. Como resultado, a oxidação não é uma reação eletroquímica, mas uma oxidação catalítica em sítios ativos produzidos previamente por oxidação eletroquímica<sup>11</sup>.

Muitos trabalhos na literatura descrevem que em filmes DNDB (diamante nanocristalino dopado com boro) a maior parte do boro incorporado no filme fica presa no contorno de grão, não participando do processo de condução, ao contrário dos filmes finos de DMDB. Além disso, esse boro no contorno de grão proporciona um caminho alternativo aos elétrons afetando a condução, isto é, há uma competição entre a condução através do grão e a condução no contorno de grão<sup>12</sup>. Analisando a condutividade, esta aumenta com a concentração de boro, tanto nos DMDB quanto nos DNDB, sendo consideravelmente menor neste último. Nos DMDB uma variação de baixa dopagem representa uma grande variação de condutividade, enquanto que nos DNDB uma alta variação de dopagem representa pouco aumento de condutividade. Sendo assim, as dopagens com DNDB são menos eficientes quando se analisa apenas a condutividade<sup>12</sup>. Isso ocorre devido à alta presença de ligações grafíticas ( $sp^2$ ) no contorno de grão onde a maioria do boro fica retida. A suposta vantagem do DNDB em relação ao DMDB é o surgimento de uma alta capacidade de condução superficial, devido à presença do boro no contorno de grão, devido à superfície ser mais plana e possuir uma maior área superficial por causa do tamanho menor dos grãos<sup>12</sup>. Nos casos de aplicações eletroquímicas, esta alta condução superficial contribui para melhorar a interação da superfície do filme com o meio a qual esta foi exposta<sup>12</sup>.

De acordo com o tamanho do grão, filmes de diamante nanocristalino podem ser classificados em duas classes, de acordo com o tamanho do grão: entre 1-10 nm são considerados filmes de diamante ultrananocristalinos (DUNC) e tamanhos superiores a 10 nm são classificados com diamante nanocristalino (DNC)<sup>13</sup>. Segundo a literatura, os filmes de DUNC são normalmente obtidos em um ambiente rico em argônio (>90%) e pobre de hidrogênio, apresentam crescimento não colunar e também possuem uma quantidade significativa de ligações  $sp^2$  (até 5%)<sup>14</sup>. Eles são eletricamente condutores, devido à matriz não diamante o que os tornam muito interessantes para aplicação eletroquímica, principalmente quando dopados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar dois tipos de eletrodos de diamante ultrananocristalino dopado com boro (DUNDB) com duas concentrações de dopagem e aplicá-los na degradação eletroquímica do fenol.

No capítulo 2 são apresentadas as revisões bibliográficas do fenol, POAs, Mecanismos de Degradação em diferentes eletrodos, eletroquímica do diamante, bem com uma breve discussão sobre a aplicação de filmes DNDB /DUNDB na eletroquímica.

No capítulo 3 são expostas as principais técnicas de caracterização empregadas nas análises dos diferentes eletrodos de DUNDB depositados sobre substrato de silício, previamente tratado e funcionalizado com um polímero catiônico. Neste capítulo também será descrita a modificação ocorrida no substrato de silício para aumentar o processo de nucleação durante o crescimento dos filmes em HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*).

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados individuais e comparativos obtidos em cada etapa no desenvolvimento dos diferentes eletrodos obtidos em dopagens de boro de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol. Neste capítulo também são apresentados os resultados obtidos das caracterizações estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos DUNDB.

No capítulo 5 são descritas os resultados obtidos da degradação eletroquímica do fenol.

Finalizando, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e as perspectivas de trabalhos futuros.

## **1.1 Objetivos**

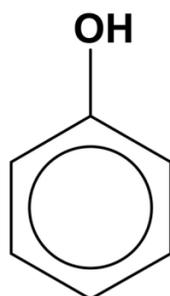
São objetivos deste trabalho de dissertação:

- Produzir e caracterizar filmes de diamante dopados com boro em nano e ultranano escala.
- Estudar a rota de degradação do fenol utilizando técnicas analíticas de cromatografia de íons, carbono orgânico total e/ou cromatografia líquida de alta eficiência.
- Viabilização do uso desses eletrodos como dispositivos sensores ou aplicados a pequenos reatores de limpeza de águas na área da eletroquímica com transferência de tecnologia, a exemplo do que já tem acontecido na equipe LABEMAC- LAS/INPE que trabalhará em estreita cooperação com o CPTEC/INPE na área ambiental e plataformas de coleta de dados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fenol

O fenol é um composto derivado de hidrocarbonetos aromáticos pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupamento hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), conhecido como ácido fênico, ácido fenílico, ácido carbólico, monohidroxibenzeno, hidroxibenzeno ou benzenol<sup>15</sup> (Figura 2.1).



**Figura 2.1** – Representação gráfica da estrutura molecular do fenol.

Apesar de ser extremamente semelhante a um álcool, são ácidos muito mais fortes, sofrendo reação de ionização em água o que explica sua alta solubilidade. A Tabela 2.1 mostra algumas das propriedades físico-químicas do fenol e a Tabela 2.2 mostra algumas de suas propriedades ambientais.

**Tabela 2.1 – Propriedades Físico-químicas do fenol**

<b>FENOL</b>		
Peso Molecular 94,11 g/mol	Temperatura de Fusão 42 a 43°C	Temperatura de Ebulição 181,8°C
Temperatura Crítica 421,1°C	Pressão Crítica 60,5 atm	Pressão de Vapor 0,001 atm
Calor de Combustão - 7445 cal.g <sup>-1</sup>	Viscosidade 7,9 cP	pH 5 em 50g.L <sup>-1</sup>
Constante de Equilíbrio – pKa 9,89	Coeficiente de Partição – Log P 1,46	
Densidade Relativa do Líquido 1,058 à 41°C	Solubilidade na Água 8,4 g.100mL <sup>-1</sup>	

Fonte: Toxicological Review of Phenol, U.S. Environmental Protection Agency  
Washington D.C., 2002 = U.S.E.P.A., 2002<sup>15</sup>.

**Tabela 2.2 – Propriedades Ambientais do fenol**

<b>FENOL</b>	
Biodegradável	72 % da DBO após 2 dias de incubação em ensaios de DBO.
Demanda bioquímica de Oxigênio - DBO	200 %
Limite de Percepção Olfativa - LPO	0,05 ppm
Imediatamente Perigoso à Vida ou à Saúde - IPVS	250 ppm
Limite de Tolerância Médio de 48 h – LTm Brasil	4 ppm
Limite de Tolerância Teto – LT Brasil	8 ppm
Limite de Exposição Prolongada – LT EUA - TWA	5 ppm (pele)

Fonte: Toxicological Review of Phenol, U.S. Environmental Protection Agency  
Washington D.C., 2002 = U.S.E.P.A., 2002<sup>15</sup>.

O fenol é uma substância orgânica que existe naturalmente em alguns alimentos, em resíduos animais e humanos e também é produzido no intestino

a partir do metabolismo de aminoácidos aromáticos. Pode ser obtido naturalmente a partir do alcatrão da hulha e industrialmente é produzido a partir do cumeno (isopropilbenzeno). Trata-se de um insumo químico utilizado majoritariamente como intermediário na produção de outros compostos, entrando na cadeia produtiva de diversos setores, como: na produção de resinas fenólicas (poliamida ou “nylon”, bisfenol, detergentes industriais, aditivos para óleos lubrificantes, defensivos agrícolas, taninos sintéticos, corantes) e desinfetantes (possui efeito tóxico a bactérias e fungos). Por apresentar efeitos anestésicos, o fenol é utilizado em medicamentos, como pastilhas expectorantes, antisépticos, sendo utilizado também na produção de ácido salicílico<sup>16</sup>.

O fenol apresenta odor doce e característico, detectável a partir de 40 ppb no ar e na faixa de 1 a 8 ppm na água<sup>15</sup>. Trata-se de um composto tóxico (por ingestão, inalação e em contato com a pele), nocivo, corrosivo e sua presença no ambiente pode causar efeitos adversos ao homem e ao meio ambiente<sup>17</sup>. Mesmo em concentrações na faixa de 1 a 10 ppm provoca sabor desagradável na água e sua concentração não deve exceder 1 a 2 ppm em plantas de tratamento biológico<sup>15</sup>.

Quando absorvido pelo corpo, são os pulmões, rins e fígado, os órgãos onde geralmente o fenol mais se concentra. Entretanto, não se acumula significativamente no corpo e sua eliminação é rápida. Há indícios de mutação genética e aumento de leucemia em ratos por exposição dérmica, mas testes carcinogênicos de exposição oral apresentaram resultados negativos. Não existem estudos suficientes para afirmar o potencial carcinogênico do fenol em humanos e atualmente não é classificado como tal<sup>15</sup>. Seu padrão de lançamento é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, estabelecido pela Resolução 397/2008 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente)<sup>18</sup>.

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os POA baseiam-se na formação de agentes oxidantes com elevado potencial de oxidação, como os radicais hidroperoxila ( $\text{HO}_2$ ), superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), sendo este último o radical mais importante para o processo de oxidação. O potencial oxidativo do radical hidroxila em comparação com outros oxidantes é mostrado na Tabela 2.3:

**Tabela 2.3:** Potencial de oxidação em água de alguns compostos

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
$\text{F}_2$	3,03
<b><math>\bullet\text{OH}</math></b>	<b>2,80</b>
$\text{O}({}^1\text{D})$	2,42
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2\bullet$	1,70
$\text{MnO}^{4-}$	1,67
$\text{ClO}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

Fonte: <http://www.naturaltec.com.br/Tratamento-Agua-Oxidacao-Avancada.html><sup>19</sup>

Nota-se que o radical hidroxila tem potencial de oxidação inferior apenas ao flúor, sendo praticamente o dobro do potencial do cloro. Trata-se de um radical não seletivo e extremamente reativo.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em dois seguimentos: fotoquímicos e não-fotoquímicos<sup>20</sup>:

- Fotoquímicos
  - Homogêneos: utilização de fonte luminosa e aditivos em solução homogênea para a geração de radicais, como fotólise da água por radiação ultravioleta (UV), ultravioleta de vácuo (UVV), UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ );

- Heterogêneos: utilização de fonte luminosa e um semicondutor catalítico, como UV/TiO<sub>2</sub>, UV/IrO<sub>2</sub>;
- Não-fotoquímicos: O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonização em meio básico (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>), Fenton, eletroquímico, ultra-som, radiólise (raios gama) e feixe de elétrons.

Dentre algumas vantagens dos processos oxidativos avançados em relação aos tratamentos convencionais, pode-se citar:

- Capacidade de degradar compostos tóxicos e/ou recalcitrantes, geralmente inviáveis ou ineficientes ao tratamento convencional;
- O contaminante não é transferido de fase (como ocorre, por exemplo, em adsorção ou tratamentos biológicos), mas geralmente é totalmente mineralizado;
- Não há formação do lodo;
- Podem tratar contaminantes com baixas concentrações;
- São úteis para tratamentos de compostos refratários, degradando-os completamente ou tornando-os passíveis à degradação por processos biológicos.

Como parâmetro principal para que ocorra a oxidação da matéria orgânica e inorgânica por processos oxidativos avançados, a formação de radicais hidroxilas se torna intimamente responsável. Para tanto, estes radicais podem ser gerados a partir de formas diferentes de processos, o que diversifica o número de processos diferentes nesta área.

### **2.3 Mecanismos de Degradação do Fenol**

O fenol, por ser formado de uma estrutura aromática simples, vem sendo muito utilizado como modelo de degradação de compostos orgânicos, em estudos de degradação eletroquímica, fotocatalítica e fotoeletroquímica<sup>21-33</sup>.

A análise dos dados disponíveis sobre o mecanismo de oxidação de fenol por processos químicos, POAs eletroquímicos em eletrodos não ativos e POAs eletroquímicos em eletrodos ativos leva à constatação de que a reação pode ocorrer tanto na fase homogênea, quanto na heterogênea, apesar de ainda existirem na literatura poucos conceitos mecanísticos sobre a oxidação catalítica de compostos fenólicos em solução aquosa.

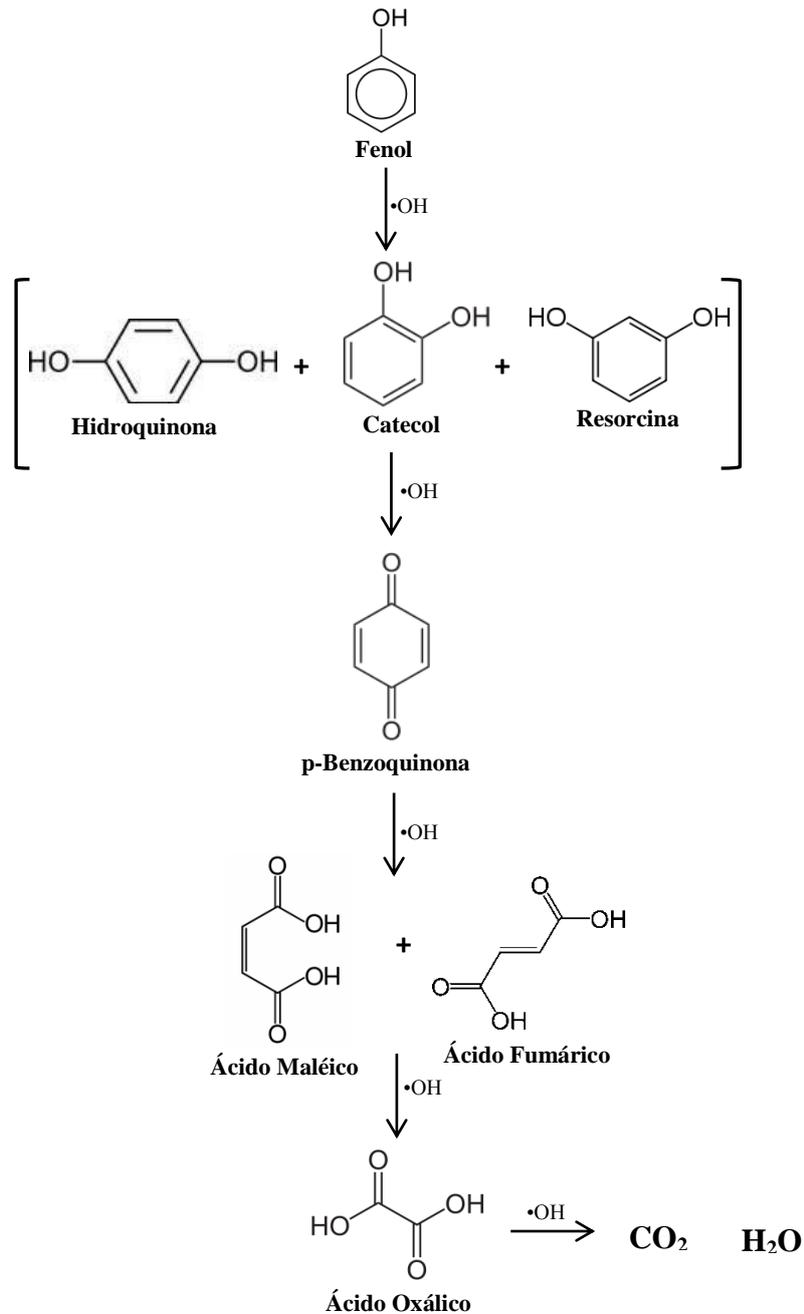
O mecanismo proposto para a oxidação catalítica de compostos fenólicos em solução aquosa, usando óxido de cobre como catalisador, ocorre através do mecanismo de radicais livres, em concordância com os resultados obtidos na oxidação de compostos puros. A reação envolve uma etapa de iniciação sobre a superfície do catalisador, seguida de propagação homogênea ou heterogênea<sup>34</sup>.

Em 1992, Pintar complementou esse estudo quando identificou as etapas de reação que levam à formação de polímeros<sup>35</sup>. Estes compostos são formados pelas duas reações que ocorrem em fase líquida: etapa inicial de polimerização do aldeído a fenol e a polimerização da molécula de aldeído. Adicionalmente, concluiu que a oxidação catalítica de fenol em solução aquosa é um caso de combinação de um mecanismo redox e de radical livre heterogêneo. O catalisador está associado à função de ativador de ambos os reagentes, fenol e oxigênio. Acredita-se que o fenol é adsorvido exclusivamente na superfície de um sítio ativo metálico e é transformado em radicais fenoxila, através de uma reação redox<sup>35</sup>.

O mecanismo proposto por Santos e colaboradores em 2002 para a mesma reação considera a hidroxilação de fenol a hidroquinona e catecol, com uma oxidação posterior de diidroxilbenzenos a benzoquinonas<sup>36</sup>. Os intermediários os ácidos maléico, oxálico, fórmico e acético. Este modelo foi validado pelos mesmos autores em 2005 e a espécie cobre/oxalato iônico foi introduzida como intermediário da reação<sup>37</sup>. A Figura 2.2 apresenta as rotas de reação de oxidação proposta por Santos e colaboradores.

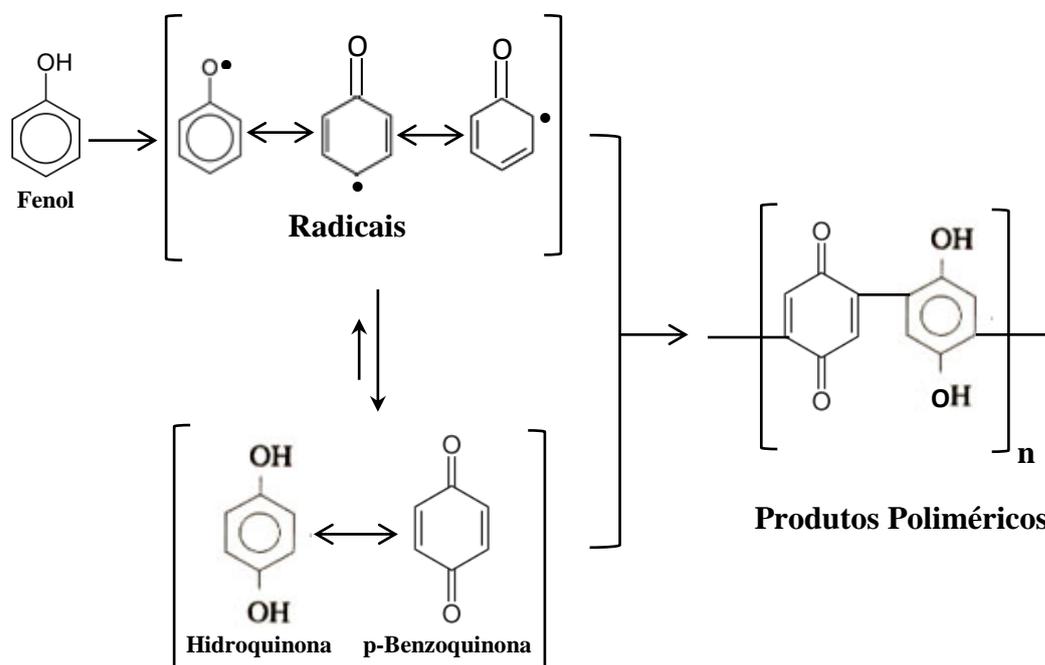


catecol e resorcina e este são degradados a p-benzoquinona. Em seguida, a p-benzoquinona é degradada a diversos ácidos carboxílicos tais como ácido maleico, ácido fumárico e ácido oxálico. Finalmente o ácido oxálico é oxidado a dióxido de carbono e água<sup>40</sup>. A Figura 2.3 apresenta as rotas de reação de oxidação proposta para a degradação do fenol em meio aquoso, utilizando o eletrodo de PbO<sub>2</sub>.



**Figura 2.3** - Mecanismo de degradação do fenol proposto para o eletrodo de PbO<sub>2</sub><sup>40</sup>.

Em eletrodos ativos como Ti/RuO<sub>2</sub> e Pt a forte interação dos radicais hidroxilas com a superfície do anodo parece afetar a cinética de várias etapas da oxidação, em POAs eletroquímicos<sup>41</sup>. Com base nos trabalhos de Xiao e colaboradores, 2005, uma via de degradação mais importante foi proposta (Figura 2.4), argumentando-se que, sob a condição de oxidação eletroquímica a quebra do anel aromático do fenol torna-se mais difícil e conseqüentemente ocorre acumulação de intermediários aromáticos, como hidroquinona e p-benzoquinona conduzindo à formação de produtos poliméricos mais estáveis.



**Figura 2.4** – Via de degradação mais importante para o fenol<sup>41</sup>.

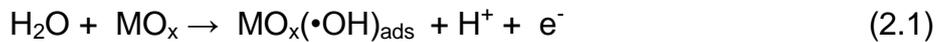
## 2.4 Processo Eletroquímico

O processo eletroquímico para tratamento de efluentes, ao contrário de outros processos químicos de oxidação, necessita apenas de energia elétrica para degradar os compostos orgânicos. Apenas a adição de sal é necessária, caso a condutividade do efluente não esteja adequada para o processo.

A degradação dos compostos via processo eletroquímico pode ocorrer de duas maneiras<sup>42-44</sup>:

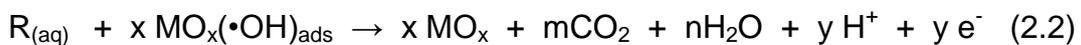
- Eletrólise direta: transferência direta de elétrons na superfície do eletrodo. A cinética neste caso é lenta e a descontaminação não é favorável;
- Eletrólise indireta: a degradação ocorre pelo envolvimento de espécies geradas eletroquimicamente, como os radicais hidroxila, formados a partir da descarga da água.

O mecanismo mais aceito de degradação eletroquímica indireta é através da oxidação dos compostos orgânicos por radicais hidroxila. A formação dos radicais ocorre devido à descarga da água nos sítios ativos do anodo de óxido metálico ( $MO_x$ ) (Equação 2.1)<sup>45</sup>.



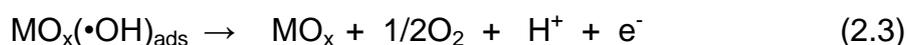
O material do eletrodo é uma característica importante para a oxidação eletroquímica, pois o mecanismo de reação entre os compostos a serem degradados e a superfície do eletrodo, assim como os produtos da reação, dependem do material do eletrodo<sup>42</sup>.

O radical hidroxila pode ser adsorvido quimicamente ou fisicamente na superfície do anodo, dependendo da composição do eletrodo. Quando o radical é adsorvido fisicamente, o anodo é chamado de “não ativo”, pois a reação do composto orgânico é diretamente com o radical adsorvido, propiciando a completa oxidação dos poluentes (Equação 2.2)<sup>46</sup>.



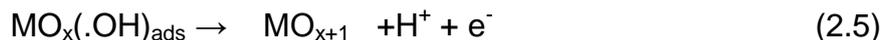
sendo x e y os coeficientes estequiométricos

Reações de evolução do oxigênio e formação de peróxido de hidrogênio (Equações 1.3 e 1.4) ocorrem paralelamente à reação de mineralização.



Quando o radical hidroxila interage com o oxigênio presente na estrutura do óxido do anodo, este é denominado “ativo”, pois participa da reação.

O radical hidroxila adsorvido quimicamente no anodo promove a formação de superóxidos ( $\text{MO}_{x+1}$ ), (Equação 2.5), que posteriormente reagem com os compostos orgânicos (R), oxidando-os, conforme a Equação 2.6.



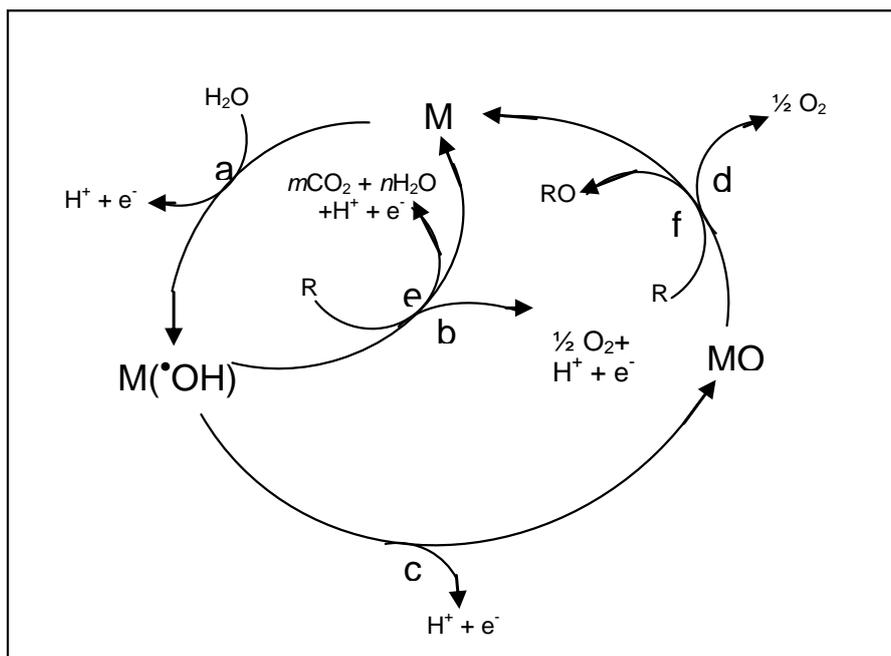
Entretanto, a reação de degradação do composto orgânico compete com a reação de evolução do oxigênio (Equação 2.7).



Dentre alguns eletrodos muito utilizados, pode-se citar como exemplo: Pt,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  como anodos ativos e  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e DMDB como não-ativos.

A reação de oxidação que ocorre quando os anodos são ativos (oxidação parcial) (Equação 2.6) é mais seletiva que a reação com os anodos não ativos (mineralização) (Equação 2.2), embora a oxidação completa do composto orgânico também possa ocorrer quando o anodo é ativo, sendo mais favorável em superfícies com alto sobrepotencial do oxigênio, que contêm  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{SbO}_5$ <sup>47</sup>.

Na Figura 2.5 é mostrado um esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na superfície do anodo, que é regenerado continuamente.



**Figura 2.5:** Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos de óxidos metálicos ( $MO_x$ ): a – descarga da água; b – formação do óxido superior; c – oxidação parcial dos orgânicos; d e e – evolução do oxigênio; f – oxidação completa dos orgânicos<sup>48</sup>.

A descarga da água permite a formação dos radicais hidroxila na superfície do óxido metálico [ $MO_x(\bullet OH)$  - etapa “a”]. Como descrito anteriormente, quando os radicais hidroxila interagem com o oxigênio da superfície do anodo (ativo), há formação do óxido superior  $MO_{x+1}$  (etapa “b”), que favorece a oxidação gradativa dos compostos orgânicos (etapa “c”). Caso contrário, quando os radicais ficam adsorvidos fisicamente à superfície do anodo, predomina-se a oxidação completa dos compostos (etapa “f”). Em ambas as situações a reação de evolução do oxigênio compete com a degradação dos compostos orgânicos (etapas “d” e “e”).

A interação entre o radical hidroxila e a superfície do eletrodo tem influência na competição entre as reações de degradação do composto e de evolução do oxigênio (Equações 2.6 e 2.7). Quanto mais fraca a interação, menor é a atividade eletroquímica para a evolução do oxigênio e a reação de oxidação dos compostos orgânicos é favorecida<sup>49</sup>. Na Tabela 2.4 é mostrado o poder de oxidação para diferentes eletrodos e dentre os materiais apresentados, o

DMDB é o que mais inibe a reação de evolução do oxigênio e propicia a reação de oxidação dos compostos orgânicos.

**Tabela 2.4** - Poder de oxidação de materiais usados como anodo

ELETRODO	Potencial de oxidação	Sobrepotencial de evolução de O <sub>2</sub>	Entalpia de adsorção de M•OH	Poder de oxidação do anodo
RuO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub> (DSA-Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7V	0,18V	Adsorção Química	
IrO <sub>2</sub> – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DAS-O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8V	0,25V		
Ti/Pt	1,7 – 1,9V	0,3V		
Ti/PtO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0V	0,5V		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 - 2,2V	0,7V		
p-Si/BDD	2,2 – 2,6V	1,3V	Adsorção Física	

Fonte: Kapalka e colaboradores, 2008<sup>49</sup>.

De acordo com Comninellis<sup>21</sup>, que estudou a degradação de fenol em eletrodo de platina em meio ácido, os principais intermediários da oxidação do fenol são a hidroquinona e a benzoquinona, mas não são encontrados em meio básico por serem instáveis nesse pH. O pH também interfere na formação de um filme polimérico durante a oxidação do fenol, que pode passivar a superfície do anodo. A formação do filme polimérico é favorecida em pH superior a nove, densidade de corrente inferior a 30 mA.cm<sup>-2</sup>, temperatura maior que 50°C e altas concentrações de fenol. Neste mesmo estudo, a elevada degradação do COT (Carbono Orgânico Total) não foi atribuída à oxidação dos ácidos maléico,

oxálico e fumárico, pois o monitoramento da concentração destes ácidos mostrou uma lenta cinética de degradação (não foram mineralizados). Então os autores atribuíram a degradação tanto à oxidação via radical hidroxila como pela combustão direta (completa mineralização) do fenol e de seus intermediários aromáticos<sup>21</sup>.

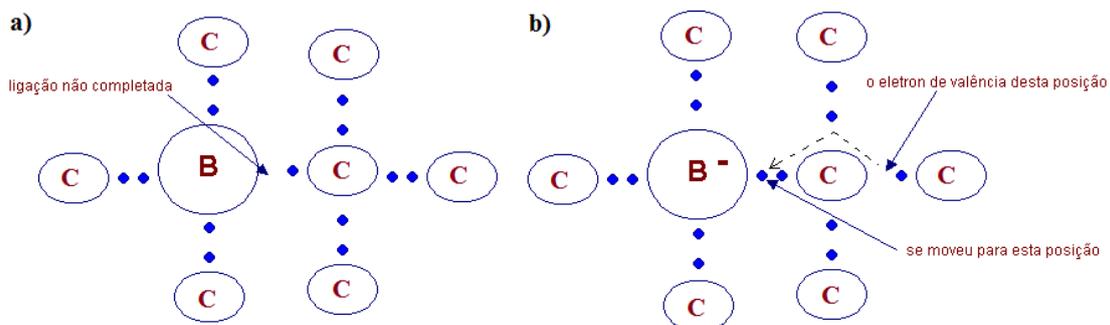
Iniesta e colaboradores, 2001, estudaram a oxidação eletroquímica de fenol em eletrodo de DMDB e utilizando um potencial superior ao necessário para a descarga da água, conseguiram evitar a formação do filme polimérico na superfície do anodo, devido às reações de oxidação no eletrodo por intermediários ativos, como os radicais hidroxila. Além de seu elevado poder de oxidação, a superfície do DMDB é estável em uma ampla faixa de potencial<sup>24</sup>.

Wu e Zhou, 2001, estudaram a degradação de fenol em eletrodo  $\text{PbO}_2$  e catodo de Ni-Cr-Ti e avaliaram as condições de pH inicial, temperatura e densidade de corrente. O aumento da temperatura e da densidade de corrente favoreceu a degradação de fenol e o pH ótimo encontrado foi 4. O aumento da densidade de corrente de 10,7 a 27,5  $\text{mA cm}^{-2}$  favoreceu a oxidação direta de fenol em seus intermediários alifáticos. A menor concentração inicial de fenol utilizada ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), também promoveu menor formação das quinonas como intermediários<sup>21</sup>.

Cominellis, 1993, estudou a degradação de fenol em eletrodo de  $\text{SnO}_2$  dopado com antimônio. Foi realizada uma comparação entre os eletrodos de  $\text{SnO}_2$  e de platina. O eletrodo de  $\text{SnO}_2$  teve uma eficiência de degradação de COT muito mais significativa. Houve menor formação de intermediários aromáticos comparativamente ao eletrodo de platina. Os ácidos alifáticos também foram oxidados mais rapidamente com o  $\text{SnO}_2$ , ao contrário do eletrodo de Pt, em que a oxidação destes compostos foi muito lenta e não foram totalmente degradados<sup>22</sup>.

## 2.5 Filmes de diamante nanocristalinos e ultananocristalinos dopados com boro

O boro é um elemento trivalente (possui três elétrons na última camada para realizar ligações), que quando incorporado à rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, conforme mostra a Figura 2.6 (a). Os três elétrons de valência do boro serão compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não será completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna criando um íon de boro preso na estrutura cristalina Figura 2.6 (b). Essa lacuna se comportará como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se deslocar para ocupar aquela vaga. Nota-se que o elétron que se desloca para preencher a lacuna não está livre. Do ponto de vista elétrico, tudo se passa como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Dessa forma, inicialmente só teremos lacunas livres como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo p e a impureza de aceitadora.



**Figura 2.6** - (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono e (b) lacuna que é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina. Fonte: <[www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm](http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm)>.

A desordem causada na rede cristalina pelo dopante é o que provoca o efeito de condutividade. Com o aumento do número de defeitos, a desordem

introduzida também aumenta, havendo uma sobreposição das bandas de energia<sup>49</sup>. O diamante sem dopagem é um material isolante, pois o GAP (Diferença entre níveis de energia entre a banda de valência e banda de condução) de energia que separa a banda de valência da banda de condução é de aproximadamente 5,45 eV<sup>50</sup>. A dopagem com átomos de boro introduz um nível aceitador de elétrons no GAP de energia localizado a aproximadamente 0,35 eV acima da banda de valência<sup>51</sup>.

Gajewski e colaboradores<sup>52</sup>, mostraram que com o aumento da concentração de átomos de boro nos filmes de diamante nanocristalinos há uma mudança no mecanismo de transporte eletrônico. Para os filmes com baixa concentração de boro ( $<10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), o transporte de elétrons ocorre através das lacunas na banda de valência pela contribuição do boro substitucional ionizado. Em valores intermediários de dopagem (entre  $10^{19}$  e  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), o transporte eletrônico ocorrerá pelo vizinho mais próximo, com o elétron saltando entre as lacunas de sítios de boro ionizados, conhecido como *hopping transport*. Para elevados níveis de dopagem, acima do valor de  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , o regime de transporte eletrônico acontece de forma semelhante ao metálico. Neste trabalho também foi observado que uma mudança na concentração de boro em cinco ordens de magnitude causou uma mudança da condutividade de quase dez ordens de magnitude. A condutividade de um filme com baixa concentração de boro ( $9,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) passou de  $1,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para  $76 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  conforme a concentração de número de portadores de boro aumentou para  $3,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . O aumento do nível de dopagem resultou em um aumento na concentração de cargas nos filmes, porém a mobilidade eletrônica caiu com o aumento da concentração de boro, passando de 1,8 para  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valores estes muito próximos se forem consideradas as grandes variações dos níveis de dopagem. A mobilidade eletrônica está associada ao tempo de colisão entre os elétrons ao se moverem pelo material, sendo maior se o tempo de colisão for maior. A condutividade elétrica é uma consequência da mobilidade eletrônica, sendo assim, um grande número de cargas elétricas com um baixo valor de mobilidade ou uma pequena quantidade de cargas

elétricas com um alto valor de mobilidade, podem gerar um mesmo valor de condutividade<sup>50</sup>.

Barnard e colaboradores<sup>53</sup> buscaram identificar a presença do boro substitucional nos filmes de nanodiamante utilizando a simulação para densidade funcional *tight-binding model* e; analisando a configuração de energia potencial da superfície e a distribuição de carga do boro nestes filmes. Seus resultados mostraram que o boro é mais susceptível de ser posicionado na superfície de partículas isoladas e no contorno de grão<sup>54</sup>. May e colaboradores<sup>54</sup>, considerando como referência os trabalhos de Gajewski e Barnard<sup>53</sup>, analisaram a incorporação de boro em filmes de DMDB e DNDB (diamante nanocristalino dopado com boro), com o mesmo nível de dopagem, utilizando as técnicas de caracterização SIMS (do inglês, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) e espectroscopia de espalhamento Raman. Eles verificaram que a condutância é maior nos filmes de DMDB do que nos de grãos menores. Isto sugere que a eficiência de dopagem substitucional para os filmes de DMDB é maior do que para os filmes de DNDB, o que foi confirmado através da análise por espectroscopia Raman, e confirmar os valores medidos por SIMS, uma maior quantidade de boro sendo incorporada no interior do cristal nos DMDB. Enquanto que nos filmes de DNDB, a maioria do boro (cerca de 80%) foi incorporada em regiões que não podem ser detectadas pelo efeito Raman, tais como, interstícios atômicos, superfície dos grãos e no contorno de grão. Deste modo, eles propuseram que nos filmes de DNDB há a existência de diferentes mecanismos de condução e de transporte de elétrons além do boro substitucional, tais como, o atribuído ao boro presente na região superficial dos grãos e o nas ligações do tipo  $sp^2$  do contorno dos grãos. Apesar da complexidade dos mecanismos alternativos de condução presentes nos filmes de DNDB, estes podem ser obtidos com uma superfície homogênea e com um controle excelente de condutividade, o que torna este material um candidato ideal para o uso na eletrônica ou eletroquímica<sup>55</sup>.

## 2.6 Aplicações dos filmes DNDB/DUNDB na eletroquímica

Os eletrodos de DNDB/DUNDB podem ser utilizados em diferentes aplicações, devido às suas propriedades únicas, que em grande parte diferem dos eletrodos convencionais<sup>56,57</sup>. Nesladeck e colaboradores<sup>58</sup> mostraram que eletrodos altamente dopados com boro ( $3,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) podem apresentar uma supercondutividade e uma magnetoresistência positiva. Enquanto, Fisher e colaboradores<sup>59</sup>, compararam os filmes DNDB com dois eletrodos comerciais de DMDB e concluíram que os DNDB possuem desempenho similar aos eletrodos de DMDB, pois apresentam ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo e boa resposta eletroquímica para o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  e  $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ . Além disso, May e colaboradores<sup>54</sup> estudaram a relação existente entre a morfologia do filme, a condutividade e a dopagem com o boro, sugerindo que a fabricação de eletrodos com condutividade e rugosidade controlada podem torná-los excelentes candidatos para diferentes aplicações.

Com relação aos metais pesados, Tall e colaboradores<sup>60</sup> e Show e colaboradores<sup>61</sup>, utilizaram estes eletrodos para a detecção de traço de íons metálicos como: Cu (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II) por voltametria anódica. Ambos concluíram que para os metais estudados, os eletrodos de DNDB fornecem boa sensibilidade, baixos limites de detecção, precisão na resposta e excelente estabilidade, para várias amostras contaminadas, retiradas de: lagos, água de poço, água da torneira, tratamento de águas em lamas residuais e solo contaminado. Sonthalia e colaboradores<sup>62</sup> compararam os eletrodos DNDB com eletrodos de mercúrio na detecção e quantificação dos mesmos íons metálicos citados acima, e concluíram que os eletrodos de diamante possuem as mesmas propriedades dos eletrodos de mercúrio, porém possuem a vantagem de não serem tóxicos, de serem quimicamente inertes e não voláteis.

Eletrodos de DNDB/DUNDB também têm sido modificados superficialmente com a finalidade de absorver substâncias específicas<sup>63</sup>. Os agentes modificadores da superfície podem promover o reconhecimento seletivo, devido à transferência de carga, adsorção e troca iônica, ou interações

biológicas específicas. Yang e colaboradores<sup>64</sup> mostraram a possibilidade de utilizar uma superfície de reação eletroquímica para alcançar funcionalização biomolecular eletricamente manipulável de filmes de DNDB. Eles forneceram um caminho para matrizes de fabricação de elementos distintos de reconhecimento biomolecular em superfícies de diamante, sem o uso da microfluídica ou métodos de identificação. A funcionalização eletricamente manipulável começou com filmes de DNDB, seguido de funcionalização do diamante com grupos nitro<sup>64</sup>. A chave para alcançar a funcionalização biomolecular eletricamente endereçável está na capacidade de reduzir seletivamente grupos nitro em eletrodos específicos para aminas primárias, seguido por reação com ligações bifuncionais que seletivamente reagem com as aminas e possam covalentemente ligá-las ao DNA ou a outras biomoléculas de interesse<sup>65-67</sup>.

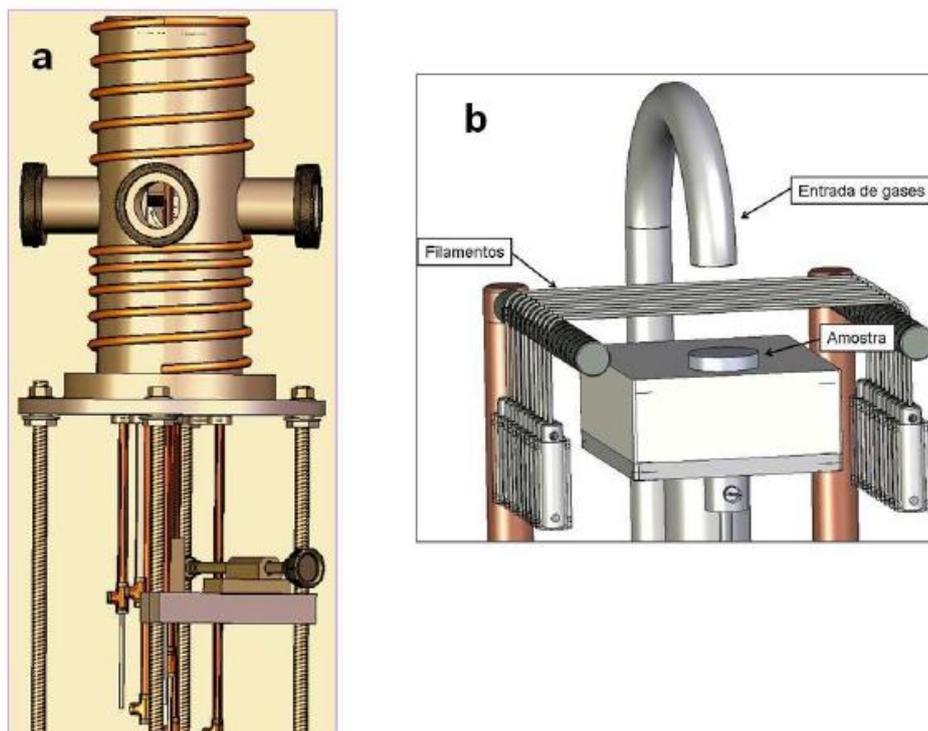
Alguns trabalhos já têm sido apresentados sobre o uso de filmes de DNDB na determinação de metais pesados<sup>68</sup>. Entretanto, a determinação ainda é um grande desafio para a química analítica. Considerando que a atividade humana, principalmente durante os últimos dois séculos, lançou muitos metais tóxicos no meio ambiente, este impacto sobre a saúde dos seres humanos, animais e plantas tornou-se evidente e preocupante. Técnicas espectroscópicas e eletroanalíticas têm sido amplamente utilizadas, mas a principal diferença entre elas está relacionada ao custo instrumental<sup>68</sup>. As técnicas espectroscópicas são caras e as aparelhagens são difíceis de manusear e transportar, mas são as mais utilizadas na determinação de baixos níveis de metais pesados em produtos farmacêuticos, alimentos diversos, vinhos e água salgada altamente concentrada<sup>68</sup>. Já as técnicas eletroanalíticas são simples de usar *in situ*, e a aparelhagem é de fácil manuseio para medições em rios ou lagos. Além disso, elas podem competir com os métodos espectrais na determinação de metais pesados como: cobre, cádmio, chumbo e zinco, pois esses metais são conhecidos como reversíveis (rápida troca de elétrons) e seus sinais são amplos, mesmo em baixas concentrações<sup>68</sup>.

No campo dos compostos orgânicos, diversos estudos têm sido feitos usando os eletrodos de DNDB na investigação de compostos aromáticos fenólicos. Esta classe de substâncias têm alta toxicidade e baixa solubilidade em água, sendo liberados normalmente em águas residuárias, provenientes de um número considerável de indústrias<sup>69</sup>. A facilidade de oxidação eletroquímica do fenol com diferentes eletrodos habilita o uso de métodos eletroquímicos para a determinação deste composto. No entanto, a sensível e estável detecção eletroquímica de fenóis é geralmente impossível com a maioria dos materiais utilizados para a fabricação de eletrodos, devido à adsorção irreversível de intermediários reativos que formam um filme passivo na superfície do eletrodo<sup>70</sup>. Entretanto, o trabalho de Azevedo e colaboradores<sup>71</sup> realizado com eletrodos de DNDB, obtidos no LABEMAC/LAS/INPE, analisou a detecção de diferentes compostos fenólicos. O potencial de pico de oxidação a 1,16V, 1,22V e 1,52V x Ag/AgCl que correspondem ao 4-clorofenol, fenol e 4-nitrofenol, respectivamente, foram identificados por Voltametria Cíclica. Com o eletrodo apresentando um perfil bem definido para cada composto fenólico, e com a eficiência do eletrodo sendo mantida mesmo depois de várias medições. O limite de detecção (LD) de fenol no DNDB foi investigado por voltametria de onda quadrada (VOQ)<sup>71,72</sup>. Sendo que para validar esta metodologia, uma solução padrão de fenol de concentração 8,0 mg L<sup>-1</sup>, foi quantificada utilizando o eletrodo de DNDB/VOQ e a cromatografia de íons, cujos valores obtidos foram 8,2 ± 0,2 mg L<sup>-1</sup> e 7,9 ± 0,1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados mostraram a confiabilidade dos eletrodos de DNDB na quantificação do fenol<sup>71</sup>.

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Eletrodos DUNDB

Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Si tipo p nas dimensões 10 mm x 10 mm e 25 mm x 25 mm. Os filmes foram crescidos em um reator de filamento quente (HFCVD), ilustrado na Figura 3.1. Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa constituída de  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  com fluxo de 1/18/80 sccm (*standard cubic centimeter per minute*). O dopante boro foi obtido pela passagem do gás hidrogênio num borbulhador contendo oxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) dissolvido em metanol nas concentrações de 2000 (0,3435g de  $\text{B}_2\text{O}_3$  em 200 mL de Metanol) e 20000 (3,4348g de  $\text{B}_2\text{O}_3$  em 200 mL de Metanol) ppm B/C em metanol. A temperatura e pressão no reator foram mantidas em 900K e 6,7 kPa. A distância entre o filamento e o substrato foi de 5 mm, e o tempo de deposição foi de 6 e 16h.



**Figura 3.1** – (a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte interna (b).  
Fonte – Campos<sup>73</sup>.

Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a pressão do hidrogênio, o fluxo de hidrogênio e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois ela está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo de arraste da solução de óxido de boro para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 30 sccm, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 100 kPa e a temperatura em 30°C.

Quando o  $B_2O_3$  é dissolvido em  $CH_3OH$ , trimetilborato  $(CH_3O)_3B$  é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante.

Neste trabalho foram obtidos eletrodos altamente dopados com características de semicondutor a semimetálico com densidade de portadores da ordem de  $10^{20}$  a  $10^{21}$  átomos de boro  $cm^{-3}$ , avaliados através do gráfico de Mott Schottky Plot, conforme será descrito no Capítulo 5.2.

### 3.2 Preparo do substrato de Silício

Os substratos utilizados foram placas de silício polido tipo p, com resistividade de 1-20  $\Omega$  cm cortadas em quadrados de 25 mm x 25 mm. As amostras foram submetidas a uma primeira limpeza com acetona por 30 min em ultrassom e logo após foram limpas com solução "BOE" (*Buffered Oxide Etchants* - Fluoreto de amônio)<sup>91</sup> por um período de 120s. Esta solução é constituída de uma mistura de ácido fluorídrico a 40% em água. Nesta limpeza ocorre a remoção de óxidos e outras impurezas provenientes do processo de fabricação, manuseio, e outros, que podem prejudicar a aderência do filme de diamante ao substrato.

Em seguida estes substratos foram funcionalizados com um polímero catiônico PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*) solúvel em água<sup>92</sup> para

aumentar a densidade de nucleação. O PDDA foi dissolvido em água deionizada na proporção de 10% em volume. O substrato foi imerso nesta solução polimérica por 30 min e após esse período foi submetido a secagem com fluxo de gás nitrogênio.

O substrato previamente funcionalizado com PDDA, foi imerso por 10 min em uma solução coloidal de pó de diamante 4 nm disperso em solução de KCl 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (Cloreto de Potássio). A solução coloidal foi preparada com 0,5g de partículas de diamante 4 nm oxidadas por 1h em mufla a 450°C, suspensa em 200 mL de água deionizada, dispersa com o auxílio de uma ponta de ultra-som de alta energia com potencia de 750W (Sonics VCX 750) por 30 min, centrifugada com descarte do precipitado, o sobrenadante foi completado novamente para 200 mL com adição de KCL para concentração final de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, a solução foi novamente submetida ao ultra-som de alta energia por 30 min e o volume final foi novamente corrigido para 200 mL com adição de água deionizada. Após este preparo a solução se tornou coloidal e foi utilizada para a semeadura (*seeding*), por imersão do substrato durante 10 min, lavagem com água deionizada e secagem com fluxo de nitrogênio<sup>93</sup>.

### 3.3 Estudo de diferentes tipos de semeadura

Nesta etapa do trabalho foi realizado o experimento com diferentes tipos de tratamento de limpeza e diferentes sementeiras. Como substrato foi utilizado o silício tipo p com área de 25 mm x 25 mm e os seguintes tipos de tratamento de limpeza e semeadura foram realizados:

- Limpeza com solução BOE (*Buffered Oxide Etchants*) – limpeza com acetona por 30 minutos em ultrassom e logo após foram imersos em solução BOE por um período de 120s;
- Limpeza com solução Piranha – O substrato foi imerso primeiramente em uma solução de HF (Ácido Fluorídrico) em H<sub>2</sub>O deionizada na concentração de 1:10 em volume por 30s. Este procedimento foi

repetido 5 vezes, até que o substrato não mais retivesse gotas da solução 1:10 em volume de HF em H<sub>2</sub>O deionizada. A seguir o substrato foi imerso em uma solução 1:2 em volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Peróxido de Hidrogênio) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado por 10 min, imerso em H<sub>2</sub>O deionizada por 2 min, imerso em solução 1:1 em volume de HF em H<sub>2</sub>O deionizada por 30s, imerso em H<sub>2</sub>O deionizada por 4 min e secos com fluxo de nitrogênio;

- Semeadura por riscamento (*scratching*) – o substrato previamente tratado para limpeza foi imerso em solução de diamante 0,25 µm em hexano e submetido a ultrassom por 1h;

- Semeadura (*seeding*) por espalhamento sem agitação – O substrato previamente tratado para limpeza foi funcionalizado com polímero catiônico PDDA e imerso em solução coloidal de diamante 4 nm em KCl 1,0 mmol L<sup>-1</sup> por 10 min, com o descritos no item 3.2 desta dissertação;

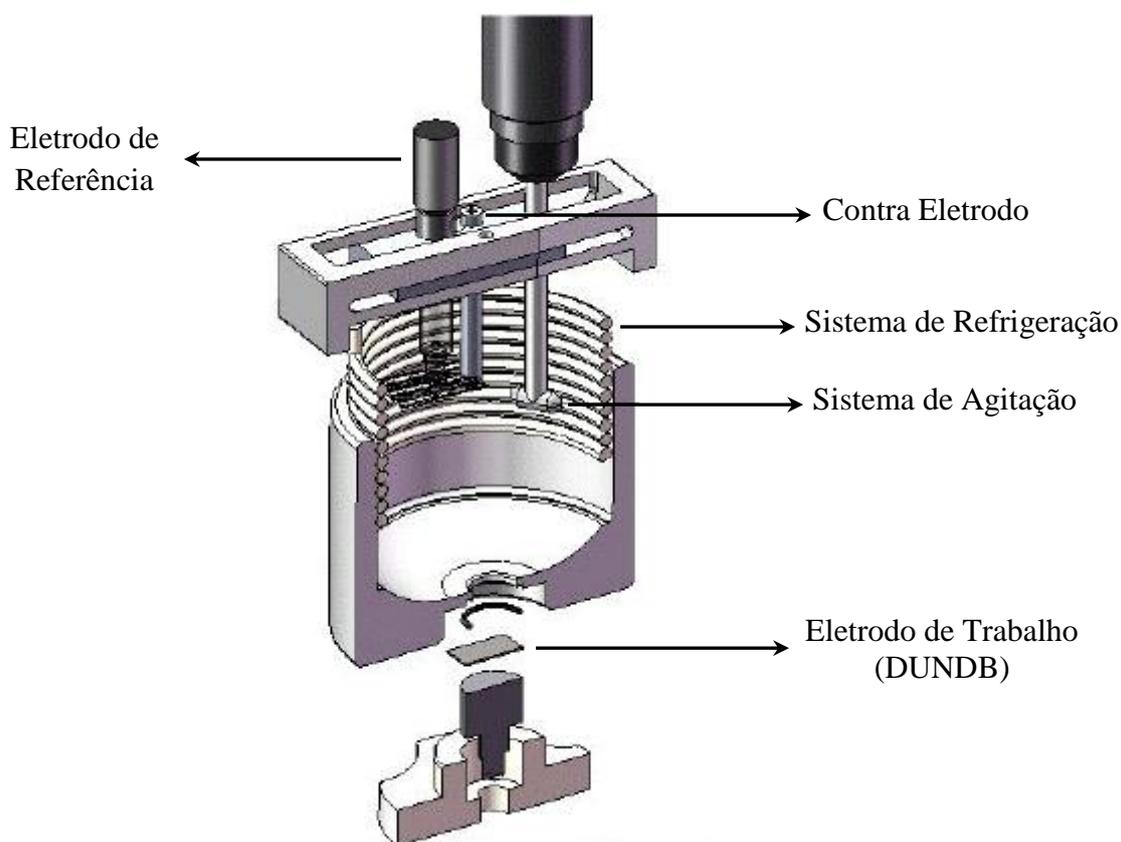
- Semeadura (*seeding*) por espalhamento sem agitação – O substrato previamente tratado para limpeza foi funcionalizado com polímero catiônico PDDA por 30 min, imerso em H<sub>2</sub>O deionizada, seco com fluxo de gás nitrogênio e imerso em solução de diamante 4 nm disperso em H<sub>2</sub>O deionizada com polímero PSS (*poly sodium styrenesulfonate*) por 30 min, imerso em H<sub>2</sub>O deionizada e seco com fluxo de gás nitrogênio. No preparo da dispersão de diamante 4 nm em PSS as nanopartículas de diamante foram utilizadas 10g de diamante 4 nm, 200 mL de H<sub>2</sub>O deionizada, 250g de esferas de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) com diâmetro médio de 0,5 mm e 20g de polímero aniônico PSS. Todos os ingredientes foram colocados em um recipiente de teflon e submetidos a uma ponta de ultra-som de alta energia com potencia de 750W (Sonics VCX 750) por 2h<sup>94</sup>.

Após os substratos terem sido preparados os filmes foram crescidos em reator CVD por 6h de deposição nas seguintes condições: 900K, 6,7 kPa, e uma mistura gasosa contendo CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar com fluxo de 1/18/80 sccm. O dopante

boro foi obtido pela passagem do gás hidrogênio num reservatório contendo  $B_2O_3$  dissolvido em metanol.

### 3.4 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em duas células eletroquímicas com formato cilíndrico de polipropileno com diâmetro interno de 10 cm e altura interna de 7,0 cm, que foi adaptada de uma célula eletroquímica utilizada para o estudo de eletrodos de difusão gasosa<sup>74</sup>, de capacidade volumétrica de 400 mL. A Figura 3.2 apresenta a forma esquemática, da célula eletroquímica utilizada nos tratamentos eletroquímicos.



**Figura 3.2 – Célula Eletroquímica.**

As células possuem um sistema de refrigeração Marconi MA-184, sendo possível controlar a temperatura durante os experimentos. O eletrodo DUNDB

foi utilizado como eletrodo de trabalho, com 25 mm x 25 mm de área e foi posicionado na base da célula com área de exposição de 0,39 cm<sup>2</sup> (geométrica) para os experimentos de caracterização eletroquímica e com área de exposição de 6,28 cm<sup>2</sup> (geométrica) para os experimentos de degradação eletroquímica do fenol. A utilização de células com áreas geométricas diferentes reside na obtenção de dados mais precisos, isto é, nos experimentos de degradação uma maior área resultará na obtenção de dados mais precisos durante a degradação, uma vez que a área eletroquímica do eletrodo será maior, permitindo um volume maior do eletrólito a ser estudado. Como contra eletrodo foi utilizado uma rede de platina e um eletrodo de Ag/AgCl (Metrohm) como eletrodo de referência. Um sistema de agitação da solução Fisatom Modelo 710 também foi utilizado garantindo homogeneidade da mesma durante todo o tempo das eletrólises de degradação do fenol. De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, no eletrodo de trabalho é onde ocorrem os processos em estudo, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência que é em relação a ele que se aplica o potencial do eletrodo de trabalho.

### **3.5 Soluções Eletroquímicas**

O eletrólito suporte usado em todas as medidas eletroquímicas foi o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. No estudo de reversibilidade do sistema redox e as medidas de cálculo de área ativa do eletrodo foram realizadas com 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. A degradação do fenol foi realizada utilizando uma solução de fenol 1mmol L<sup>-1</sup> (94 ppm). Para elaboração das curvas padrões de 1 a 10 ppm nas medidas de cromatografia de íons (CI) do fenol e de seus prováveis intermediários de degradação, segundo os mecanismo já descritos anteriormente, foram utilizadas diluições 1:10 em volume em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> das soluções de 1mmol L<sup>-1</sup> de: fenol, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona. Durante a degradação alíquotas também foram retiradas e diluídas na proporção 1:10 em

volume em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada.

### **3.6 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos filmes**

As técnicas de caracterização utilizadas têm como objetivo analisar a morfologia, a estrutura e as respostas eletroquímicas dos eletrodos.

Além das técnicas de caracterização este capítulo tratará dos métodos experimentais específicos para o crescimento dos filmes por HFCVD e preparo dos substratos (funcionalização e sementeira com nanopartículas de diamante).

#### **3.6.1 Análise Morfológica**

A morfologia dos filmes foi avaliada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura, de força atômica e perfilometria ótica. Essas são ferramentas essenciais para a análise da superfície, seção de corte transversal da amostra, espessura do filme, diferenciação de fases, trincas e interface, bem como na determinação da rugosidade dos filmes.

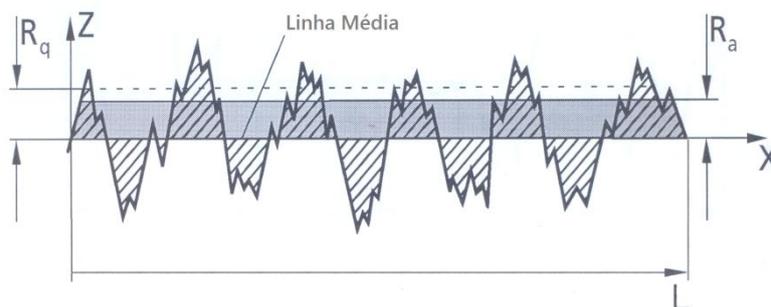
##### **3.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. Os microscópios utilizados são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. A imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV. As análises de MEV foram feitas com o microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310, localizado no LAS/INPE.

### 3.6.1.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Na Microscopia de Força Atômica, uma ponta presa a um cantilever varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido para um conjunto de fotodetectores. O sinal elétrico obtido é enviado para o computador mantendo constante a deflexão do cantilever (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente ou não contato). As correções na altura  $z$  são então gravadas juntamente com as respectivas posições  $x, y$  da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra. As imagens fornecem três rugosidades superficiais: a média quadrática dos valores ( $R_q$ ), a rugosidade absoluta ( $R_a$ ) e a rugosidade máxima ( $R_{max}$ ). Decidiu-se optar pelos valores da  $R_q$  por se tratar de uma média. As análises foram realizadas utilizando-se o microscópio da marca Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, localizado no LAS/INPE.

Os valores de rugosidade foram obtidos pela técnica de microscopia de força atômica MFA. Para se definir os valores de rugosidade  $R_a$  e  $R_q$  é necessário definir uma linha média conforme mostrado na Figura 3.3 (METROLOGIA-RUGOSIDADE. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/28309712/Metrologia-Rugosidade>)<sup>75</sup>.



**Figura 3.3** - Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades médias ( $R_a$ ) e média quadrática ( $R_q$ ). Fonte: METROLOGIA-RUGOSIDADE. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/28309712/Metrologia-Rugosidade><sup>75</sup>.

O valor de  $R_a$  é obtido levando-se em consideração que ao longo do comprimento  $L$  a soma das áreas cheias acima da horizontal precisa ser igual à soma das áreas vazias abaixo, conforme equação 3.1.

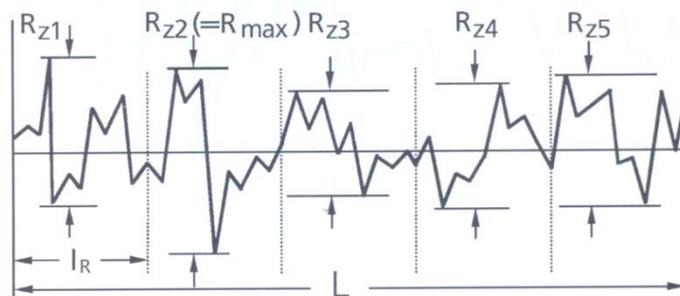
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

Definindo  $R_a$  como a média dos valores encontrados ao longo de  $L$ , obtém-se o valor de  $R_q$  que é a média quadrática dos valores, sendo este uma ótima aproximação do valor de rugosidade real para sistemas de medição ópticos como o do MFA.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (3.2)$$

O valor de  $R_z$  é a média de cinco valores da distância vertical de pico a vale na distância  $l_R$ , como mostrado na Figura 3.4, o maior valor de  $R_z$  obtido nas medições é o valor de rugosidade máxima  $R_{max}$ .

$$R_z = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5} \quad (3.3)$$



**Figura 3.4** - Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade  $R_{z1}$ ,  $R_{z2}$ ,  $R_{z3}$ ,  $R_{z4}$  e  $R_{z5}$  ao longo do comprimento  $L$ . Fonte: Adaptada de ref. : METROLOGIA-RUGOSIDADE. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/28309712/Metrologia-Rugosidade><sup>75</sup> :

### 3.6.1.3 Perfilometria ótica

A Perfilometria Ótica é baseada no princípio da interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência é combinada com a luz refletida da amostra para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Essa varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra.

A rugosidade aritmética média é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Essa grandeza pode corresponder à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média, tendo por comprimento o percurso de medição.

A técnica de Perfilometria ótica é também conhecida como “perfilometria digital” ou “perfilometria sem contato” (*non-contact profilometry*). Para essa técnica, uma fonte luminosa incide sobre a amostra. A luz refletida de um espelho de referência (feixe de referência), em combinação com a luz refletida da superfície da amostra (feixe de medição), produz franjas de interferência. Esses sinais de intensidade de interferência vindos da superfície da amostra são captados por uma câmera quadro a quadro. Os dados de intensidade a partir de um determinado pixel desses quadros formam um interferograma para os pontos da superfície com resolução vertical de 3 nm. Esta técnica é muito útil para análise de rugosidade, pois, mesmo tendo uma resolução vertical e horizontal menor que a MFA, é mais simples, fornecendo dados de rugosidade de áreas maiores (milimétricas), o que confere maior representatividade dos dados coletados na amostra. As análises de PO foram feitas com Perfilometro WYKO NT 1100, fabricado pela Veeco localizado laboratório de Tribolândia, pertencente ao LAS/INPE.

### 3.6.2 Análise Estrutural

Nesta análise, foram avaliados os espectros obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X. Na espectroscopia Raman, os espectros estendidos foram obtidos numa faixa de 300 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , onde é possível obter informações sobre o diamante, carbono amorfo e nível de dopagem dos filmes. A difração de raios-X foi utilizada para identificar os planos referentes ao diamante e o tamanho dos grãos.

#### 3.6.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Por ser uma técnica não destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até análises quantitativas, sendo estratégicas para várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho é utilizada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir às frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc. Para o diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da técnica para a grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar de esta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até 5  $\mu\text{m}$ , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto à interface formada com o substrato. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de  $\text{Ar}^+$  com potência de 6 mW e comprimento de onda  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ . O equipamento utilizado foi um Micro-Raman System 2000 da Renishaw, localizado no LAS/INPE.

### 3.6.2.2 Difractometria de raios-X

Com a difração de raios-X, é possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica ainda é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração. Para a realização dessas medidas foi utilizado um difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X' Pert MRD.

O trecho do difratograma de raios-X aqui estudado abrange o ângulo  $2\theta$  entre  $40^\circ$  e  $100^\circ$ , onde foi possível identificar os planos cristalinos (111), (220) e (311) do diamante. Estes planos são suficientes para fornecerem valiosas informações sobre os filmes. Com a difração de raios-X ainda é possível determinar o tamanho médio dos grãos. Nesta, as pequenas partículas ou cristalitos produzirão domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isso se traduz em um alargamento observável da linha de difração de raios-X. Considerando que este alargamento seja causado pelo tamanho limitado dos grãos, pode-se usar a fórmula de Scherrer<sup>77</sup> para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos (hkl). A equação 3.5 mostra a fórmula utilizada para estimar o tamanho médio dos grãos.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

Onde,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54Å) que depende do

equipamento utilizado e o valor de K que dependerá do material a ser analisado, que para o diamante o valor de K é 0,89. Em geral o cálculo do tamanho dos grãos pela largura a meia altura do pico de difração, superestima o valor real, pois existe uma distribuição de tamanhos, os grãos maiores darão uma forte contribuição na intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico.

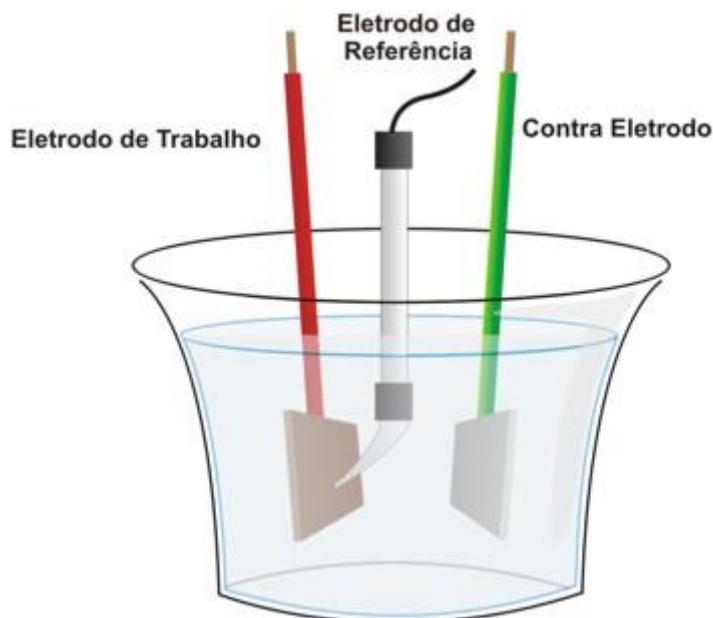
### **3.7 Técnicas Eletroquímicas**

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. Foram utilizadas técnicas de Voltametria Cíclica (VC), onde se estudou a janela de potencial e a reversibilidade de cada eletrodo e o método de Cronoamperometria para o estudo do cálculo de área ativa do eletrodo e os processos de degradação do fenol.

#### **3.7.1 Voltametria Cíclica**

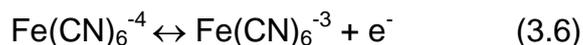
A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais utilizadas e versátil para se obter informações sobre reações eletroquímicas. A partir dos voltamogramas é possível adquirir informações sobre a janela de potencial de trabalho, a corrente de fundo e atividade eletroquímica do eletrodo. A capacidade desta técnica resulta na habilidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e os processos de adsorção. O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE) - Pt e Ag/AgCl, todos imersos em um único eletrólito, 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A Figura 3.5 mostra a célula eletroquímica com a disposição dos eletrodos. O eletrodo de referência deverá ter um potencial de contato desprezível

independentemente do meio no qual seja colocado de modo a permitir a medida do potencial de equilíbrio do eletrodo de trabalho (ET) em circuito aberto (PCA). As reações eletroquímicas que a serem estudadas ocorrem no eletrodo de trabalho.



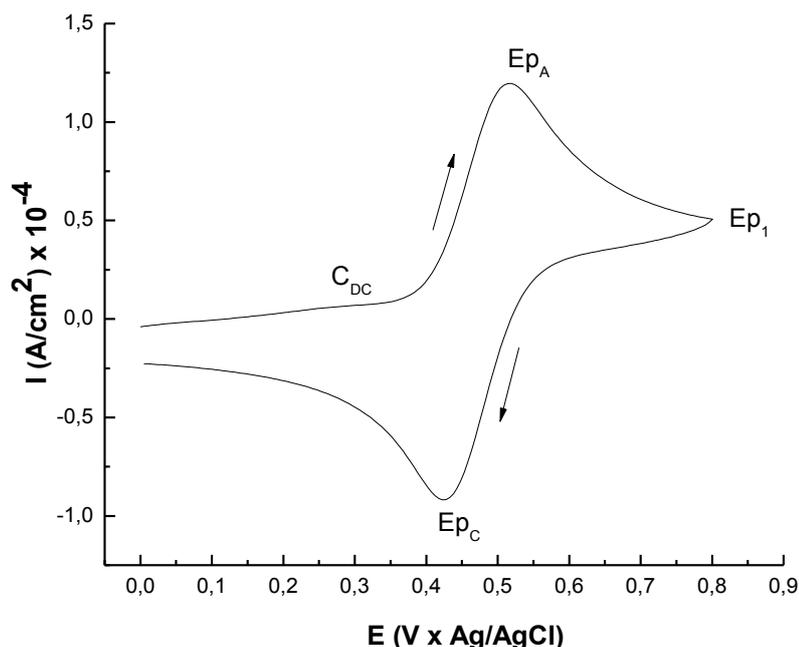
**Figura 3.5** – Célula eletroquímica de três eletrodos. Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Potenciostato3.jpg><sup>78</sup>.

Os filmes de diamante são comumente testados como eletrodos em uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio em  $\text{KCl } 1\text{mmol L}^{-1}$ <sup>79</sup>. Neste trabalho foi utilizado ácido sulfúrico [ $1\text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  em solução de  $0,5\text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ], devido ao estudo do comportamento dos eletrodos utilizados em diferentes  $\text{pH}$ <sup>10</sup>. O método da Voltametria Cíclica foi empregado nas análises eletroquímicas<sup>79</sup>. A reversibilidade, que é a capacidade de um eletrodo fazer com que na interface eletrodo/eletrólito ocorram os processos de redução e oxidação das espécies eletroativas (nesta análise o ferrocianeto) após a aplicação de um potencial. O par redox (redução e oxidação) do ferrocianeto costuma ser muito utilizado devido a sua sensibilidade ao carbono  $\text{sp}^2$  presente no contorno de grão<sup>79</sup>. Os picos anódicos e catódicos surgem de acordo com a seguinte reação (3.6):



A partir destes voltamogramas foi possível obter informações relevantes sobre alguns parâmetros eletroquímicos, entre eles, a separação entre o potencial de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) e as correntes de pico ( $I_{p_c}$  e  $I_{p_a}$ ) que caracterizam os eletrodos<sup>79</sup>.

Na Figura 3.6 é mostrada a curva de reversibilidade de uma amostra de filme DUNDB com 20000 ppm de dopagem, explicando os processos envolvidos na interface eletrodo/eletrólito. A curva se inicia pela aplicação do potencial positivo, indicado pela seta, o trecho do início da curva até  $C_{DC}$  surge devido ao carregamento da dupla camada (camada de Helmholtz) que se forma na interface eletrodo/eletrólito. Este carregamento é realizado pelos íons da solução que chegam à superfície, devido à diferença de potencial entre estes. O funcionamento é como o de um capacitor de placas paralelas onde as cargas se atraem. Após este estágio, começa o processo de oxidação da espécie eletroativa, neste caso o ferrocianeto, onde a corrente sobe rapidamente e o potencial de pico anódico ( $E_{p_A}$ ) é atingido. O processo de difusão determina o fornecimento contínuo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo, pois no meio da solução estas estão em maior concentração e migram para o eletrodo. Entretanto, em virtude da lentidão deste processo ocorre um progressivo empobrecimento dos íons na solução próximo a interface, havendo a queda da corrente até o potencial de inversão da varredura ( $E_{p_I}$ ). Assim, a redução da corrente neste trecho indica que o processo está sendo dominado por difusão. Após a inversão do sentido da varredura de potencial as espécies remanescentes da solução são também oxidadas e inicia-se a processo de redução. Este ocorre como no trecho descrito acima, mas com o sentido de varredura inverso indo pra valores mais negativos, agora com as espécies eletroativas sofrendo redução. O potencial de pico catódico é, então atingido, o processo de difusão se completa, as espécies remanescentes são reduzidas e encerra com o clique de potencial<sup>79</sup>.



**Figura 3.6** - Exemplo da curva do sistema redox em ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}]$  obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para um filme DUNDB deste trabalho (20000 ppm e 6h). A seta indica o sentido de varredura, e as marcações identificam os potenciais de pico anódico ( $E_{pA}$ ), de inversão ( $E_{pI}$ ) e catódico ( $E_{pC}$ ), além de identificar o trecho de carregamento da dupla camada ( $C_{DC}$ ).

Obtendo-se um gráfico da inclinação da reta da corrente de pico ( $I_p$ ) pela raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível calcular o valor da área eletroquímica, ou seja, a área onde ocorrem as reações de oxido-redução, a equação de Randles-Sevcik descrita abaixo fornece este cálculo<sup>80</sup>.

$$I_p = (2,69 \times 10^5 \text{ n}^{3/2} \text{ A D}_0^{1/2} \text{ C}_0) v^{1/2} \quad (3.7)$$

Onde,  $I_p$  é a corrente de pico,  $v$  é velocidade de varredura e o coeficiente da reta obtida pelo gráfico acima é o termo entre parênteses. Sendo  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação de oxido-redução, que para este experimento utilizando o ferrocianeto, é igual a 1,  $A$  é a área eletroquímica que se deseja obter,  $D_0$  é o coeficiente difusional da espécie química, solução de ferrocianeto, sendo constante e igual a  $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , e  $C_0$  é a concentração de ferrocianeto na solução que foi de  $10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ . A equação é aplicada apenas para processos reversíveis ou quase reversíveis e fornece os valores de área em centímetros quadrados.

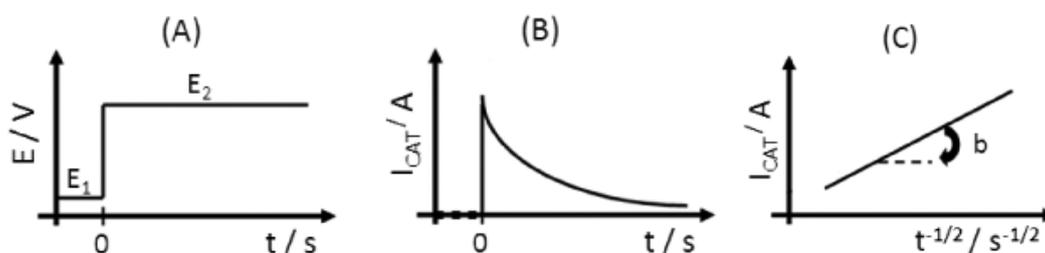
### 3.7.2 Cronoamperimetria

A cronoamperimetria é uma técnica que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho, como função do tempo, em um potencial constante. Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell (Equação 3.8)<sup>81</sup>.

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.8)$$

Onde:  $i(t)$  é a corrente a um tempo  $t$  (s),  $n$  é o número de elétrons ( $\text{eq. mol}^{-1}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $96,485 \text{ C eq}^{-1}$ ),  $A$  é a área geométrica do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$  é a concentração das espécies oxidadas ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $D$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). A transferência de massa para o eletrodo de trabalho ocorrerá por difusão, e a curva corrente x tempo resultante será uma curva de decaimento exponencial da corrente com o tempo.

Na cronoamperimetria do tipo potencial-step são aplicados apenas dois potenciais. O primeiro potencial ( $E_1$ ) é aplicado em uma região onde não ocorre reação com as espécies eletroativas, isto é, onde não ocorrem processos faradáicos e tem como função carregar a dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho. Já o segundo potencial ( $E_2$ ) é o potencial onde ocorre a redução (controlada por difusão) das espécies eletroativas (Figura 3.8)<sup>81</sup>.



**Figura 3.7** – (A) Aplicação do salto de *potencial – step* em um ensaio de cronoamperimetria; (B) comportamento da corrente com o tempo (cronoamperotograma); (C) da corrente com  $t^{-1/2}$  segundo a Equação de Cottrell<sup>81</sup>.

A Figura 3.7(B) apresenta o comportamento da corrente com o tempo na região de aplicação de cada potencial. Ressaltando-se que a partir da Equação de Cottrell<sup>83</sup>, existe uma correlação linear entre  $i$  e  $t^{-1/2}$ . A Figura 3.7(C) apresenta essa correlação, representada pelo coeficiente angular da reta (coeficiente angular de Cottrell,  $b$ ) que é diretamente proporcional à concentração das espécies oxidadas, pois os demais termos da Equação de Cottrell ( $n$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $D$  e  $\pi$ ) são constantes.

O tempo da aplicação dos potenciais é geralmente determinado pelo tipo de informação que o experimento nos deseja fornecer, normalmente são usados tempos curtos entre 1 ms e 10s. Desta maneira, é possível garantir que nenhuma mudança significativa (< 1%) ocorrerá na concentração inicial da espécie eletroativa no meio da solução<sup>81</sup>.

### **3.8 Técnicas utilizadas no desenvolvimento do estudo da degradação do fenol**

A eficiência do processo oxidativo na degradação do fenol foi avaliada utilizando-se as técnicas de Carbono Orgânico Total (COT) e através do Método de Cromatografia de Íons (CI).

#### **3.8.1 Carbono Orgânico Total – COT**

Para a determinação do Carbono Orgânico Total, utilizou-se um analisador da Shimadzu (TOC-VCPN), localizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do INPE. Essa análise é realizada da seguinte maneira: a amostra é injetada em uma câmara de reação a 680 °C, carregada com catalisador de oxidação. A amostra é vaporizada e o carbono (orgânico e inorgânico) é oxidado a CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> é transportado no fluxo de ar, e é medido em um analisador não dispersivo de infravermelho. Uma vez que o procedimento descrito acima determina carbono total (CT), deve-se também medir o carbono inorgânico (CI), e a partir da diferença do CT e do CI

obtemos o COT. O CI é medido injetando a amostra em uma câmara de reação diferente, que contém ácido fosfórico. Em condições ácidas todo o CI é convertido em CO<sub>2</sub>, onde é medido pelo analisador de infravermelho. Nestas condições, o carbono orgânico não é oxidado, de modo que apenas determina o CI<sup>82</sup>. A diminuição dos valores de COT é um indicativo da mineralização dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de degradação eletroquímica.

### **3.8.2 Cromatografia de Íons (CI)**

Quando o objetivo é determinar os compostos que estão sendo formados como sub produtos da reação de degradação eletroquímica, podem ser utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho (FT-IR)<sup>83</sup>, cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massa (HPLC-MS), cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD), cromatografia iônica (CI) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS)<sup>84</sup>.

De forma geral, a amostra é inserida no injetor e passa por uma coluna, onde os subprodutos se separam de acordo com a afinidade pela fase estacionária. Em seguida, eles são encaminhados ao detector, que pode ser de captura de elétrons (ECD), de fotoionização (FID) ou mesmo ao espectrofotômetro de massa. A intensidade da medida é proporcional à quantidade de compostos injetados. Neste trabalho foi utilizado o cromatografo de íons (CI), marca 850 Professional CI, da Metrohm, localizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC). A Tabela 3.1 mostra os parâmetros cromatográficos básicos utilizados nas medidas realizadas durante os experimentos de degradação<sup>85</sup>.

**Tabela 3.1** – Parâmetros cromatográficos para análise dos compostos fenólicos em meio aquoso.

Volume (ou loop) de injeção	10 $\mu$ L
Tempo de análise	10 min
Integração	Automática
Tipo de Coluna	C 18
Detector	791 VA detector e interface 771 CI
Composição do Eluente (fase móvel)	20 mmol L <sup>-1</sup> de KNO <sub>3</sub> ; 0,5 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30% do volume total de metanol; água deionizada
Fluxo	0,8 mL min <sup>-1</sup>
Pressão	15,6 Mpa (máxima)
Temperatura	25,5°C

Fonte – Azevedo, A. F. e colaboradores<sup>85</sup>.

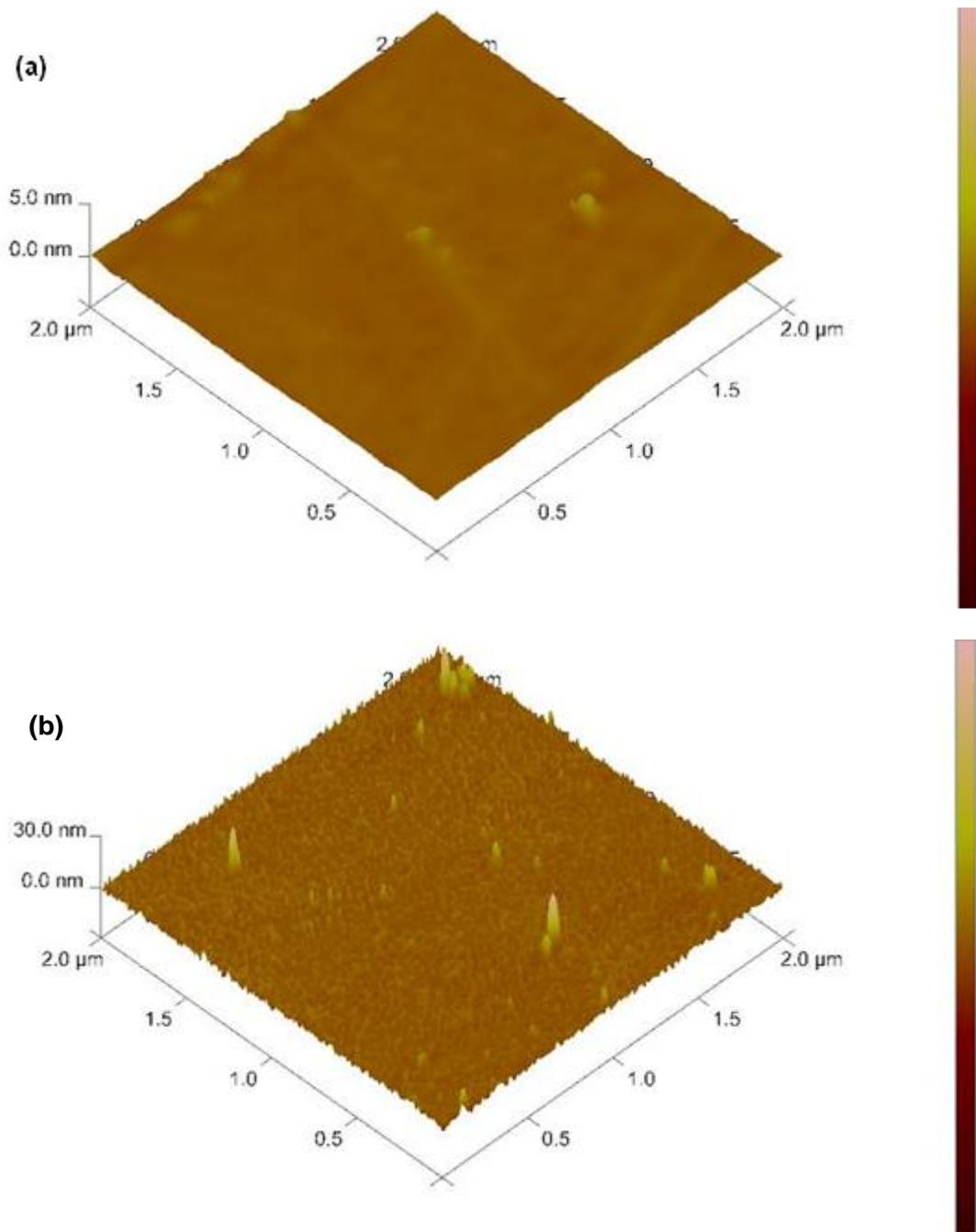
## 4. RESULTADOS

A primeira etapa deste trabalho foi avaliar a influência da preparação do substrato no crescimento e formação dos filmes de diamante. O crescimento dos filmes de diamante, em condição metaestável ocorre em duas etapas: nucleação e crescimentos dos cristais. Estudos têm demonstrado que o processo de nucleação é a etapa mais crítica<sup>86</sup> e essencial para otimizar as propriedades do diamante, porém sua compreensão ainda é muito limitada<sup>87</sup>. Por outro lado, o processo de nucleação está diretamente relacionado com o tratamento prévio aplicado à superfície do substrato considerado que, compreende na maioria dos casos: a limpeza da superfície e a sementeira. Uma das abordagens mais amplamente utilizadas é a limpeza do substrato com acetona e sementeira com partículas de diamante dispersas num solvente adequado acompanhada por agitação ultrassônica ( $10^9 \text{ cm}^{-2}$ )<sup>88-90</sup>, porém pesquisas tem demonstrado que o uso de nano partículas de diamante (ND) preparadas com o uso de um potente ultrassom sônico (750W), proporciona densidade de nucleação bem mais elevada em comparação com o tratamento de partículas de tamanho maior ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )<sup>90</sup>.

### 4.1 Influência do preparo do substrato na obtenção dos filmes de diamante

#### 4.1.1 Preparo do substrato de Silício

A Figura 4.1(a) mostra a imagem da superfície do substrato obtida por MFA após a limpeza com acetona e nesta imagem podemos concluir que o substrato de silício tipo p utilizado possui rugosidade média de 0,064 nm. A Figura 4.1(b) mostra a superfície do substrato de silício tipo p utilizado possui rugosidade média de 1,01 nm após a limpeza com solução BOE, ou seja, a rugosidade média aumentou aproximadamente 16 vezes.



**Figura 4.1** – Imagens MFA: (a) da superfície do substrato após limpeza com acetona e (b) da superfície do substrato após a limpeza com solução BOE por 120s.

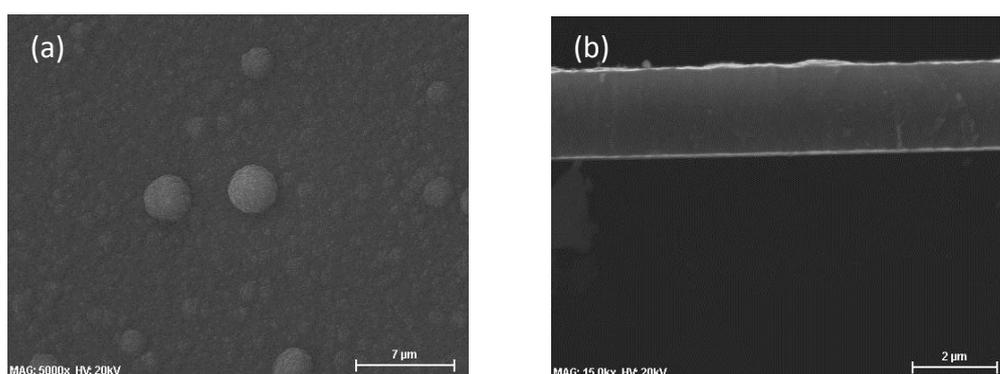
#### 4.1.2 Estudo de diferentes tipos de sementeira

A Tabela 4.1 mostra os experimentos propostos conforme o descrito nos itens 3.2 e 3.3 dos Procedimentos Experimentais.

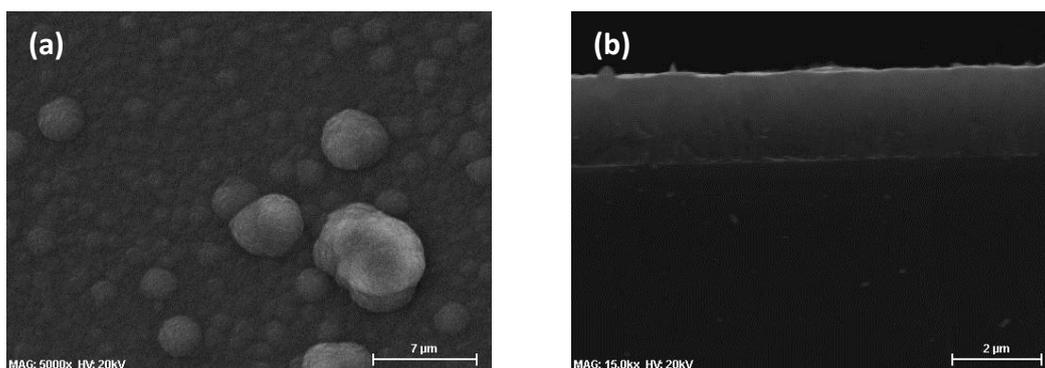
Tabela 4.1 – Experimentos

Substrato (silício)	Limpeza Piranha	Limpeza BOE	Hexano + 0,25 $\mu\text{m}$	Diamante 4 nm em KCl 1mmol L <sup>-1</sup>	Diamante 4 nm em PSS
1		X			X
2	X				X
3		X		X	
4	X			X	
5		X	X		
6	X		X		
7		X		PDDA	
8	X			PDDA	

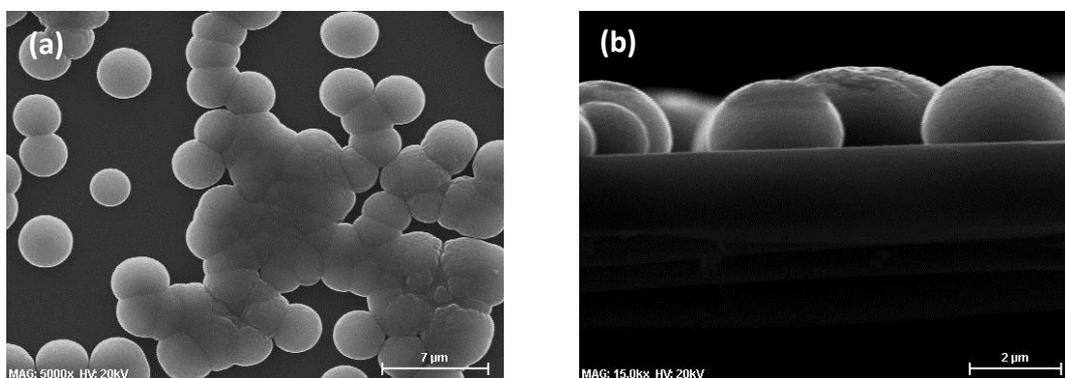
A morfologia e a espessura dos filmes foram avaliadas por MEV. As Figuras 4.2 a 4.9 mostram as imagens obtidas dos experimentos.



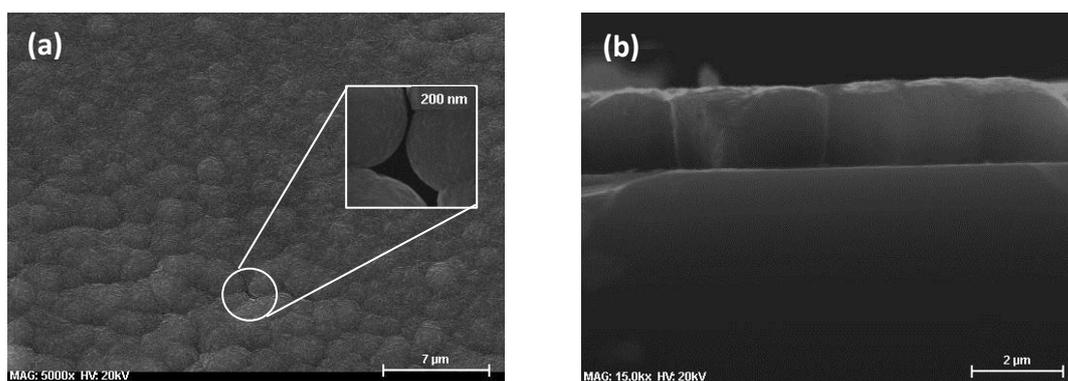
**Figuras 4.2** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 1.



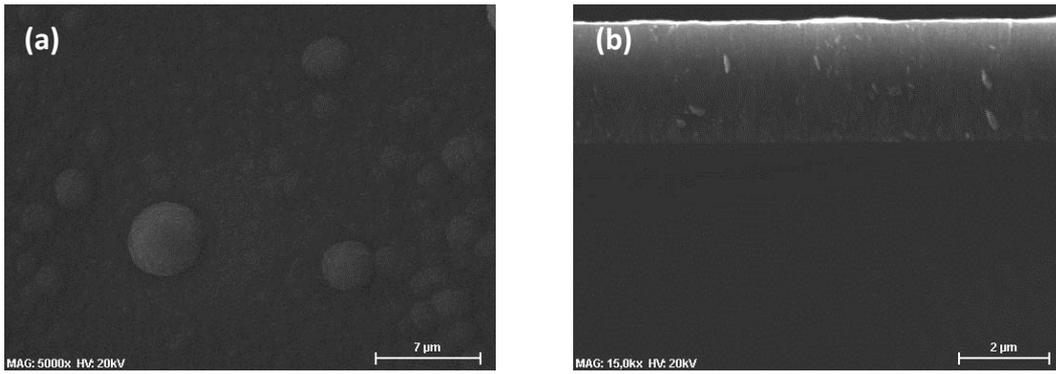
**Figuras 4.3** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 2.



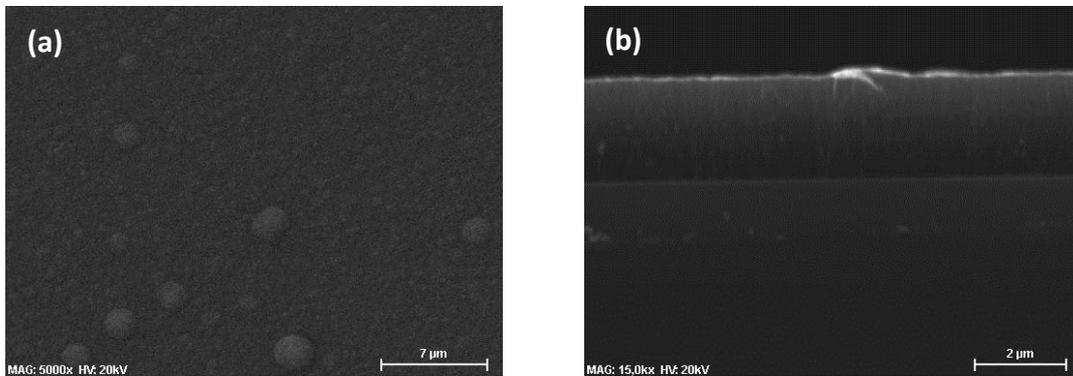
**Figuras 4.4** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 3.



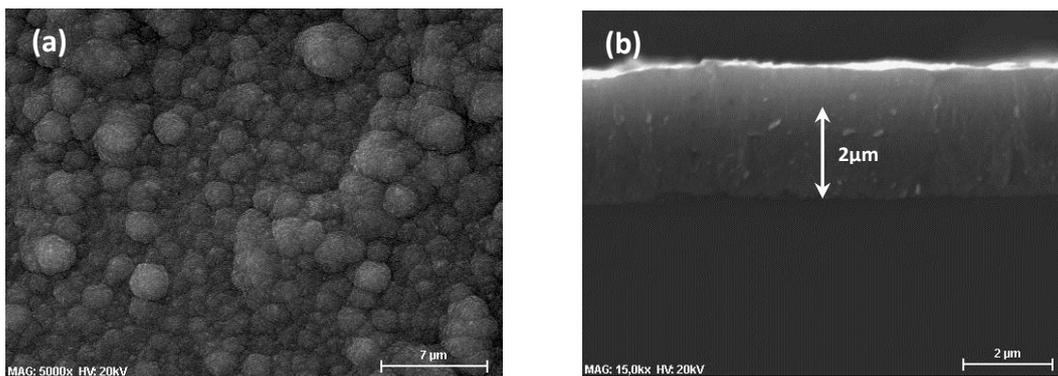
**Figuras 4.5** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 4.



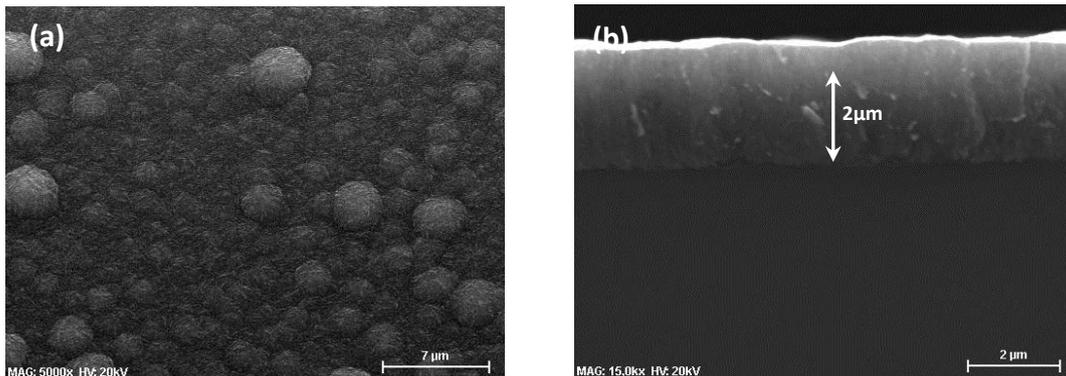
**Figuras 4.6** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 5.



**Figuras 4.7** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 6.

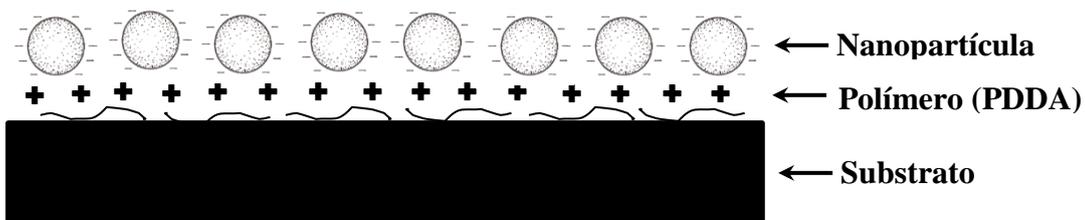


**Figuras 4.8** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 7.



**Figuras 4.9** – Imagens MEV: (a) da superfície do filme; (b) da seção transversal do filme produzido no experimento 8.

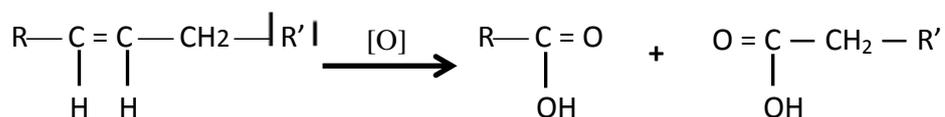
Nos experimentos 3 e 4 foi possível observar que não ocorreu a cobertura de toda superfície do substrato durante o crescimento do filme. Nos experimentos 3 e 4, os substratos após a limpeza não foram funcionalizados com polímero catiônico PDDA o que, dificultou a interação das nanopartículas de diamante com o substrato durante a sementeira. A interação das nanopartículas de diamante ocorre segundo o método ESA (*Electrostatic Self-Assembly*)<sup>95,96</sup>. A Figura 4.10 ilustra como acontece a interação das nanopartículas de diamante com o substrato neste método.



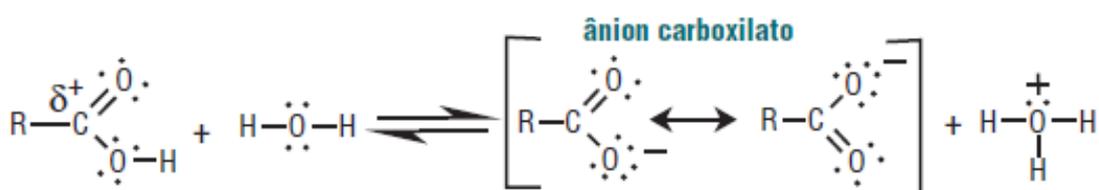
**Figura 4.10** – Ilustração da interação das partículas, a partir do processo ESA [adaptado<sup>95</sup>].

O método ESA baseia-se na construção de multicamadas formadas por atração eletrostática entre as cargas de cada camada depositada. As nanopartículas de diamante após a oxidação ficam carregadas negativamente, pois em sua superfície existem inúmeros grupos de hidrocarbonetos insaturados que devido à reação de oxidação se transformam em grupos carbóximo (Figura 4.11). Como após a oxidação foi adicionada H<sub>2</sub>O deionizada,

os grupos carbóxicos sofrerão reação de ionização e as nanopartículas ficarão carregadas negativamente (Figura 4.12). Devido a superfície do substrato ter sido funcionalizada com um polímero catiônico (PDDA) ocorrerá forte atração eletrostática<sup>95</sup>.

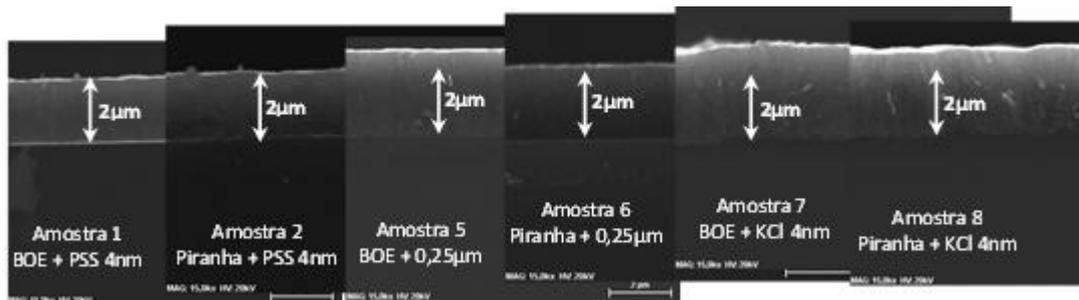


**Figura 4.11** – Reação de Oxidação.



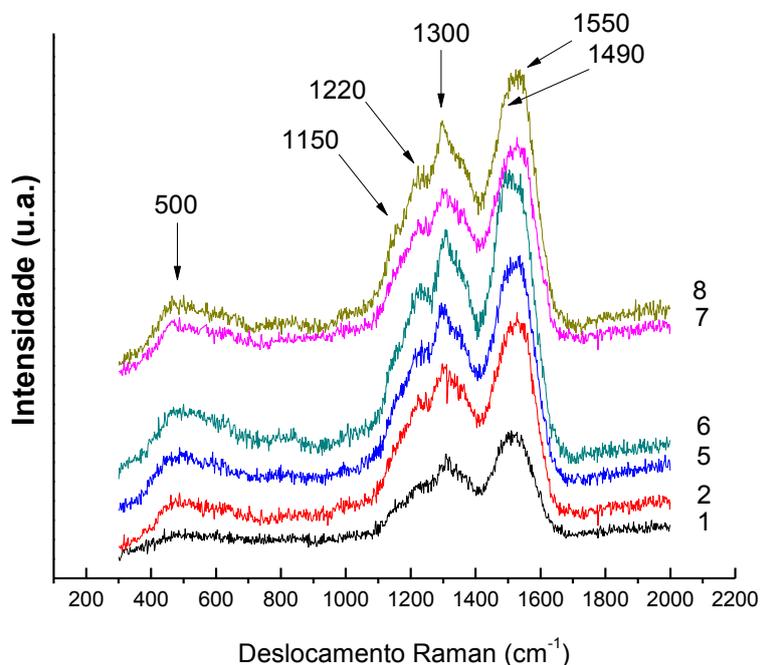
**Figura 4.12** – Reação de Ionização.

Nos demais experimentos a morfologia dos filmes avaliados por MEV, mostraram-se similares, porém o filme obtido no experimento 7 apresentou maior concentração de aglomerados tipo couve flor (*cauli flower like*). Em relação às imagens MEV da seção de corte, os filmes dos experimentos 1, 2 e 6 apresentaram uma espessura em torno de 2  $\mu\text{m}$ , enquanto que os filmes dos experimentos 5, 7 e 8 apresentaram uma espessura maior que 2  $\mu\text{m}$ . Além disso, a amostra tratada com o BOE + KCl 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  foi o procedimento que apresentou uma melhora significativa na espessura do filme ( amostra 7, Fig 4.13).



**Figura 4.13** – Comparação das espessuras dos filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8.

A Figura 4.14 mostra os espectros Raman obtidos nos experimento 1, 2, 5, 6, 7 e 8.



**Figura 4.14** - Espectro Raman dos filmes obtidos nos experimento 1, 2, 5, 6, 7 e 8.

Com relação a este trabalho de dissertação, os espectros obtidos em todos os experimentos mostraram-se bem similares. Nestes filmes observa-se que o pico característico do diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) encontra-se sobreposto pela banda D. As bandas em  $1150$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão, também aparecem em todos os filmes, o que confirma os dados da literatura referente a filmes de diamante nanocristalinos<sup>101</sup>. Observou-se também o surgimento de uma banda em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que no caso de filmes de diamante dopados com boro, é

atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro<sup>59,60</sup>. Bem como, o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm<sup>-1</sup> que é atribuída aos modos de vibração de pares de boro na rede do diamante<sup>61</sup>. Além das bandas já citadas, a banda em torno de 1550 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à banda-G (bandas grafíticas).

A espectroscopia de Raman foi utilizada para avaliar a microestrutura dos filmes. Esta técnica de caracterização é amplamente utilizada devido a sua capacidade em distinguir entre os modos vibracionais (fônons) dos carbonos com hibridização sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup><sup>97-99</sup>. Os picos característicos do diamante cristalino e do grafite são bem definidos num espectro Raman, entretanto quando se trata de uma mistura de carbonos sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, sua interpretação fica mais complicada<sup>97,99</sup>. O espectro para um filme de DUNC sem dopagem e obtido a partir de misturas ricas em Ar<sup>99,100</sup>, costuma ter quatro picos principais em torno de 1150, 1345, 1490 e 1550 cm<sup>-1</sup>, que correspondem a TPA e banda D e G. O pico em 1332 cm<sup>-1</sup>, característico do diamante, costuma estar sobreposto pela forte dispersão provocada pelo carbono sp<sup>2</sup> presente nestes filmes ultrananocristalinos<sup>101</sup>. A alta quantidade de carbono sp<sup>2</sup> no contorno do grão é responsável pela tensão intrínseca localizada resultando em uma ampla largura do pico em torno de 1300 a 1360 cm<sup>-1</sup> (banda D), bem com um largo pico a 1550 cm<sup>-1</sup> (banda G)<sup>101</sup>.

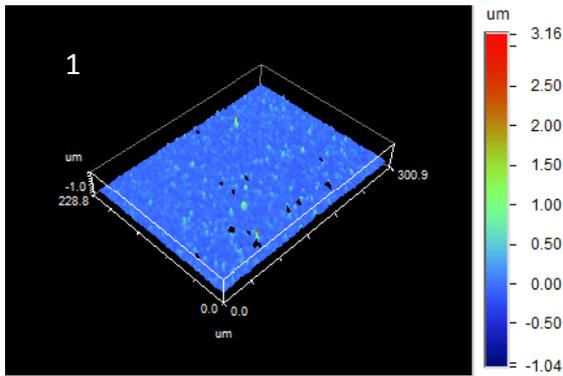
A origem dos picos em 1150 e 1490 cm<sup>-1</sup> tem sido o objeto de muita discussão na literatura<sup>102</sup>. Ferrari e Robertson, 2001<sup>103</sup>, concluíram que a dispersão para a origem destes picos não ocorre devido à ligação C – C de carbonos sp<sup>3</sup>, mas sim a presença de oligômeros de transpoliacetileno (C-C de carbono sp<sup>2</sup>) presentes nos contornos de grão. Estes oligômeros possuem uma mistura de carbono sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, e dependendo da qualidade do filme, a presença desses dois picos pode ser atribuída às seguintes observações:

1. As intensidades dos picos de excitação decresceram com o aumento energia, que é exatamente o oposto do que se espera para um carbono sp<sup>3</sup>;

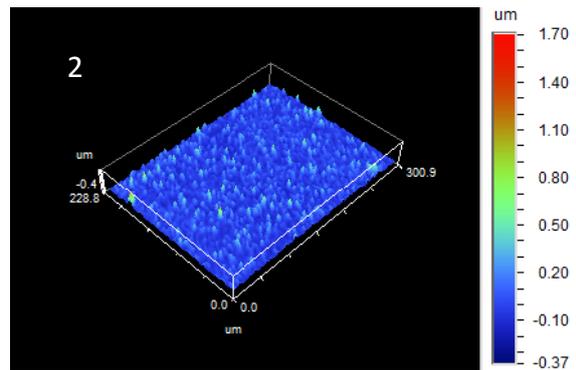
2. Não se observaram picos a  $1150$  ou  $1490\text{ cm}^{-1}$  para pó de partículas de nanodiamante produzido por técnicas de detonação, e

3. Nenhum pico perto de  $1150\text{ cm}^{-1}$  foi observado em filmes de carbono amorfo tetraédrico (ta -C) depositados com 80-90% de carbono  $\text{sp}^3$  como o espalhamento proveniente de 10-20% de carbono  $\text{sp}^2$ , que se sobrepõe a partir da fase de excitação com  $\text{sp}^3$  no visível.

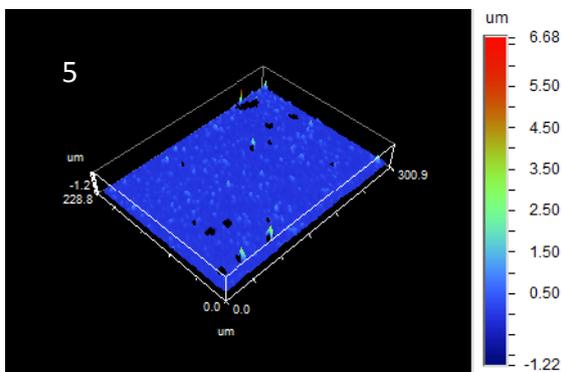
Nas Figuras de 4.15 a 4.20 são mostradas as imagens obtidas nas análises de Perfilometria Óptica dos filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8. Os dados da medida de rugosidade ( $R_a$ ) são resultantes da média de cinco pontos diferentes de cada filme. Na Tabela 4.2 são descritas as rugosidades ( $R_a$ ) dos filmes obtidos nos experimentos.



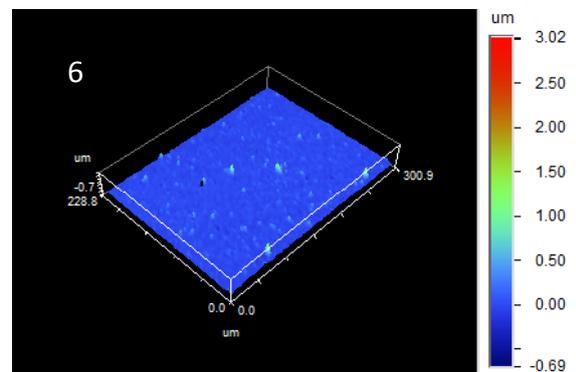
**Figura 4.15**



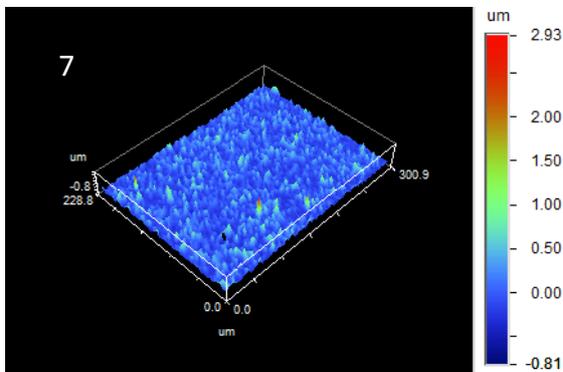
**Figura 4.16**



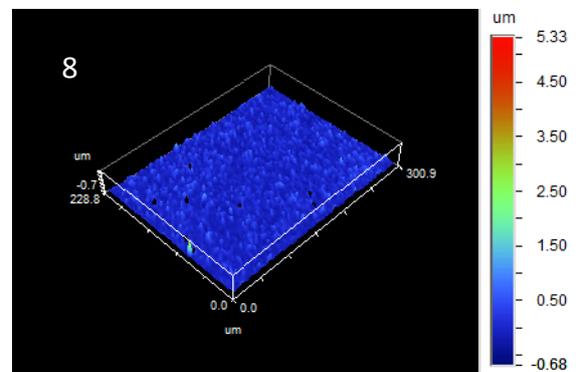
**Figura 4.17**



**Figura 4.18**



**Figura 4.19**



**Figura 4.20**

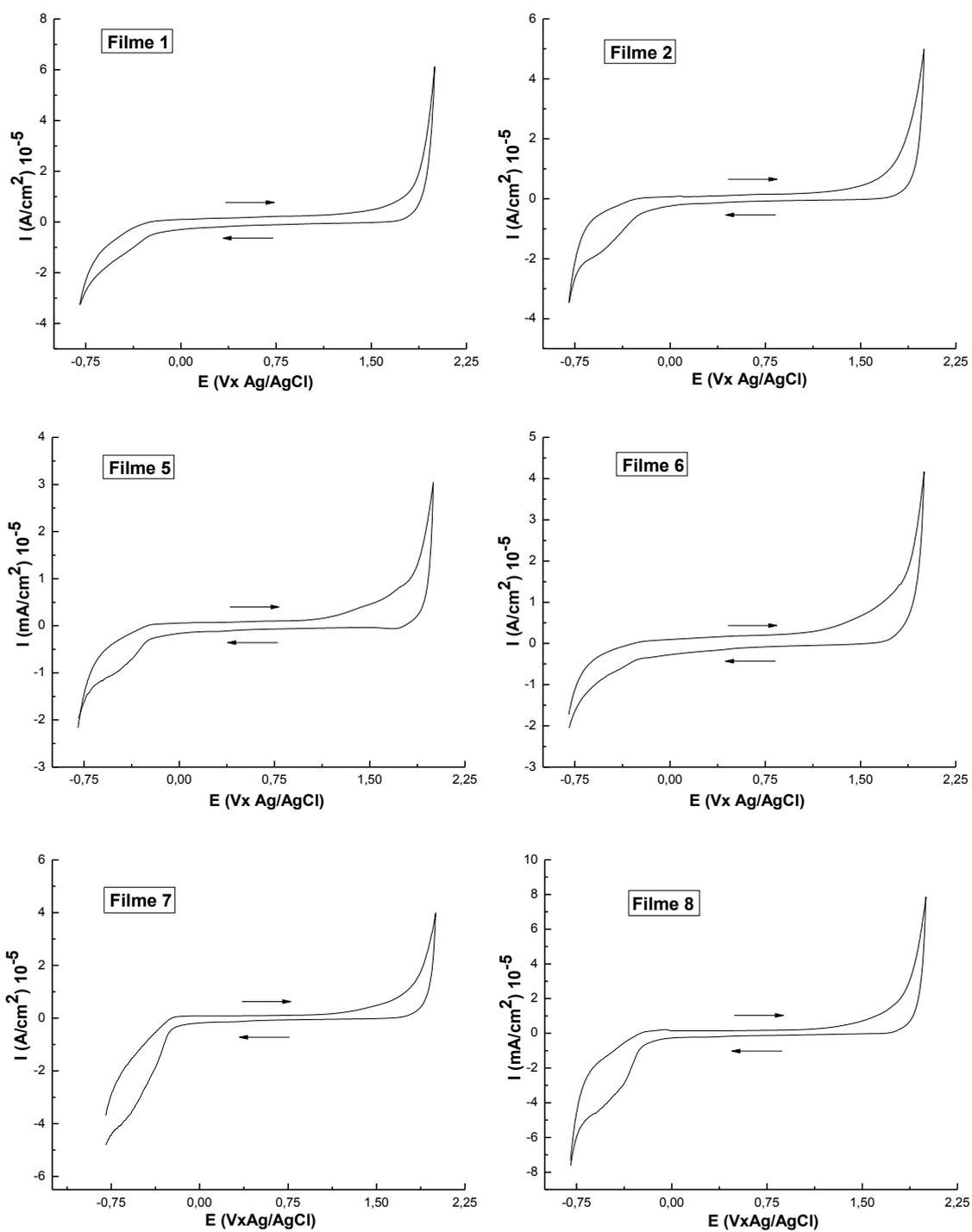
**Figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20** mostram as imagens de Perfilometria Óptica para os experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

**Tabela 4.2 – Medidas de Rugosidade (Ra)**

<b>Experimento</b>	<b>Rugosidade Média (Ra) (nm)</b>	<b>Experimento</b>	<b>Rugosidade Média (Ra) (nm)</b>
1	81,46	6	40,80
2	85,44	7	201,56
5	107,72	8	179,50

A análise perfilométrica mostrou que a maior rugosidade foi obtida no filme do experimento 7, o que o torna mais apropriado para os experimentos de degradação eletroquímica por possuir maior área superficial e poder propiciar um aumento de sítios ativos em processos eletroquímicos. O filme obtido no experimento 6 apresentou a menor rugosidade indicando que a diferença na sementeira por riscamento (*scratching*) e por espalhamento sem agitação interferem de alguma maneira no processo de crescimento dos filmes de diamante.

Para as medidas eletroquímicas da janela de potencial foram utilizados os eletrodos de diamante, platina e Ag/AgCl como eletrodos de trabalho, contra-eletródo e eletródo de referência, respectivamente. Em todas as medidas eletroquímicas foi utilizado o eletrólito de suporte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A análise dos voltamogramas obtidos para filmes dos experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8 mostrou uma janela eletroquímica similar de aproximadamente 2V x Ag/AgCl, como pode ser observado na Figura 4.21, com corrente de fundo da ordem de 10<sup>-6</sup> mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 4.21** – Voltamogramas Cíclicos das janelas de potencial para os filmes obtidos nos experimentos 1, 2, 5, 6, 7 e 8.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho de dissertação indicaram que o substrato de silício preparado para o crescimento do filme de diamante através

do processo de limpeza que utiliza solução BOE, funcionalização com polímero PDDA e sementeira sem agitação com solução coloidal de diamante 4 nm em KCl  $1\text{mmol L}^{-1}$  resulta em um filme de DUNDB mais apropriado para os experimentos de degradação eletroquímica, além de resultar em economia de tempo durante o preparo do substrato.

## **4.2 Caracterizações Morfológica e Estrutural dos Eletrodos DUNDB crescidos por 16h**

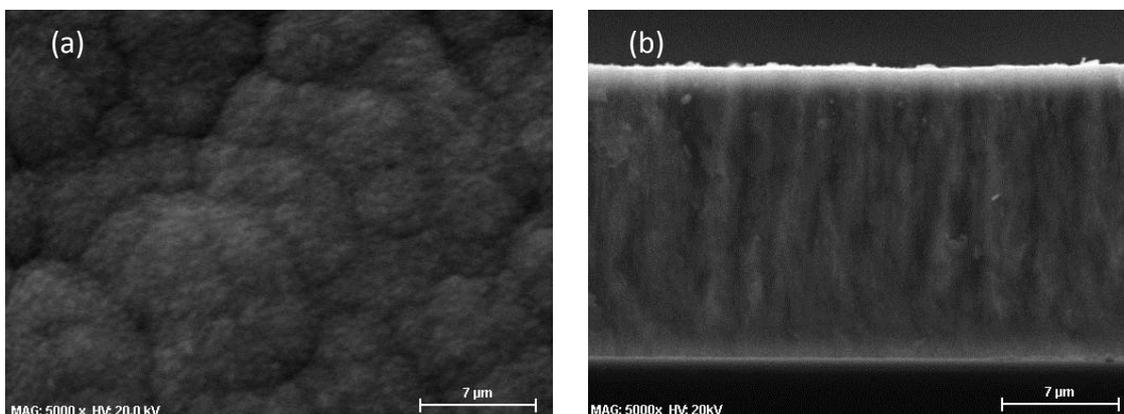
Nesta etapa do trabalho foram avaliados os eletrodos de DUNDB produzidos em duas concentrações do dopante 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos durante 16h de deposição. As condições de crescimento foram as mesmas descritas no item 3.1 para os filmes crescidos por 6h. Os substratos foram preparados com limpeza BOE e sementeira com diamante 4nm em KCL  $1\text{mmol L}^{-1}$  sem agitação, conforme o observado nos experimentos realizados no estudo para estabelecer os melhores parâmetros para obtenção de um eletrodo com o desempenho eletroquímico mais eficaz na degradação do fenol.

### **4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

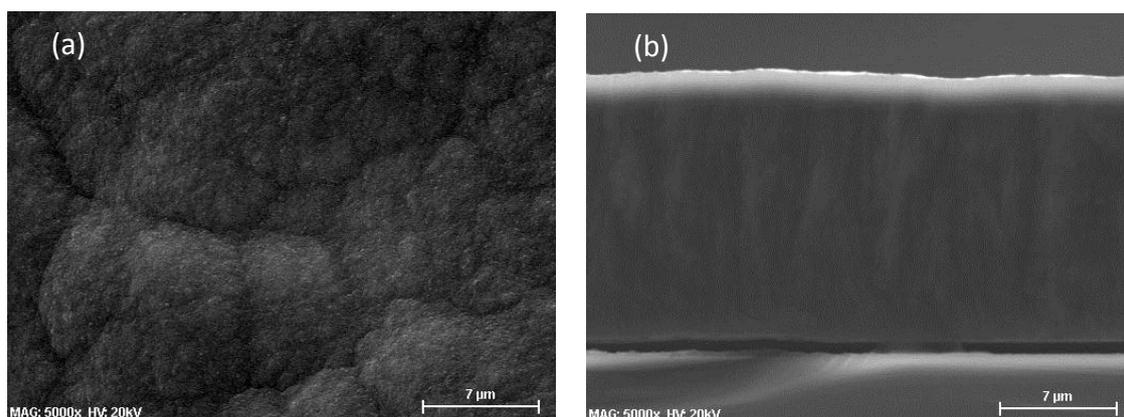
As Figuras 4.22 e 4.23 mostram as imagens obtidas por MEV obtidos para os filmes com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, crescidos durante 16h, respectivamente.

As imagens MEV dos eletrodos DUNDB mostraram que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras. Este resultado em parte pode ser atribuído pelo uso do silício tipo p ter sido utilizado como substrato. O silício tem sido um dos materiais mais utilizados para crescimento em grande área, onde os problemas das tensões térmicas são menos significativos. O coeficiente de dilatação térmica do silício, a 800K, é

apenas 10% maior do que o do diamante<sup>103</sup>. Além de outras características, este substrato é mais facilmente encontrado no mercado, com preços acessíveis.



**Figura 4.22** - Imagem obtida por MEV: (a) da superfície e (b) da seção transversal dos filmes de diamante crescidos com 2000 ppm B/C em metanol .



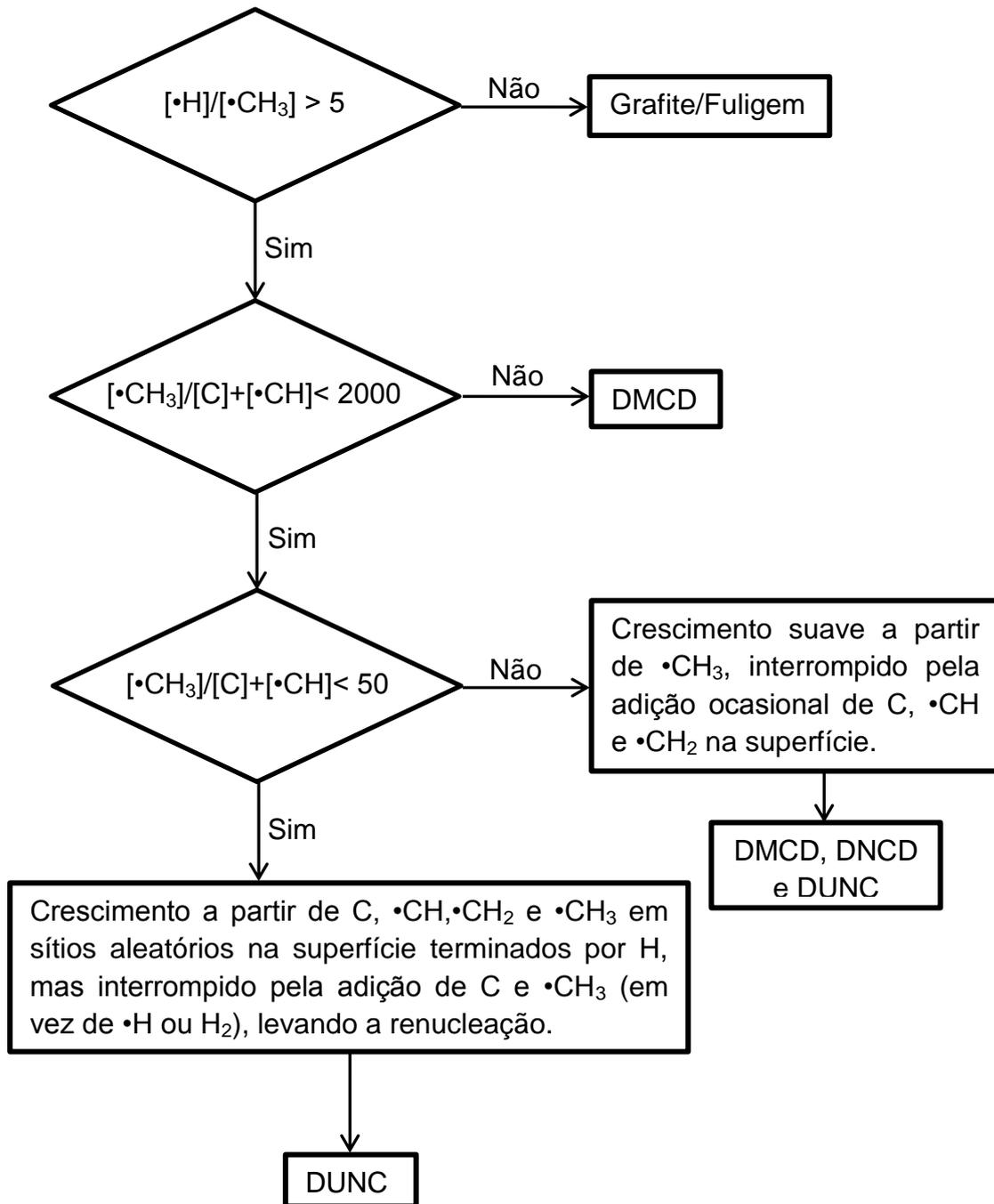
**Figura 4.23** - Imagem obtida por MEV (a) da superfície e (b) da seção transversal dos filmes de diamante crescidos com 20000 ppm B/C em metanol.

Observa-se nas imagens obtidas por MEV, que os filmes crescidos com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol apresentam crescimento não colunar característico de filmes DUNDB.

Os filmes de diamante crescidos no lote de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol apresentaram uma taxa de crescimento da ordem de  $1,14 \mu\text{m h}^{-1}$ , resultando em filmes com aproximadamente  $18,23 \mu\text{m}$  de espessura em média e

tamanho dos aglomerados de grãos entre 20 e 30 nm, avaliados pelas imagens MEV.

May e Mankelevich, 2006<sup>103</sup> utilizaram um modelo bidimensional para explicar o crescimento de filmes de diamante em CVD com uma mistura de Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. O modelo foi baseado na competição dos radicais H•, •CH<sub>3</sub> e outras espécies de radicais C<sub>1</sub> para reagir com sítios aleatórios na superfície. Eles demonstraram que o processo de renucleação pode ocorrer sucessivamente pela adsorção de um átomo de C ou CH<sub>x</sub> (com x<2) em locais da superfície com radicais livres [C<sub>(s)</sub> : C<sub>(g)</sub> + C<sub>(s)</sub> → C — C<sub>(s)</sub>], seguida por reação com outros radicais hidrocarbonetos da fase gasosa, •CH<sub>x</sub> e não com H• ou H<sub>2</sub> ou ainda pela reestruturação da superfície. Qualquer alternativa resulta na formação de defeitos estáveis na superfície do filme o que poderia interromper o crescimento e/ou agir como um novo sítio de renucleação. Concluíram, ainda que, dependendo da proporção da mistura de gases, das condições da reação e das concentrações relativas de cada uma das espécies formadas próximas da superfície do filme de diamante, como por exemplo as proporções entre: •H/•CH<sub>3</sub>, (C + •CH<sub>x</sub>)/•CH<sub>3</sub> e (•H + H<sub>2</sub>)/•CH<sub>x</sub> ocorrerá ou não a renucleação e, portanto, a morfologia do filme. O modelo demonstrou que as espécies C<sub>2</sub> e •C<sub>2</sub>H estão em uma concentração muito baixa perto da superfície do substrato para serem consideradas importantes tanto no crescimento, quanto na renucleação. A Figura 4.24 mostra o fluxograma do modelo de crescimento proposto por May e Mankelevich, 2006<sup>103</sup>.



**Figura 4.24** – Fluxograma para o modelo do mecanismo de crescimento de filmes de diamante [adaptado<sup>103</sup>].

Filmes DUNDB crescem com altas taxas de renucleação pela redução da concentração de gás hidrogênio. A constante interrupção no crescimento do

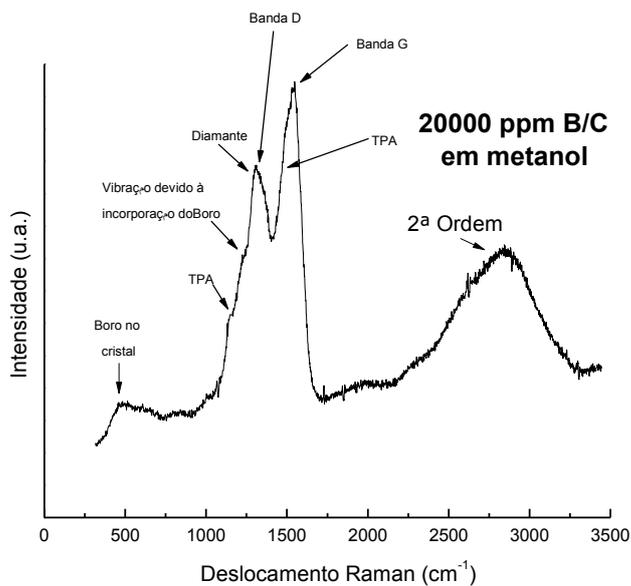
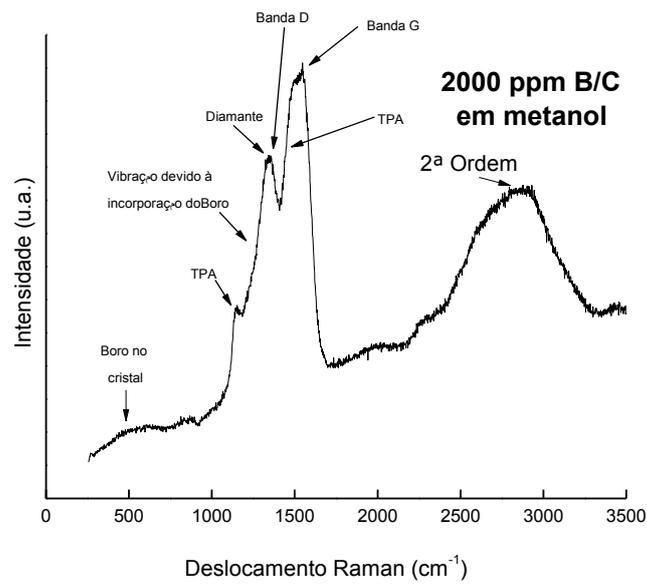
cristal determina um limite fundamental para o máximo do tamanho de grão e consequentemente um crescimento não colunar<sup>104</sup>.

#### 4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Figura 4.25 mostra os espectros Raman dos filmes de DUNDB com 2000 e 20000 ppm de B/C em metanol crescidos por 16h, respectivamente. No filme de 20000 ppm de B/C em metanol observa-se o aparecimento de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas podem ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, na rede do diamante<sup>59-61</sup>. A banda de  $500\text{ cm}^{-1}$  aumenta significativamente com o aumento da dopagem associada a uma drástica redução do pico do diamante atribuído a relaxação da regra de seleção  $k=0$  do espalhamento Raman devido à presença de uma concentração muito alta de B na rede do diamante<sup>60</sup>. As bandas em  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão<sup>102</sup>. Também, nos dois filmes, observa-se que a banda de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao pico do diamante encontra-se sobreposta pela banda D, conforme o esperado para os resultados de espectros de espalhamento Raman no visível.

Em ambos os filmes observa-se um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ , pela presença evidente da banda G ( $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ ) que tende a piorar a qualidade do filme de diamante.

O pico em torno de  $2670\text{ cm}^{-1}$  é chamado de banda G'. Esta ultima banda e demais picos restantes de menores intensidades na região das altas frequências, podem ser atribuídos tanto a *overtones* (frequência maior do que a frequência fundamental) quanto a combinações de modos, isto é, a processos que envolvem dois ou mais fônons, a modos fundamentais de vibrações de pequena seção transversal ou a processos de dupla ressonância.



**Figura 4.25** - Espectros Raman dos filmes de DUNDB com 2000 e 20000 ppm de B/C em metanol crescidos por 16h.

### 4.2.3 Perfilometria Óptica

A Perfilometria Óptica foi utilizada para verificar a topografia e a rugosidade dos filmes estudados. As análises foram realizadas em 10 pontos diferentes de cada filme. A Tabela 4.3 mostra as rugosidades ( $R_a$ ) médias obtidas e na

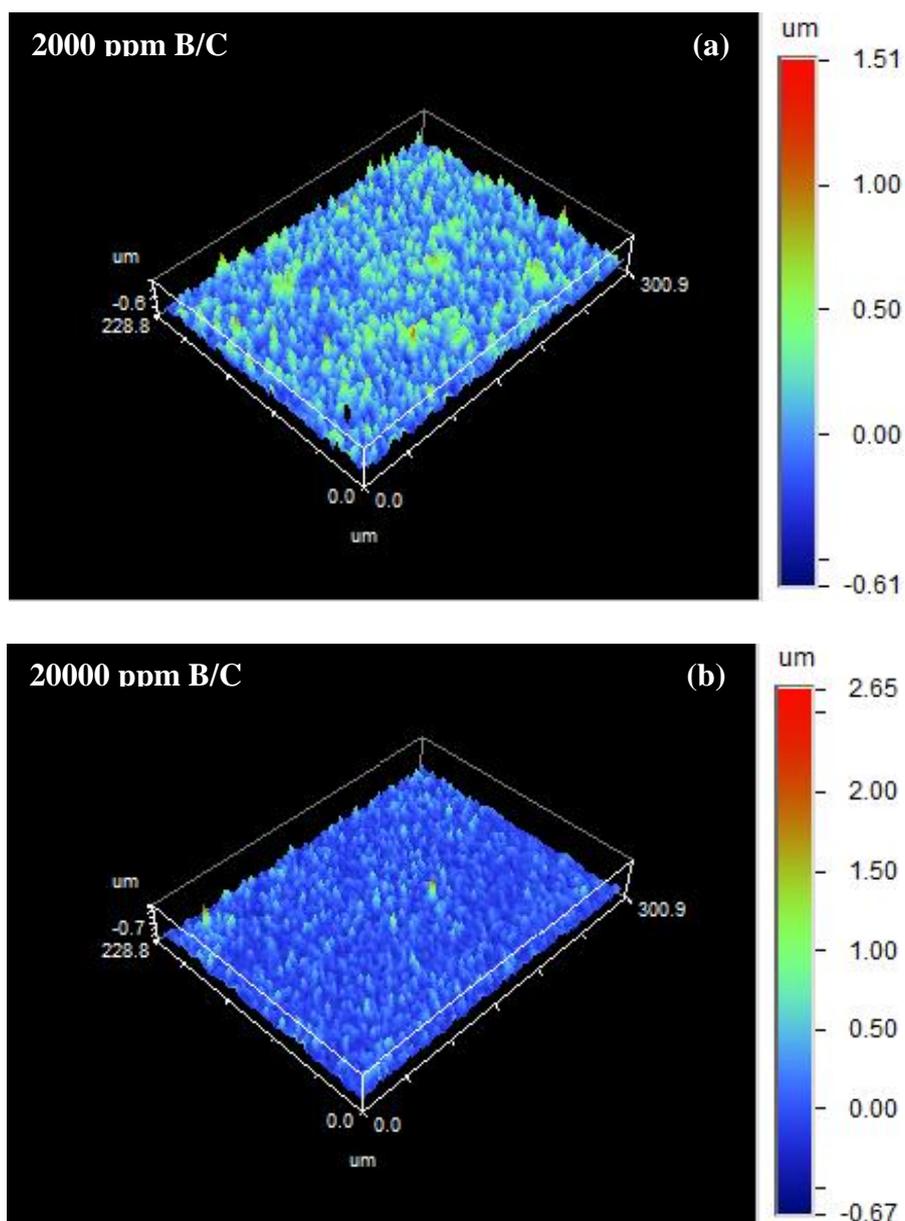
Figura 38 (a) e (b) são mostradas as imagens de Perfilometria Óptica para os filmes de 2000 e 20000 ppm B/C crescidos por 16h.

Esta é uma técnica de não contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus com até 2 mm de altura. O diferencial dessa metodologia em relação à Perfilometria de contato é a maior precisão na leitura de uma área mais representativa e não apenas de um ponto. Neste trabalho de dissertação a área varrida foi de 6,25 cm<sup>2</sup>.

O filme de 20000 ppm B/C em metanol apresentou o menor valor de rugosidade como esperado, pois quanto maior a dopagem maior a quantidade de defeitos provocados na superfície do filme e, conseqüentemente, maior a quantidade de grãos. Isto pode também ser observado nas imagens de PO obtidas (Figura 4.26).

**Tabela 4.3 – Medidas de Rugosidade (Ra)**

<b>Filme</b>	<b>Rugosidade Média (Ra) (nm)</b>
2000 ppm B/C em metanol	214,67
20000 ppm B/C em metanol	176,93



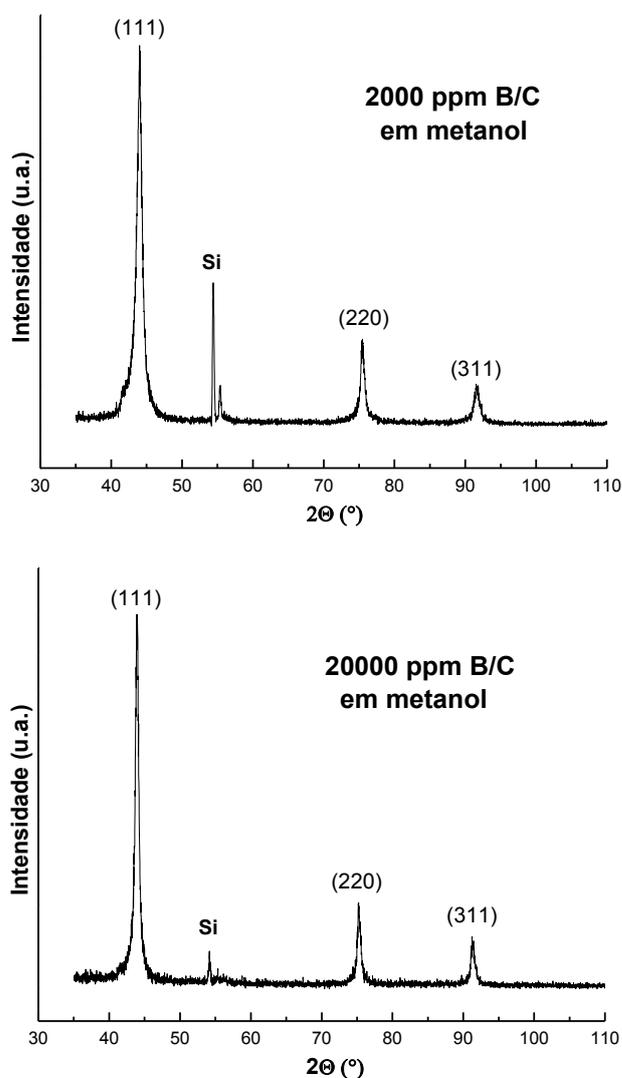
**Figura 4.26** - Imagens de Perfilometria Óptica para os filmes de (a) 2000 ppm B/C e (b) 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16 h.

#### 4.2.4 Raios-X

Na Figura 4.27 são mostrados os difratogramas de raios-X dos filmes de 2000 e 20000 ppm B/C com crescimento de 16h. Nos dois filmes observam-se os planos cristalográficos do diamante (111), (220) e (311), independentemente da

dopagem. Estes três planos caracterizam os filmes de diamante e quanto maior a evidência maior a cristalinidade e menor a quantidade de defeitos.

A relação entre os picos dos planos cristalográficos (111) e (220) permaneceu praticamente constante para os eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, sendo de 4,31 e 4,24 respectivamente. Este resultado indica que a preferência de crescimento ocorreu no plano (111) para os dois filmes de DUNDB. Os tamanhos médios dos grãos foram calculados pela fórmula de Scherrer<sup>77</sup> e resultaram em um intervalo entre 8 e 10 nm para ambos os filmes de DUNDB.

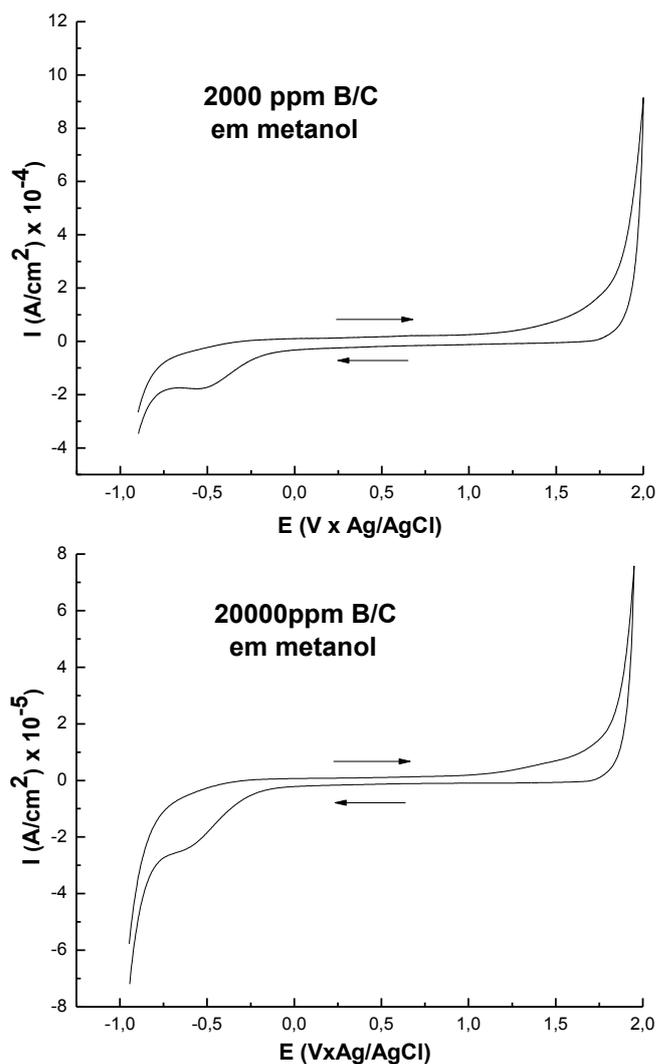


**Figura 4.27** - Difratogramas de raios-X dos filmes de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol com crescimento de 16h.

## 5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E DEGRADAÇÃO DO FENOL

### 5.1 Janela eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram utilizadas para avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h. Através desta técnica foi possível obter as janelas de potencial dos filmes. A determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de diamante ou janelas de potenciais foi realizada utilizando-se como eletrólito a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em água deionizada, num intervalo de potenciais de -1 à 2V x Ag/AgCl em velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Nesta análise, colocou-se o eletrodo de DUNDB com 25 mm x 25 mm de área posicionado na base de uma célula eletroquímica com área de exposição de  $0,39 \text{ cm}^2$  de área geométrica. A Figura 5.1 mostra as janelas de potenciais dos filmes de DUNDB obtidos, com a seta indicando o sentido de varredura.



**Figura 5.1** - Janelas de potenciais dos filmes com 2000 e 20000 ppm B/C, em metanol crescidos por 16h com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nos voltamogramas cíclicos, as janelas de potenciais dos filmes apresentaram praticamente a mesma faixa de aproximadamente 2,0V. Os filmes aqui classificados como DUNDB possuem baixíssimos tamanhos de grão, e como mostrado pela espectroscopia Raman elevada quantidade de  $sp^2$ , isto explicaria a menor janela de potencial destes filmes, se comparados com filmes DMDB de maiores tamanho de grão e menores presenças de  $sp^2$ <sup>105</sup>. Os filmes também apresentaram uma densidade de corrente de fundo de aproximadamente  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  que está relacionada com o comportamento capacitivo do eletrodo que ocorre na dupla camada<sup>105</sup>.

Ocorreu a decomposição da água durante a aplicação do ciclo de potencial para os dois eletrodos.

A reação de geração de O<sub>2</sub> se inicia em aproximadamente 1,4V e a reação de H<sub>2</sub> em -0,11V para ambos os eletrodos.

Foi observado um ombro ctódico em -0,54V que, pode ser atribuído a grande quantidade de carbono sp<sup>2</sup> nos filmes de DUNDB.

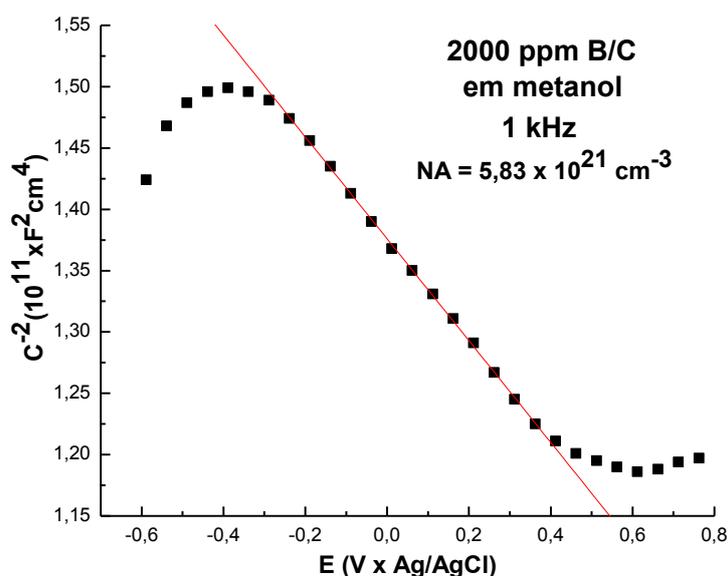
## 5.2 Determinação do número de portadores – Gráfico de Mott Schottky Plot

A concentração de aceitadores (NA) e o potencial de banda plana (E<sub>FB</sub>) foram determinados a partir da inclinação e da interseção da região linear do gráfico de Mott Schottky Plot, (Figuras 5.2 e 5.3), utilizando-se a equação (5.1).

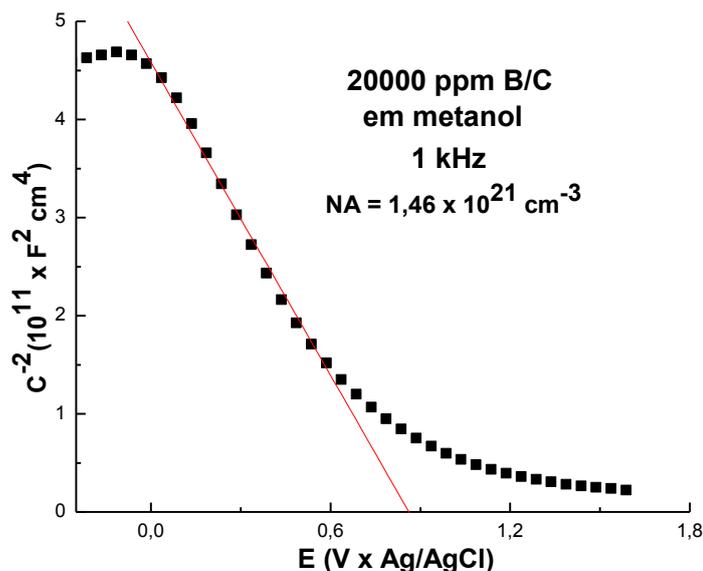
$$NA = \frac{2}{\xi \xi_0 e} \left[ \frac{dC^-}{dV} \right], \text{ onde o coeficiente angular da reta (b)} = \left[ \frac{dC^{-2}}{dV} \right] \quad (5.1)$$

Na equação  $\xi$  é a constante dielétrica do diamante (5,5),  $\xi_0$  é a constante de permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) e  $e$  é a carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). As condições experimentais para investigar as concentrações de aceitadores e os potenciais de banda plana através da análise de Mott-Schottky Plot foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, em uma célula eletroquímica tendo como contra eletrodo o eletrodo de Pt, como eletrodo de referência foi utilizado Ag/AgCl (Metrohm) e a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito. Os dados foram coletados na frequência de 1kHz. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os resultados das curvas de Mott Schottky Plot, indicando as regiões com maior linearidade em relação ao potencial anódico. A concentração de aceitadores calculada para os filmes de 2000 ppm B/C em metanol resultou em  $5,83 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para a frequências de 1 kHz. Para os

filmes de 20000 ppm B/C em metanol o valor foi de  $1,46 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para as frequências de 1 kHz. Estes valores foram obtidos através da equação (5.1). Os valores de  $E_{FB}$ , também foram obtidos da interseção da região linear das curvas de Mott Schottky Plot com o eixo do potencial correspondente a capacitância nula. 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, ele 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. O valor encontrado para o potencial de banda plana resultou no valor de 0,55 V x Ag/AgCl para 1 kHz, para os eletrodos de 2000 ppm B/C em metanol . Para o eletrodos de 20000 ppm B/C em metanol o valor de  $E_{FB}$  foi de 0,86 V x Ag/AgCl para 1 kHz. Os resultados apresentados para os  $E_{FB}$  foram mais baixos para os eletrodos de 2000 ppm B/C em metanol e indicam que estes eletrodos estão mais hidrogenados que os eletrodos de 20000 ppm B/C em metanol. Isso é coerente, pois quanto maior a dopagem mais oxigênio será carregado para dentro do meio reacional.



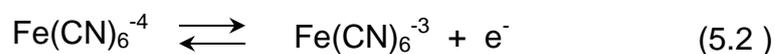
**Figura 5.2** - Gráficos de Mott-Schottky Plot para os filmes de 2000 ppm B/C em metanol, na frequência de 1 kHz.



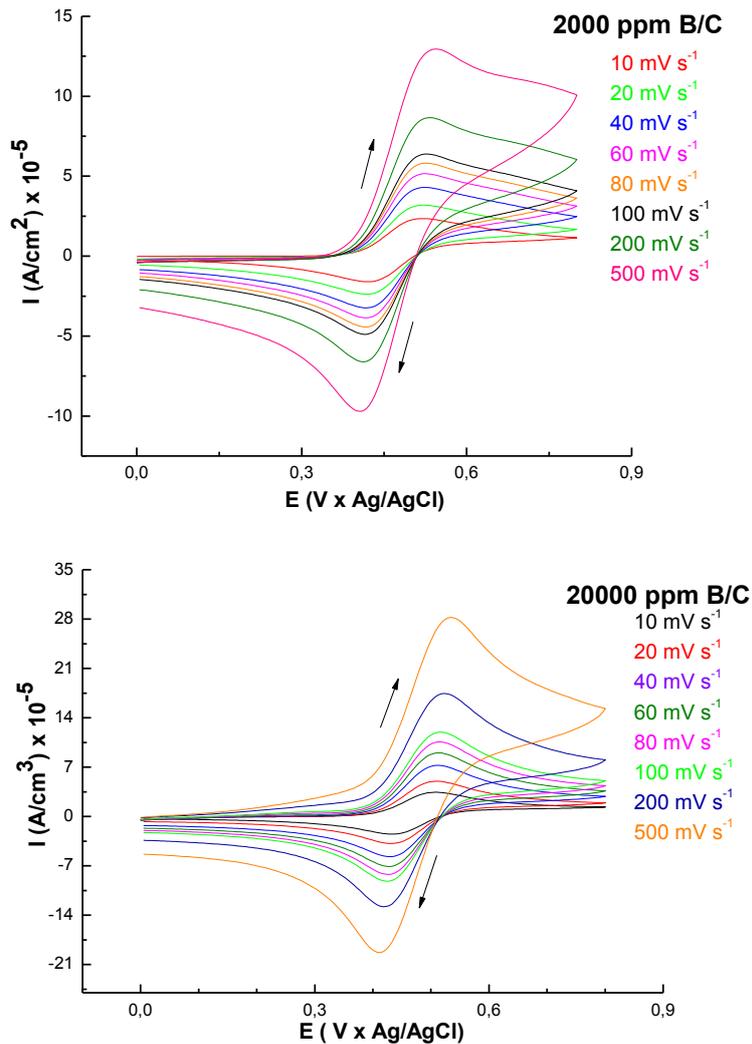
**Figura 5.3** - Gráficos de Mott-Schottky Plot para os filmes de 20000 ppm B/C em metanol , na frequência de 1 kHz.

### 5.3 Reversibilidade Eletroquímica (par redox ou sonda eletroquímica)

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi verificado utilizando-se a voltametria cíclica em solução redox de Ferrocianeto de Potássio  $1 \text{ mmol L}^{-1}$   $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  . Devido a superfície dos eletrodos de diamante serem predominantemente terminadas em hidrogênio, o par redox ferrocianeto costuma ser muito utilizado devido a sua alta sensibilidade a estas superfícies<sup>106</sup>. Os picos anódicos e catódicos surgem devido à reação de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação de ciclo do potencial (Equação 5.2):



Na Figura 5.4 são mostradas os voltamogramas cíclicos do comportamento eletroquímico dos eletrodos com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h do sistema redox em solução de ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}]$  nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura 5.4** - Voltamogramas cíclicos do comportamento eletroquímico dos filmes com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500  $\text{mV s}^{-1}$ .

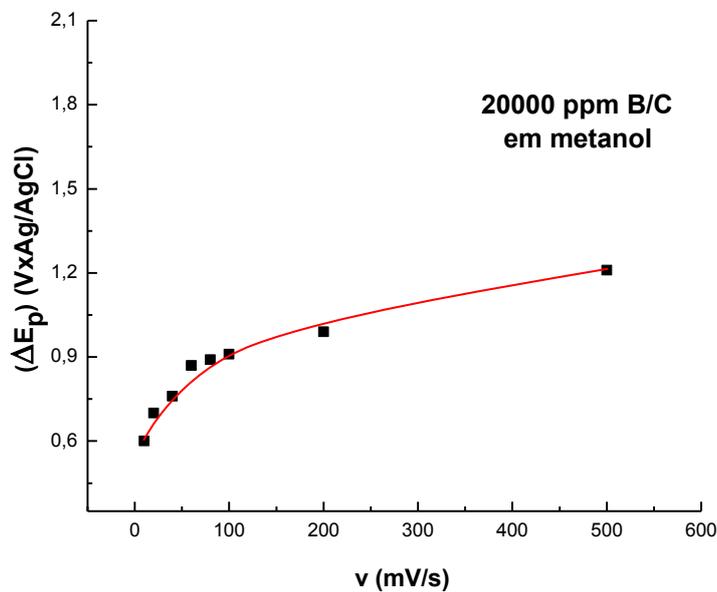
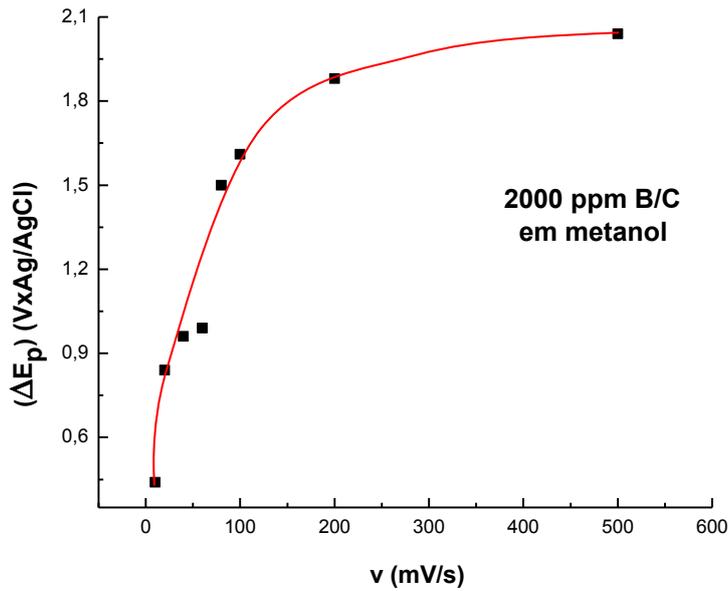
A Figura 5.4 mostra os voltamogramas cíclicos para o sistema redox em solução de ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  para os eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, variando-se a velocidade de varredura. Pode-se observar em ambos os eletrodos o comportamento entre reversível para quase reversível, com o aumento da velocidade de varredura, conforme o esperado para eletrodos de DMDB. No entanto, aparentemente o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol, mostra um comportamento mais reversível, associado ao seu maior nível de dopagem.

A partir dos voltamogramas obtidos nas diferentes velocidades foi possível obter informações relevantes sobre alguns parâmetros eletroquímicos dos eletrodos, dentre eles, os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ), os potenciais de pico catódicos ( $E_{pc}$ ) e as correntes de pico ( $Ip_c$  e  $Ip_a$ ) que caracterizam os eletrodos. Com os dados obtidos foram construídos e analisados os gráficos eletroquímicos que indicam os critérios de reversibilidade dos eletrodos.

Dados da literatura indicam que os critérios de reversibilidade que identificam o eletrodo estão relacionados com a diferença entre o potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e o potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), que deverá ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível<sup>93</sup>. Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão<sup>93</sup>. A velocidade de varredura, ou seja, o quanto de potencial é aplicado em um segundo, pensando-se em uma aplicação do eletrodo, deve ser a maior possível, pois assim o processo de oxi-redução é completado mais rapidamente, sendo o eletrodo mais eficiente. É preciso lembrar que o comportamento dos eletrodos aqui estudados, estão sendo avaliados para uma única espécie, o ferrocianeto, muito utilizado na caracterização de filmes de diamante<sup>92</sup>. Os processos classificados como reversíveis tornam-se irreversíveis a velocidades de varreduras elevadas, nas quais os íons se movimentam mais rapidamente em direção à superfície do eletrodo, e a transferência de carga na superfície é desfavorecida. As características dos eletrodos (rugosidade, área eletroquímica, terminações na superfície, números de portadores) definem um melhor ou pior comportamento eletroquímico. Assim, a reversibilidade do filme em velocidades de varredura maiores é dependente destas características<sup>105</sup>.

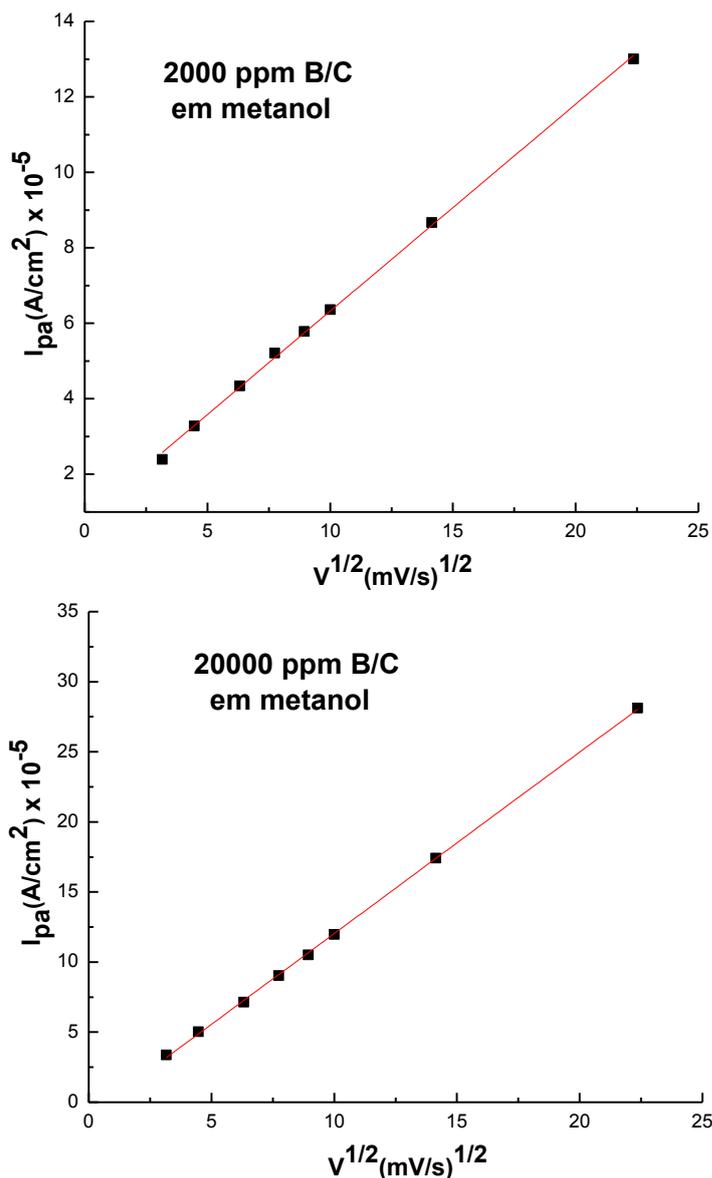
A Figura 5.5 mostra os gráficos dos  $\Delta E_p$  em função das velocidades de varredura. Observa-se que o comportamento dos eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h foram bem similares, isto é,

aumentando-se a velocidade de varredura, aumenta os valores de  $\Delta E_p$ . Sendo que o eletrodo dopado com 20000 ppm apresentou valores de  $\Delta E_p$  um pouco menores do que o filme dopado com 2000 ppm. Para se ter uma idéia, numa velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$ , os valores de  $\Delta E_p$  calculados foram 44 e 60 mV para o eletrodo de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, respectivamente. Isto indica que a cinética de transferência de elétrons é lenta, comportamento este típico de eletrodos de diamante com baixa qualidade<sup>107-109</sup>. A lenta cinética de transferência de elétrons é atribuída à fraca adsorção na superfície de carbonos  $\text{sp}^3$ . Embora os filmes de DUNDB possuam altos teores de carbono  $\text{sp}^2$ , os resultados indicam que estes carbonos não promovem significativa adsorção que levem a diminuição dos  $\Delta E_p$ . A presença das altas taxas de carbono  $\text{sp}^2$  não altera a resposta eletroquímica do sistema redox utilizado<sup>109</sup>.



**Figura 5.5** - Gráficos dos  $\Delta E_p$  em função das velocidades de varredura dos eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.

Na Figura 5.6 são apresentados os gráficos das correntes de pico anódicas ( $I_{p_a}$ ) em função das raízes quadradas das velocidades de varredura ( $v^{1/2}$ ) dos eletrodos com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h. Nestes observa-se que para os dois eletrodos a corrente de pico anódico aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



**Figura 5.6** - Gráficos das correntes de pico anódicas ( $I_{pa}$ ) em função das raízes quadradas das velocidades de varredura ( $v^{1/2}$ ) dos eletrodos com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.

Considerando os critérios de reversibilidade<sup>93</sup> os eletrodos com 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h são classificados como quase-reversíveis.

A área eletroquímica, isto é, área onde ocorrem as reações de oxi-redução foi calculada pela equação de Randles-Sevcik, utilizando-se o coeficiente angular das retas. Para o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol a área eletroquímica calculada foi de  $0,80 \text{ cm}^2$  e para o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol foi

de 1,89 cm<sup>2</sup>, quando utilizada a célula eletroquímica com eletrodo de diamante, cuja área é de 0,39 cm<sup>2</sup>. A área eletroquímica estimada para os mesmo eletrodos, utilizando-se a célula eletroquímica com 6,28 cm<sup>2</sup> de exposição foi de 12,92 cm<sup>2</sup> para o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol e de 30,40 cm<sup>2</sup> para o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol. Todas as análises eletroquímicas prévias confirmam que os eletrodos apresentam alto nível de dopagem e possuem boa qualidade para aplicação eletroquímica.

## **5.4 Degradação do fenol**

Nesta etapa do trabalho os experimentos de degradação foram realizados em meio ácido com base nos resultados obtidos por Santos e colaboradores, 2012<sup>110</sup>, sendo utilizada a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito.

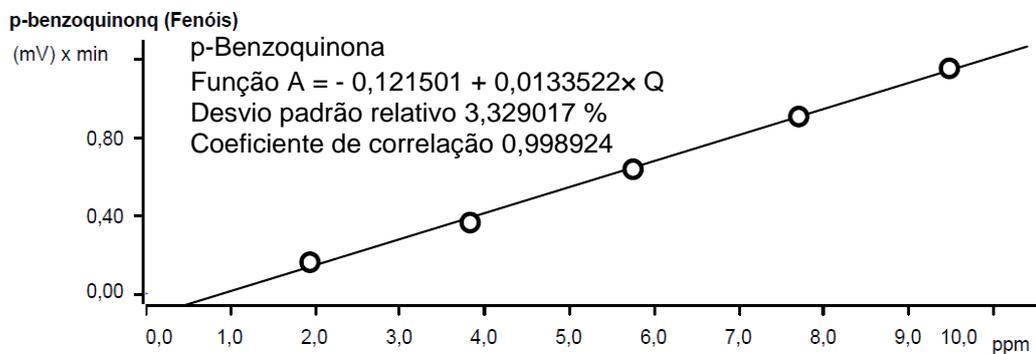
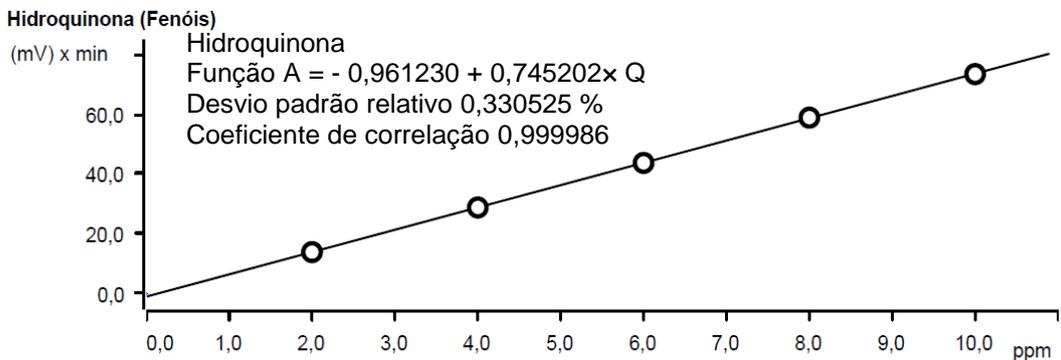
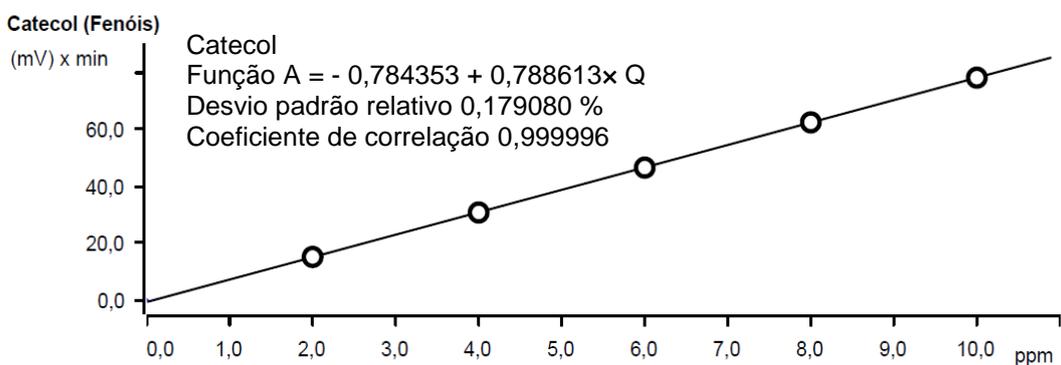
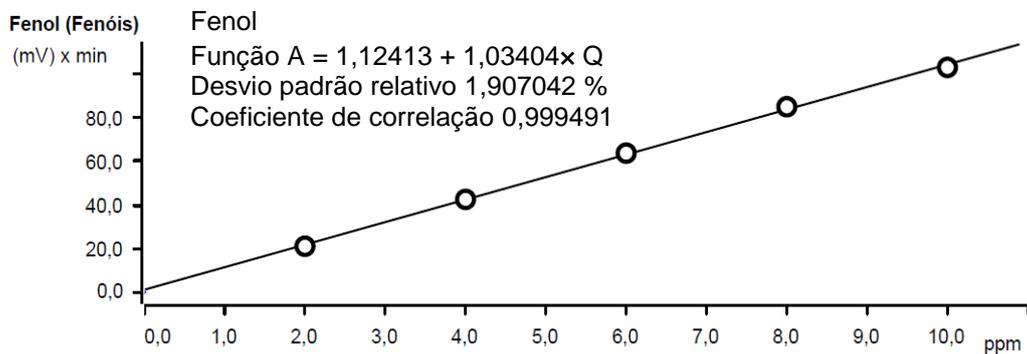
### **5.4.1 Degradação do fenol**

Os ensaios de degradações eletroquímica do fenol utilizando os eletrodos de diamante nas dopagens de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h foram realizados em uma célula de três eletrodos como mostrado no item 2.3. Para todos os eletrodos DUNDB foram utilizadas quatro valores crescentes de densidades de corrente de 25, 50, 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup>, utilizando-se uma solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de fenol. Filmes de diamante são bons candidatos para a degradação de poluentes devido à sua alta evolução sobrepotencial de O<sub>2</sub> o que resulta em uma alta eficiência de corrente<sup>66</sup>. Além disso, fornecem alta condutividade elétrica, inércia eletroquímica e uma alta resistência mecânica.

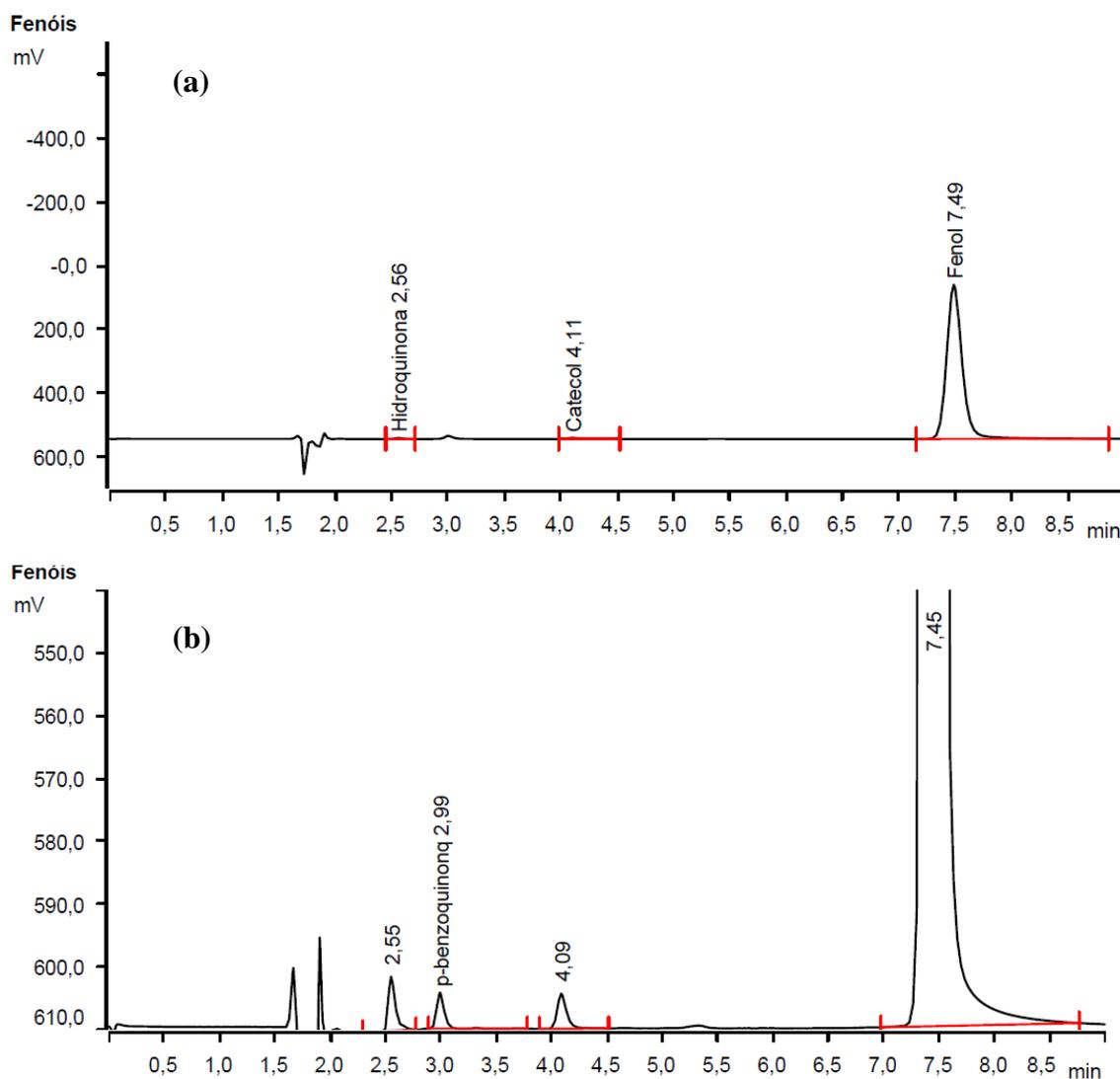
Em todos os experimentos realizados o tempo total da eletrólise foi de 90 min, sendo que foram retiradas alíquotas nos tempos de: 0, 10, 30, 45, 60, 75 e 90 min.

Para obter resultados quantitativos foram realizadas curvas de calibração para o cálculo das concentrações do fenol, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona,

que são os produtos intermediários da degradação do fenol. Foram utilizadas soluções de padrões certificados (Certificate of Accreditation - ANSI-ASQ National Accreditation Board/ACLASS - 500 Montgomery Street, Suite 625, Alexandria, VA 22314, 877-344-3044 - Absolute Standards, Inc. - 44 Rossotto Drive - Hamden, CT 06514 - has been assessed by ACLASS - and meets the requirements of international standard - ISO/IEC 17025:2005 – Certificate Valid: 2011/2013 - Version No. 001 Issued: 04/27/2011) com concentração aproximada de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . A partir destas soluções foi realizada a diluição até  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 5.7 mostra as curvas de calibração e a Figura 5.8 mostra os tempos de retenção destas substâncias em Cl.



**Figura 5.7** - Curvas de calibração para o cálculo das concentrações do fenol (a), catecol (b), hidroquinona (c) e p-benzoquinona (d).

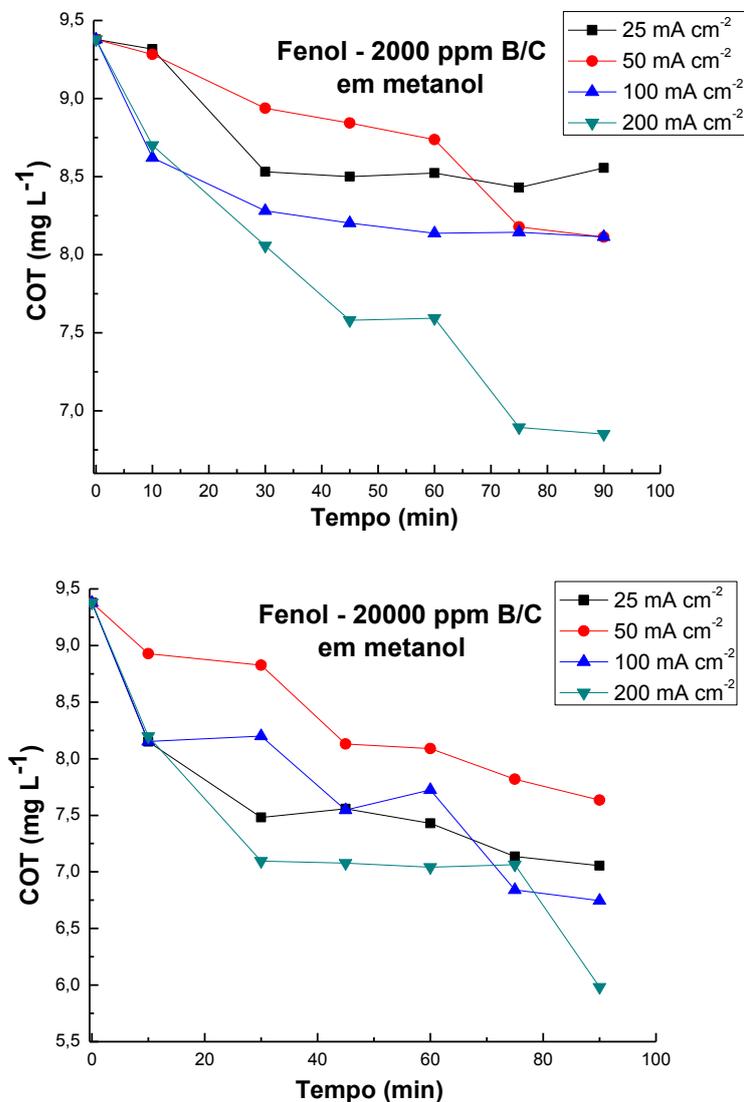


**Figura 5.8** – Tempos de retenção no CI do (a) fenol catecol e hidroquinona e (b) p-benzoquinona.

Tanto a curva de calibração quanto o tempo de retenção para a substância p-benzoquinona tiveram que ser feitas em separado, pois este padrão possui uma pequena contaminação da substância hidroquinona, além de seus tempos de retenção ser muito próximos, o que dificulta a deconvolução dos picos.

Nesta etapa do estudo, primeiramente foram realizadas as análises de carbono orgânico total (COT) para quantificar a carga orgânica presente em cada

alíquota retirada após os tempos de degradação previamente determinados. Essa análise é um indicativo da eficiência do processo eletroquímico de mineralizar a matéria orgânica presente na solução de fenol preparada. Como foi apresentado no item 1, Capítulo I a maioria dos problemas de poluição, toxicidade, entre outros, são devido à natureza das moléculas orgânicas que compõem os efluentes. Na Figura 5.9 são apresentados os resultados da remoção de COT em função da densidade de corrente aplicada para cada eletrodo estudado.



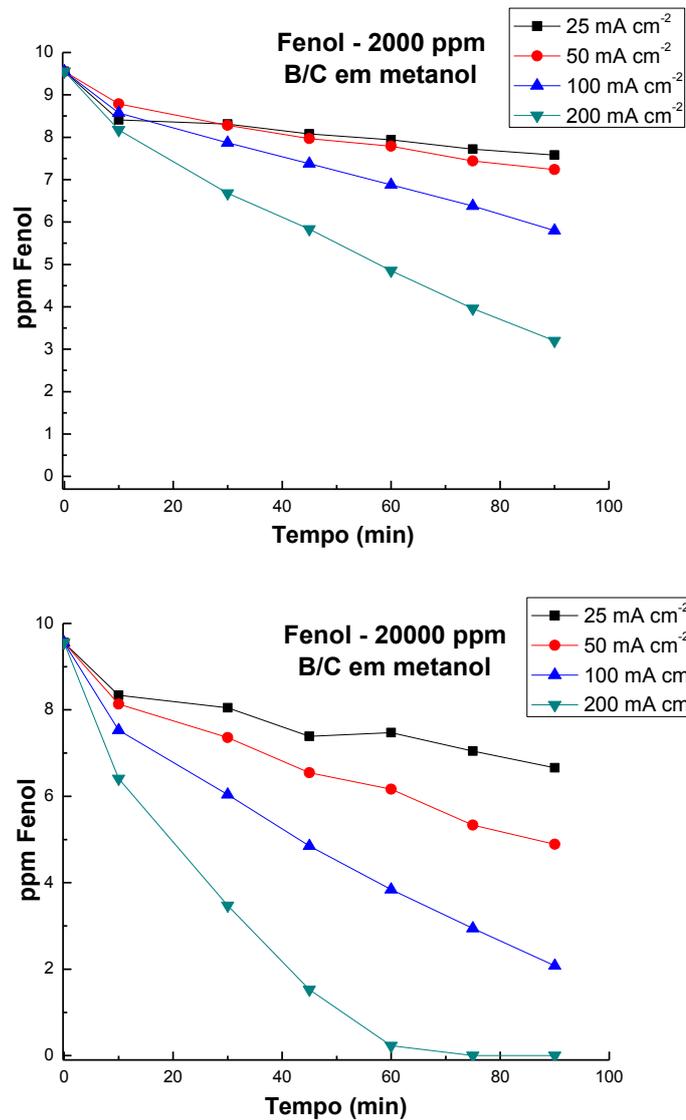
**Figura 5.9** - Remoção de COT em função da densidade de corrente utilizando os eletrodos de diamante nas dopagens de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.

Pode-se observar na Figura 5.9 que há uma tendência no aumento da eficiência de mineralização do fenol presente na solução conforme aumenta a densidade de corrente aplicada para cada eletrodo estudado. O eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol proporcionou uma remoção de COT de aproximadamente 36%, na maior densidade de corrente aplicada em 90 min, contra uma remoção de aproximadamente 27,0% para o eletrodo de 2000 ppm no mesmo tempo e densidade de corrente considerados.

Além disso, se considerarmos a mesma quantidade de material removido ( $\sim 7 \text{ mg L}^{-1}$ ) para ambos os eletrodos, observamos que para o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol o gasto energético é menor, visto que a aplicação de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  já é suficiente para alcançar este valor.

Em seguida, utilizou-se a CI para avaliar a eficiência dos processos eletroquímicos na degradação da molécula do fenol. Através dessa técnica foi possível analisar as alíquotas e identificar os possíveis compostos formados em cada etapa da degradação eletroquímica, lembrando que os resultados de COT mostraram que nem todo carbono foi transformado em  $\text{CO}_2$ , independente da dopagem do eletrodo utilizado durante a análise.

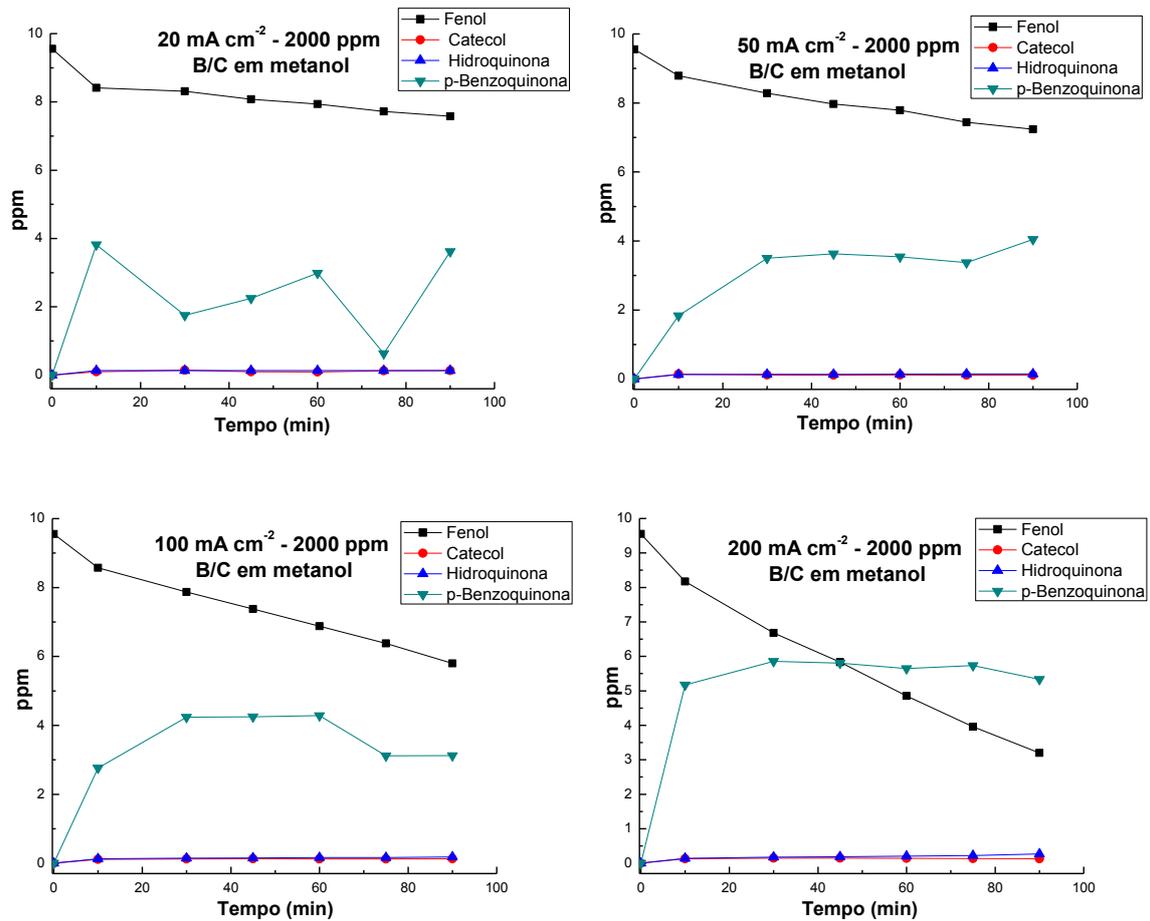
Os resultados de CI mostraram a formação de compostos intermediários como produtos da degradação do fenol e podem sugerir uma possível rota de degradação do fenol em eletrodos DUNDB. A Figura 5.10 mostra a concentração de fenol em cada alíquota nas diferentes densidades de corrente aplicadas nos eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, respectivamente.



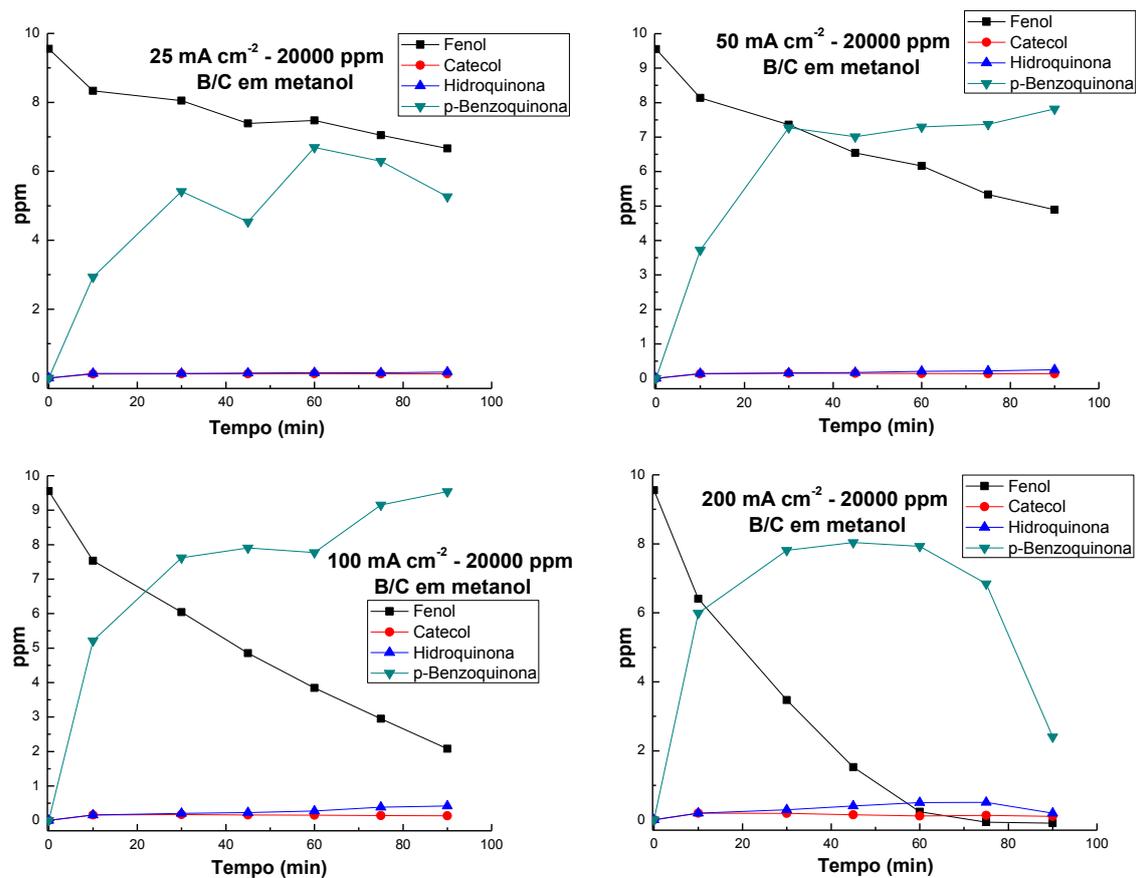
**Figura 5.10** - Degradação do fenol medida por Cl para o eletrodo de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.

Observa-se no gráfico de degradação do fenol (Figura 5.10) medida por Cl, que o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol degradou 66,52% na maior densidade de corrente aplicada em 90 min, enquanto que, o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol degradou 100% na maior densidade de corrente aplicada em 75 min.

Para analisar especificamente a relação entre a degradação do fenol a formação dos intermediários catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, as figuras 5.11 e 5.12 mostram a concentração dos compostos nas diferentes densidades de corrente aplicadas nos eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol, respectivamente. Estas concentrações também foram obtidas por CI.



**Figura 5.11** - Gráficos obtidos das análises dos intermediários da degradação do fenol, quando utilizado o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol nas densidades de corrente: 25, 50, 100 e 200 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 5.12** - Gráficos obtidos das análises dos intermediários da degradação do fenol, quando utilizado o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol nas densidades de corrente: 25,50,100 e 200 mA cm<sup>-2</sup>.

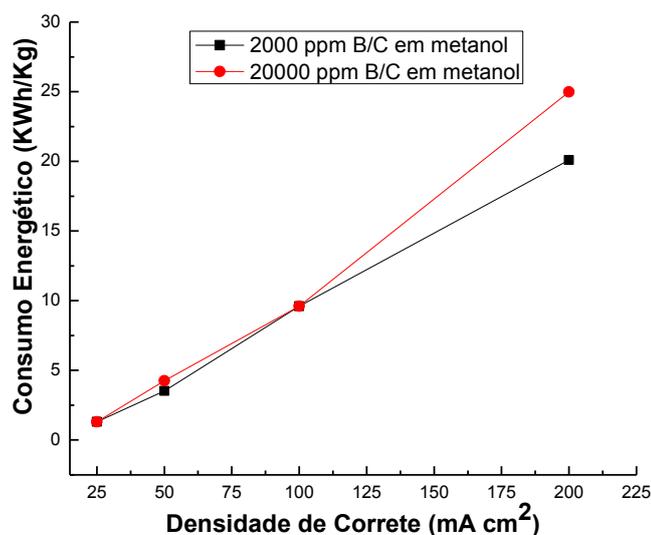
As análises dos dados mostrados nos gráficos de CI indicam que tanto os intermediário catecol como a hidroquinona apresentaram, aproximadamente, as mesmas concentrações independentemente da densidade de corrente aplicada e do tempo de eletrólise. Isso pode ser um indicio de que ambos os compostos formam o intermediário p-benzoquinona, conforme o mecanismo apresentado no item 2.3 (Figura 2.3). A concentração do intermediário p-benzoquinona aumenta na maioria das densidades de corrente aplicadas para os dois eletrodos estudados, sendo que na densidade de corrente de 200 mA cm<sup>-2</sup> aplicada ao eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol a concentração de p-benzoquinona começa a decair após 60 min, o que parece indicar que este composto pode estar se transformando nos ácidos maléico, fumárico e oxálico

e posteriormente em dióxido de carbono e água (item 2.3; Figura 2.3) o que confirma os resultados do COT nesta densidade de corrente.

O consumo de energia elétrica envolvida no processo de eletrooxidação do fenol foi estudado nas diferentes densidades de corrente para os dois eletrodos. Nas eletrooxidações realizadas, o potencial de célula ( $E_{cel}$ ) e a densidade de corrente elétrica (J) aplicada ditam o consumo elétrico (CE) por kg de COT removido, que está de acordo com a equação 5.3 mostrada abaixo [68]:

$$CE = \frac{E_{cell} \times J \times t}{m} \quad (5.3)$$

Os resultados do cálculo do consumo energético estão apresentados na Figura 5.13 em função das densidades de corrente aplicada.



**Figura 5.13** - Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de 2000 e 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h.

Observa-se através do gráfico mostrado acima que os eletrodos de DUNDB estudados apresentaram resultados similares em termos de consumo energético até a densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>, após esta densidade de corrente o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol demonstrou maior

consumo. Porém, é preciso lembrar que pelos resultados obtidos nas análises de Cl o fenol foi 100% degradado em  $75 \text{ mA cm}^{-2}$ , enquanto que a degradação do fenol para o mesmo tempo e densidade de corrente foi de 58,54% para o eletrodo de 2000 ppm B/C em metanol.

Sendo assim, através de todos os estudos comparativos entre esses dois eletrodos foi possível observar que o eletrodo de 20000 ppm B/C em metanol apresentou uma maior eficiência na degradação das soluções contendo fenol em todos os ensaios realizados, tanto para a remoção do COT, bem como em termos da formação de intermediários estudadas por Cromatografia de Íons. Esses resultados podem ser justificados pelo fato deste filme ser mais dopado e também apresentar a contribuição do TPA presente nos contornos de grãos, o que conseqüentemente pode contribuir num aumento da área eletroquímica e dos sítios ativos.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação apresentou importantes contribuições para o crescimento, caracterização e aplicação dos filmes de DUNDB em dois níveis de dopagem no processo de degradação eletroquímica do fenol. Também foi estudada a influência da limpeza do substrato no processo de crescimento dos filmes de DUNDB e a influência dos diferentes tipos de sementeira no aumento do processo de nucleação

Os resultados de caracterização morfológica mostraram filmes completamente fechados e sem a presença de rachaduras. Foi possível comprovar através das análises de Raman e Raios-X a alta qualidade dos filmes e os picos característicos relacionados com a presença do diamante assim como a influência do dopante nos espectros Raman. Além da análise de Raios-X indicar que os aglomerados de grãos em torno de 30 nm possuem orientação preferencial (111) com grãos de tamanho médio entre 8 e 10 nm para ambos os filmes de DUNDB.

A microscopia eletrônica de varredura dos filmes de DUNDB mostrou a morfologia do tipo *cauli-flower*, resultado da alta taxa de renucleação. As caracterizações permitiram concluir que os filmes crescidos por 16h evidenciaram um crescimento do tipo não colunar. Estes filmes obtiveram espessura média de 18,33  $\mu\text{m}$  muito superiores as obtidas por Souza, 2011<sup>111</sup> nas mesmas condições de crescimento e dopagem, consequência das altas taxa de crescimento.

A caracterização eletroquímica para determinar a janela de potencial deste trabalho mostrou um intervalo de potencial de aproximadamente 2V x Ag/AgCl para ambos eletrodos, ratificando os mesmos como bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos. A partir do estudo de cálculo de área ativa dos eletrodos foi possível observar que os resultados se mostraram infinitamente superiores aos demonstrados por Souza, 2011<sup>111</sup>. Este resultado pode estar associado ao tratamento de preparo dos substratos com partícula ND, que promovem um grande aumento na fase

de nucleação, ao aumento da rugosidade superficial dos filmes, aos elevados valores de dopagem com boro e ao aumento de  $sp^2$  nos contornos de grão.

Os tratamentos eletroquímicos mostraram que os eletrodos de DUNDB são eficientes na remoção de fenol das soluções baseado nos resultados de COT e CI. Ainda, através da técnica CI foi possível observar que os intermediários formados durante as degradações foram catecol, hidroquinona e p-benzoquinona. A presença destes intermediários indica que os eletrodos de DUNDB são eletrodos não ativos, pois seguem a rota de degradação proposta por XIAO, 2012<sup>40</sup>, apesar do intermediário resorcina não ter sido detectado.

## 7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O eletrodo que se mostrou mais eficiente em todo este estudo foi o de dopagem 20000 ppm B/C em metanol crescidos por 16h. Esse comportamento pode ser justificado por este eletrodo apresentar maior área de sítios ativos.

Através dos resultados obtidos nas análises de CI e de COT pode-se concluir que na primeira etapa do mecanismo de degradação do fenol em DUNDB, ocorre a formação dos intermediários catecol e hidroquinona e em uma segunda etapa do mecanismo estes intermediários são convertidos a p-benzoquinona que posteriormente é degradada a dióxido de carbono e água.

A continuidade do estudo relacionado ao crescimento dos filmes de DUNDB em diferentes dopagens é importante, pois através do mesmo será possível compreender com mais acuidade a etapa em que ocorre o processo de transição entre DNDB e DUNDB com a inclusão do dopante. Por outro lado, a eficiência dos eletrodos de DUNDB no POA eletroquímico do fenol, sugere o estudo do crescimento deste tipo de filme sobre outros substratos, como por exemplo, carbono vítreo, principalmente o reticulado. Este material oferece a grande vantagem de ser produzido com poros em várias dimensões. Isto aumentaria a área superficial dos eletrodos produzidos e conseqüentemente aumentaria sua eficiência nos processos eletroquímicos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KHAZI MAHAMMEDILYAS, B.; ARAVINDAN, R.; VIRUTHAGIRI, T. Recent advances in the Biodegradation of Phenol: A review. **Asian J. Exp. Biol. Sci.**, v 1, n.2, p. 219-234, 2010.
- [2] BENALI, M; GUY, C. Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models. **Journal of Environmental Engineering Science**, v. 6, p. 543-552, 2007.
- [3] BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C.. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais, **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.
- [4] COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I. AND MANTZAVINOS, D. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **J Chem Technol Biotechnol**, v 83, p.769–776, 2008.
- [5] C. COMNINELLIS, C. PULGARIN. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **J. Appl. Electrochem**, v 21, p. 703–708, 1991.
- [6] ZHANG, F.; LI, M.; LI, W.; FENG, C.; YUNXIAO JIN, GUO, X. CUI, J. Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. **Chemical Engineering Journal**, v 175, p. 349– 355, 2011.
- [7] PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X. M.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, CORREA, C. B. AND FOTI, G. **Diam. Rel. Mat.**, v 8, p.820, 1999.
- [8] COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I. AND MANTZAVINOS, D. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **J Chem Technol Biotechnol**, v 83, p. 769–776, 2008.
- [9] CHATZISYMEON, E.; FIERRO, S.; KARAFYLLIS, I.; MANTZAVINOS, D.; KALOGERAKIS, N.; KATSAOU-NIS, A. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO<sub>2</sub> electrode: experimental studies. **Catal Today**, v 151, p. 185-189, 2010.
- [10] TRAN, L. H.; DROGUI, P.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using

ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. **J Hazard Mater**, v 164, p. 1118–1129, 2009.

[11] HU, F.; CUI, X.; CHEN, W. Pulse electro-codeposition of Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–CNT electrode for phenol oxidation. **Electrochem Solid State Lett**, v 13, p20–23, 2010.

[12] MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; P.J. HEARD, P. J.; SMITH, J. A.; ROSSER, K. N. **Diamond Relat. Mater**, v 17, p. 105–117, 2008.

[13] ZHOU, D.; GRUEN, D. M.; QIN, L. C.; MCCAULEY, T. G.; KRAUSS, A. R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas. **Journal of Applied Physics**, v 84, p.61-68, 1998.

[14] ECKERT, M.; NEYTS, E.; BOGAERTS, A. Differences between Ultrananocrystalline and Nanocrystalline Diamond Growth: Theoretical Investigation of C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> Species at Diamond Step Edges. **Crystal Growth and Design**, v. 10, p. 4123-4134, 2010.

[15] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of phenol**, Washington D.C.: U.S.E.P.A, 2002.

[16] [http://www.rhodia.com.br/pt/news\\_center/news\\_releases/phenol\\_iso\\_certification\\_210108.tcm](http://www.rhodia.com.br/pt/news_center/news_releases/phenol_iso_certification_210108.tcm) – acesso em Junho de 2013.

[17] <http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20FENOL.pdf> – acesso em Junho de 2013.

[18] Resolução 397/2008 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

[19] <http://www.naturaltec.com.br/Tratamento-Agua-Oxidacao-Avancada.html> - acesso em Agosto de 2013.

[20] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G. Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis. **Environmental Electrochemistry**, p.361-497, 1997.

[21] COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 21, p.703-708, 1991.

[22] COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 23, p.108-112, 1993.

- [23] TEIXEIRA, C. P. A. B. Destruição de Compostos Potencialmente Tóxicos Utilizando Fotocatálise Heterogênea. 1997. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 1997.
- [24] INIESTA, J. et al. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO<sub>2</sub> anodes. **Water Research**, v. 35, n.14, p.3291-3300, 2001.
- [25] WU, Z., ZHOU, M. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 2698-2703, 2001.
- [26] PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S., DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n.13, p. 2849-2853, 2001.
- [27] FUKUNAGA, M. T. Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise foto-assistida. 2003. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2003.
- [28] RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, n.1, p. 98-105, 2005.
- [29] PANIC, V. et al. On the deactivation mechanism of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p.67-76, 2005.
- [30] ARSLAN, G. YAZICI, B., ERBIL, M., "the effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol", **J. Hazardous Mater.** v. B124, p. 37-43, 2005.
- [31] YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 296-302, 2006.
- [32] WU, D.; LIU, M.; DONG, D.; ZHOU, X. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 250-256, 2007.

- [33] BOSCO, M.; LARRECHI, M. S. Rapid and quantitative evaluation of the effect of process variables on the kinetics of photocatalytic degradation of phenol using experimental design techniques and parallel factor (PARAFAC) analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, p.1203-1207, 2008.
- [34] SADANA, A. AND JR KATZER. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution over copper oxide. **Ind. Eng. Chem. Fundam**, v 13 , p. 127-134, 1974.
- [35] PINTAR, A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents . **Catal. Today**, v. 77, p. 451, 2003.
- [36] SANTOS, A.; YUSTOS, P.; QUINTANILLA, A.; RODRIGUEZ, S.; GARCIA-OCHOA, F. **Appl. Catal.**,v. B39, p. 97, 2002.
- [37] SANTOS, A.; YUSTOS, P.; QUINTANILLA, A.; RUIZ, G.; GARCIA-OCHOA, F. **Appl. Catal.**, v. B61, p. 323, 2005.
- [38] MARSELLI, B.; GOMEZ, J. G.; MICHAUD, P.A.; RODRIGO, A.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. 79-83, 2003.
- [39] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.
- [40] DUAN, X. Y.; MAB, F.; YUAN, Z.; CHANG, L.; JIN, X. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO<sub>2</sub> anode, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.08.009>.
- [41] LI, X.; CUI, Y.; FENG, Y.; XIE, Z.; GU, J. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, **Water Research**, v 39, p. 1972–1981, 2005.
- [42] SIMOND, O.; COMNINELLIS, Ch. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO<sub>2</sub> anodes using Nafion® as electrolyte. **Electrochimica Acta**, Lausanne, v. 42, p. 2013- 2018, 1997.
- [43] MORAES, P. B. Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 2004.

- [44] HUITLE, M.; BRILLAS, Enric. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.
- [45] FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes, **Current Topics in Electrochemistry**. v. 5, p. 71-90, 1997.
- [46] COMNINELLIS, C. H. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste treatment. **Electrochim Acta**, v 39, p. 1857-1862, 1994.
- [47] PELEGRINO, R. L. et al. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.
- [48] KAPAŁKA, M.; GUERRAOU, R. The semantics of progress in lock-based transactional memory. In: ANNUAL ACM SIGPLAN-SIGACT SYMPOSIUM ON PRINCIPLES OF PROGRAMMING LANGUAGES (POLP'09), v. 36., 2009, Savannah, Georgia, USA. **Proceedings...** New York: ACM, 2009.
- [49] SWART, J. W. Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores. **UNICAMP**, v. 1, p. 400, 2004.
- [50] GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Science**, v.29, p. 211-259, 1999.
- [51] MASSARANI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. Hopping conduction in semiconducting diamond. **Physical Review B**, v. 17, p. 1758-1769, 1978.
- [52] GAJEWSKI, W.; ACHATZ, P.; WILLIAMS, O.A.; HAENEN, K.; BUSTARRET, E.; STUTZMANN, M.; GARRIDO, J.A. Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films. **Physical Review B**, v. 79, 2009.
- [53] BARNARD, A. S.; STERNBERG, M. Substitutional boron in nanodiamond, bulky-diamond, and nanocrystalline diamond grain boundaries. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 19307-19314, 2006.
- [54] MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N.; HEARD, P.J. Boron doping of microcrystalline and nanocrystalline

diamond films: Where is the boron going? **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1039, 2008.

[55] ZHOU, X. J.; SHI, J.; YANG, W. L.; KOMIYA, S.; ANDO, Y.; PLUMMER, W.; HUSSAI, Z. Multiple Bosonic Mode Coupling in the Electron Self-Energy of  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ , **Phys. Rev. Lett.**, v.96, p. 119701, 2006.

[56] WANG, S.; SWAIN, G. M. J. Spatially heterogeneous electrical and electrochemical properties of hydrogen-terminated boron-doped nanocrystalline thin deposited from an argon-rich  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}/\text{B}_2\text{H}_6$  Source gas mixture. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 3986-3995, 2007.

[57] ZHANG, J.; ZIMMER, J.W.; HOWE, R.T.; MABOUDIAN, R. Characterization of boron-doped micro- and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for MEMS applications. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 23-28, 2008.

[58] NESLÁDECK, M.; MARES, J.J.; TROMSON, D.; MER, C.; BERGONZO, P.; HUBIK, P.; KRISTOFIK, J. Superconductivity and low temperature electrical transport in B-doped CVD nanocrystalline diamond. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, p. S41-S44, 2006.

[59] FISHER, A. E.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 2553-60, 2004.

[60] TALL, O.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; SIGAUD, M.; VITTORI, O. Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 19, n.11, p. 1152-1159, 2007.

[61] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTHALIA, P.; SWAIN, G. M. Characterization and electrochemical responsiveness of boron-doped nanocrystalline diamond thin-films electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 879-888, 2003.

[62] SONTHALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 522, p. 35-44, 2004.

[63] ZHOU, Y.; ZHI, J.; ZOU, Y.; ZHANG, W.; LEE, S.T. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of cytochrome c covalently immobilized on a boron-doped nanocrystalline diamond electrode. **American Chemical Society**, v. 80, p. 4141-4146, 2008.

- [64] YANG, W.; BAKER, S.E.; BUTLER, J.E.; LEE, C.; RUSSELL JR., J.N.; SHANG, L.; SUN, B.; HAMERS, R.J. Electrically addressable biomolecular functionalization of conductive nanocrystalline diamond thin films. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 938-940, 2005.
- [65] CLUKERS, T.; GRINSVEN, B. V.; VANDENRYT, T.; JANSSENS, S.D.; WAGNER, P.; CEUNINCK, W.; THOELLEN, R.; DAENEN, M.; HAENEN, K. Boron doped nanocrystalline diamond temperature regulator for sensing applications. **Physica Status Solidi A**, v. 207, n. 9, p. 2110-2113, 2010.
- [66] SONG, M.J.; KIM, J. H.; LEE, S. K.; LEE, J.H.; LIM, D. S.; HWANG, S. W.; WHANG, D. Pt-polyaniline nanocomposite on boron-doped diamond electrode for amperometric biosensor with low detection limit. **Microchimica Acta**, v. 171, p. 249-255, 2010.
- [67] SIEW, P.S.; LOH, K.P.; POH, W.C.; ZHANG, H. Biosensing properties of nanocrystalline diamond film grown on polycrystalline diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 426-431, 2005.
- [68] TALL, O.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; SIGAUD, M.; VITTORI, O. Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 19, n. 11, p.1152-1159, 2007.
- [69] MUNA, G .W.; TASHEVA, N.; SWAIN, G.M. Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: A comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3674-3682, 2004.
- [70] SLJUKIC, B.; BANKS, C.E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R.G. Lead(IV) oxide-graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p.240-246, 2007.
- [71] AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. **Journal of Electrochemistry Chemical**, v. 658, p. 38-45, 2011.
- [72] CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670-1675, 2002.
- [73]. CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron**. 2013. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas

Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em:  
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE> - acesso em: Outubro, 2013

[74] FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-Ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, March 2007.

[75] METROLOGIA-RUGOSIDADE:  
<http://pt.scribd.com/doc/28309712/Metrologia-Rugosidade> - acesso em Junho, 2013

[76] BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; MURET, P. Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 13. p. 282-286, 2004.

[77] ERZ, R.; DOÜTTER, W.; JUNG, K.; EHRHARDT, H. Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films, **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 449-453, 1993.

[78] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Potenciostato3.jpg> – acesso em Junho, 2013.

[79] SILVA, L. L. G. Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos. (Doutorado em Ciência no curso de Física na Área de Física de Plasma)- **Instituto Tecnológico de Aeronáutica**, São José dos Campos, 2001.

[80] KISSNGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 702-704, 1983.

[81] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods** – fundamentals and applications. 5<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 213-231.

[82]. ALCAIDE, R. L. M.; FORTI, M. C. **Protocolo para determinação de carbono total em soluções aquosas**. 1. Ed. São José dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 24 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.43-NTC). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86MTS> - acesso em: Outubro, 2013.

[83] CARR, S. A.; BAIRD, R. B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone – peroxide oxidation using FT-IR. **Wat. Res.**, v. 34, n.16, p. 4036 – 4048, 2000.

- [84] MASCOLO, G.; LOPEZ, A.; JAMES, H.; FIELDING, M. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution I: ozonation. **Wat. Res.**, v. 35, n. 7, p. 1695 – 1704, 2001.
- [85] AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Protocolo de Determinação de Compostos Fenólicos em Soluções aquosas por Cromatografia Iônica. São José dos Campos: **INPE**, 2013.
- [86] KOPF, A.; LUX, B.; HAUBNER, R. S. Substrate effects during nucleation and growth of cvd diamond. **New diamond and frontier carbon technology**, v.11, n.1, p. 11-23, 2001.
- [87] LEE, S. T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films; nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25, p. 123-154, 1999.
- [88] SMOLIN, A. A.; RALCHENKO, V. G.; PIMENOV, S. M.; KONONENKO, T. V.; LOUBNIN, E. N. Optical monitoring of nucleation and growth of diamond films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, p. 3449–3451, 1993.
- [89] WILLIAMS, O. A.; DOUHERET, O.; DAENEN, M.; HAENEN, K.; SAWA, E. O.; TAKAHASHI, M. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond. **Chem. Phys. Lett.**, v. 445, p. 255–258, 2007.
- [90] BARROS, R. C. M.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; SOUZA, T. M.; AIROLDI, V. J. T.; LEITE, N. F.; IHA, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1323-1332, 1996.
- [91] BEYER, M.; BUDDE, K.; HOLZAPFEL, W. Organic contamination of silicon wafers by buffered oxide etching. **Applied Surface Science**, v. 63, p. 88-92, 1993.
- [92] ZHANG, S.; SHAO, Y.; YIN, G.; LIN, Y. Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 372-377, 2011.
- [93] XUEZHANG LIU, X.; YU, T.; WEIA, Q.; YUA, Z.; XU, X. G. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **Physicochem. Eng. Aspects**, v. 412, p. 82– 89, 2012.
- [94] CAMPOS, R. A.; AIROLDI, V. J. T.; BAGNATO, O. R.; MORO, J. R.; CORAT, E. J. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron Beamlines. **Vacuum**, v. 89, p. 21 – 25, 2013.

- [95] CORRES, J. M.; ARREGUI, F. J.; MATIAS, I. R. Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nanostructured sensitive coatings. **Sensors and Actuators B**, v. 122, p. 442-449, 2007.
- [96] GIRARD, H.; PERRUCHAS, S.; GESSET, C.; CHAIGNEAU, M.; GACOIN, T. Electrostatic Grafting of Diamond Nanoparticles: A Versatile Route to Nanocrystalline Diamond Thin Films. **ACS. Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p. 2738-2746, 2009.
- [97] J. E. BUTLER, J. E.; A. V. SUMANT, A. V. The CVD of nanodiamond materials. **Chem. Vap. Deposition**, v. 14, p.145, 2008.
- [98] WANG, J.; SWAINA, G. M.; TACHIBAN, T.; KOJI KOBASHI, K. The incorporation of Pt nanoparticles into boron-doped diamond thin-films: dimensionally stable catalytic electrodes. **J. New Mat. Electrochem. Systems**, v. 3, p. 75-82, 2000.
- [99] SHIHUA WANG, S.; SWOPE, V. M.; BUTLER, J. E.; FEYGELSON, T.; SWAIN, G. M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H<sub>2</sub>-rich source gases. **Diamond & Related Materials**, v. 18, p. 669–677, 2009.
- [100] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P.; SWAIN, G. M. Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film **Electrodes Chem. Mater.**, v.15, n. 4, p. 879–888, 2003.
- [101] JENG, D. G.; TUAN, H. S.; SALAT, R. F.; FRICANO, G. J. Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates. **Appl. Phys. Lett.**, v. 56, p. 1968, 1990.
- [102] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; PHILO, S. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Trans. R. Soc. Lond.**, v. A 36, p. 2477-2512, 2004.
- [103] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline Diamond. **Physical Review B**, v. 63, p.121405(R), 2001.
- [104] SHENDEROVA, O. A.; DIETER M. GRUEN, D. M.. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties, and applications. **Materials science and process technology series**, 2006.

- [105] WANG, S.; SWOPE, V. M.; BUTLER, J. E.; FEYGELSON, T.; SWAIN G. M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H<sub>2</sub>-rich source gases. **Diamond & Related Materials**, v. 18, p. 669–677, 2009.
- [106] GRANGER, M. C.; SWAIN, G. M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. **J. Electrochemical society**, v. 146, p. 4551-4556, 1999.
- [107] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P.; G.M. SWAIN, G. M. Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 879, 2003.
- [108] BHATTACHARYYA, S.; AUCIELLO, O.; BIRRELL, J.; CARLISLE, J. A.; CURTISS, L. A.; GOYETTE, A. N.; GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. R.; SCHLUETER, J.; SUMANT, A.; ZAPOL, P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 144, 2001.
- [109] SWAIN, G. M. Electrically conducting diamond thin films. In: BARD, A.J.; RUBINSTEIN, I. (Eds.). **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, v. 22, p. 181, 2004.
- [110] SANTOS, M.; AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F.A.; FERREIRA, N. G. The Effect of pH on Electro-Oxidation of Phenolic Compounds at Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Films (BDND). **ECS Trans.**, v. 43, p. 151-157, 2012.
- [111] SOUZA, F. A. Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. 2011. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARN67P> - acesso em: Outubro, 2013.



## APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES

**SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., SOUZA, F.A., FERREIRA, N.G. The Effect of pH on Electrooxidation of Phenolic Compounds at Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Films (BDND). **ECS Transaction**, 43, 151 – 157 (2012).

**SANTOS, M.**, Campos, R.A., AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Nanocrystalline diamond films prepared with different diamond seeding processes of 4 nm e 0.25 µm diamond powders. Accepted for The Scientific Committee of the Ninth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2013.

**SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., SOUZA, F.A., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Boron-doped ultra/nanocrystalline diamond films obtained with different growth times and boron doping levels. Accepted for The Scientific Committee of the Ninth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2013.

## APÊNDICE B: PARTICIPAÇÃO EM SIMPÓSIOS E CONGRESSOS

**SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Boron-doped nanocrystalline diamond films for phenol degradation. In: XI Brazilian MRS meeting, Encontro da SBPMat 2012, Florianópolis (SC).

AZEVEDO, A.F., **SANTOS, M.**, BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Boron-doped Diamond electrodes applied for phenolic compounds detection. In: XI Brazilian MRS meeting, Encontro da SBPMat 2012, Florianópolis (SC).

**SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., Baldan, M.R., FERREIRA, N.G. Desempenho eletroquímico de eletrodos de filmes de diamante nanocristalinos. In: XXXII CBRAVIC, Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência 2012, São José dos Campos (SP).

**SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Influência do Processo de Semeadura nos Filmes de DNDB Crescidos sobre Silício na Degradação Eletroquímica do Fenol – Apresentação Oral. In: XIX SIBEE, Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão (SP).

SILVA, L.M., **SANTOS, M.**, AZEVEDO, A.F., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G., BELOTO, A.F. Growth time influence to produce boron doped nanocrystalline diamond films on porous silicon substrate. In: XII Brazilian MRS meeting, Encontro da SBPMat 2013, Campos do Jordão (SC).

**SANTOS, M.;** SARTORI, A.; CORRÊA, F.M.; ELISEI, C.C.A. Projeto Produção e Reciclagem de Alumínio: em busca de novos talentos no Ensino Público. In: IV Simpósio de Tecnologia da Fatec Pindamonhangaba, 2011.

## **APÊNDICE C: ATIVIDADES EXTRACURRICULARES NA FATEC DE PINDAMONHANGABA (2011– 2013)**

**C.1** Elaboração, coordenação e aplicação do projeto: PRODUÇÃO E RECICLAGEM DE ALUMÍNIO: *EM BUSCA DE NOVOS TALENTOS NO ENSINO PÚBLICO*; com a participação dos professores: Alexandre Sartori, Fernando Maurício Corrêa e Cristina de Carvalho Ares Elisei.

### **C.2** Orientação de Trabalhos de Conclusão de Curso:

- Alunos: Andréa Crisitina Ribeiro, Márcia Cristina Pádua de Araújo e Emerson Vizzoto de Barros- “Análise e Perspectivas Sustentáveis para a Cidade de Pindamonhangaba: Impacto das Mudanças Climáticas nas Cidades” (2011);

- Alunos: Carolina Aparecida Mossolim Moreira, Maria Lucivânia da Silva e Regina Beatriz Aparecida de Moraes Barros – “Gestão das Águas no Meio Urbano: Uso racional da água, preservação de rios e matas ciliares, controle do despejo de resíduos sólidos em mananciais de águas doce, aumento, permeabilidade e infiltração das águas pluviais no espaço urbano” (2011);

- Alunos: Eliana F.S.M. Santos, Lucia H.A.R. Bondioli, Marluce Freitas e Renato Guaycuru Mendonça – “Gestão de resíduos orgânicos, inorgânicos e perigosos em Pindamonhangaba” (2011);

- Alunos: Eliana Gomes, Ivone Madureira Antunes e Tiago Augusto Januário – “Análise e Perspectivas Sustentáveis para a Cidade de Pindamonhangaba: Fonte econômica – indústrias, comércio, etc...” (2011);

- Aluna: Rosana Mika Inaoka – “Análise e Perspectivas Sustentáveis para a Cidade de Pindamonhangaba: Planejamento Urbano e Qualidade de Vida” (2011);

- Alunos: Luiran do Nascimento e Bruno de Castro Barbosa – “Caracterização de tubulação para transporte de soja do Estado de Mato Grosso até o Porto de Paranaguá, no Paraná” (2012);

- Aluno: Tiago Augusto Libanoro de Oliveira  
Tema – **“ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DE CORROSÃO EM UMA JUNTA SOLDADA”**.

Situação – em andamento

Curso - Tecnologia em Mecânica - Processos de Soldagem (2012-2013).

**C.3** Auxílio na elaboração e participação no I DIPAT (Dia Interno de Prevenção de Acidentes no Trabalho) da Fatec de Pindamonhangaba, realizado no dia 03 de Junho de 2013. Foram apresentados 8 dos pôsteres com o resultados das pesquisas realizadas pelos alunos do Segundo Semestre do Curso Superior de Tecnologia em Manutenção Industrial durante as aulas de Atividade Autônoma.

Pôster 1 – **“SEGURANÇA SAÚDE NO TRABALHO, PREVIDENCIA E LEGISLAÇÃO TRABALHISTA PARA TECNOLOGOS EM MANUTENÇÃO INDUSTRIAL”**.

Alunos: Nelton Nielson Silva, Heryston Gliesser, Marcos Paulo, João Paulo e Mauro Mariano.

Pôster 2 – **“SÍNDROME DA IMUNODEFICIÊNCIA ADQUIRIDA (AIDS)”**.

Alunos: Paulo Roberto Pereira Fornitano, Marcelle Cesario de Souza e Ulisses Matheus da Silva.

Poster 3 – **“BASES TÉCNICAS PARA O CONTROLE DOS FATORES DE RISCO E A MELHORIA DOS AMBIENTES E CONDIÇÕES DE TRABALHO”**.

Alunos: Anderson F. Rodrigues, Luciano R. Brandão, Mauro M. do Nascimento e Paulo G. Pereira.

Pôster 4 – **“METODOLOGIAS DE INVESTIGAÇÃO E ANÁLISE DE ACIDENTES E DOENÇAS NOS TRABALHOS DE MANUTENÇÃO”**.

Alunos: Anderson Roberto, Diego Augusto Ferreira, Rodrigo Fernandes de Lima e Wellington Soares.

Pôster 5 – **“ESTUDO DO AMBIENTE, DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO E RISCOS ORIGINADOS PELAS AULAS NOS LABORATÓRIOS DA FATEC PINDAMONHANGABA”**.

Alunos: Rafael Borges, Alessandro Casagrande, Sandro Silva e Alexandre Monteiro.

**Pôster 6 - NOÇÕES SOBRE ACIDENTES E DOENÇAS NO TRABALHO DECORRENTES DE EXPOSIÇÃO AOS RISCOS EXISTENTES NOS LABORATÓRIOS DA FATEC PINDA.**

Alunos: Luís Ricardo, Rodrigo Dias, Juvenal Dionísio, Kleber Sousa e Amaro Batista.

**Pôster 7 – “NOÇÕES SOBRE A LEGISLAÇÃO TRABALHISTA E PREVIDENCIÁRIA RELATIVAS À SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO DESENVOLVIDO NA FACULDADE”.**

Alunos: Adônis Gomes, Clebson Tavares de Souza, Jefferson Alexandre Joffre Silva, João Paulo Ribeiro de Mello e Tiago Fernando dos Santos.

**Pôster 8 – “AIDS E MEDIDAS DE PREVENÇÃO”.**

Alunos: Gustavo Gomez, Cesar Feres e Rafael Salgado.

**C.4 CONGREGAÇÃO DA FATEC DE PINDAMONHANGABA.**

Representante dos Profs. Associados do Curso de Manutenção Industrial desde 2011 até o momento.

Obs.: A Congregação é o órgão de supervisão do ensino, da pesquisa e da extensão de serviços à comunidade da Faculdade.