MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.21.18.10-TDI

ELETRODOS DE DIAMANTE MODIFICADOS COM COBRE POR PROCESSO ELECTROLESS APLICADOS NA REMOÇÃO DE NITRATO UTILIZANDO REATOR DE FLUXO

Carlos Felipe Pereira

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 Andrea Boldarini Couto, aprovada em 01 de abril de 2015.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JC6DJ8>

INPE
São José dos Campos
2015

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

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):
Presidente:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Membros:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)
Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)
Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Drª 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)
Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.21.18.10-TDI

ELETRODOS DE DIAMANTE MODIFICADOS COM COBRE POR PROCESSO ELECTROLESS APLICADOS NA REMOÇÃO DE NITRATO UTILIZANDO REATOR DE FLUXO

Carlos Felipe Pereira

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 Andrea Boldarini Couto, aprovada em 01 de abril de 2015.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JC6DJ8>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Pereira, Carlos Felipe.

P414e Eletrodos de diamante modificados com cobre por processo electroless aplicados na remoção de nitrato utilizando reator de fluxo / Carlos Felipe Pereira . – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxvi + 88 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.21.18.10-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadoras : Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto.

1. DDB. 2. Eletrôquimica. 3. Reator de fluxo. 4. Cobre. 5. Nitrato. I.Título.

CDU 679.826

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

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. Andrea Boldarini Couto

Andrea Boldarini Couto

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

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Washington Luiz Alves Corrêa

Convidado(a) / USF / Itatiba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

Título: ***"Eletrodos de diamante modificados com cobre por processo Electroless aplicados na remoção de nitrato utilizando reator de fluxo."***

Aluno (a): ***Carlos Felipe Pereira***

São José dos Campos, 01 de Abril de 2015

“A mente vê o que escolhe ver”.

M. Williany P. Andade .

A minha família e a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Dilma Alves de Santana e avó Deijanira Alves de Santana pelos ensinamentos, incentivo e apoio ao longo da minha vida.

As minhas orientadoras, Dra. Andrea Boldarini Couto e Dra. Neidenei Gomes Ferreira, pela oportunidade, confiança, ajuda e ensinamentos sem os quais seria impossível o desenvolvimento deste trabalho.

A Mildred Caroline Élis Ribeiro, pela amizade e indicação.

A Silvia Oishi pelas análises FTIR, discussões a respeito de crescimentos de filmes e amizade.

Ao Dr. Osny de Toledo, pela amizade, inspiração, exemplo e por ser merecidamente um dos melhores professores que já conheci.

Aos amigos do INPE Anderson Kenji Okazaki e Michel Felipe Lima de Araújo, pelo companheirismo durante o curso das disciplinas.

Ao LAQUATEC pelo uso do laboratório e do cromatógrafo de íons.

A Dra. Maria Lúcia Brison, pelas imagens de MEV e ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan, Wanderson Carvalho e André Ferreira Sardinha pela ajuda no laboratório, caracterização Raman e crescimento dos filmes. Ao Dr. João Paulo Barros Machado, pela ajuda na DRX. À Wanderlene Carvalho de Oliveira pela ajuda no laboratório. Ao Carlos Daniel Meneghetti pelo auxílio durante a cromatografia iônica. Ao Luiz Carlos Rosa, pelos ensinamentos no reator de crescimento de filmes e a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta a produ ão, caracteriza ão e aplica ão de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) e modificados com cobre a partir do processo de deposi ão via *Electroless.* Este processo visou aumentar a área condutiva do eletrodo e sua seletividade na redu ão de ons nitrato utilizando reator eletroqu mico de fluxo. Os filmes de diamante foram crescidos sobre substratos de titânio atrav s da t cnica de deposi ão qu mica a partir da fase vapor ("*Chemical Vapor Deposition*"- CVD) em um reator assistido por filamento quente em dois n veis de dopagem. A deposi ão de Cu sobre os filmes de DDB foi investigada em fun ão dos parâmetros de deposi ão como pH da solu ão e tempo de deposi ão bem como a influ ncia das etapas de sensibiliza ão e ativa ão. Para ambas as dopagens, os comp sitos DDB/Cu apresentaram uma morfologia de pequenos grãos em toda a superf cie do DDB, quando o processo de deposi ão foi realizado em pH 12. Em valores de pH 8 e pH 10 nenhum dep sito de Cu foi verificado para tempos de deposi ão de at 180 s. Em geral, a taxa de dep sito de Cu aumentou com o aumento do tempo de deposi ão, em ambas as dopagens. Para eletrodos mais dopados, observou-se maior densidade e melhor uniformidade de part culas de Cu sobre a superf cie do filme comparado com os eletrodos menos dopados. As etapas de sensibiliza ão e ativa ão foram essenciais na deposi ão de Cu em ambas as dopagens. Considerando a redu ão de nitrato no reator eletroqu mico de fluxo, os resultados preliminares mostraram maior efici ncia na eletr lise de nitrato para fluxos de 300 L h^{-1} quando o DDB foi utilizado tanto no cátodo como no ânodo, simultaneamente. Isto pode estar relacionado à menor adsor ão de impurezas sobre o filme devido ao regime turbulento do reator. De outra forma, quando se utilizou DDB/Cu na região cat dica uma maior efici ncia na eletr lise foi obtida para o fluxo de 50 L h^{-1}, o que pode estar associado ao menor processo de adsor ão de hidrog nio no eletrodo promovido pelo Cu.

DIAMOND ELECTRODES MODIFIED BY ELECTROLESS COPPER APPLIED IN THE DEGRADATION OF NITRATE IN FLOW ELECTROCHERMICAL REACTOR

ABSTRACT

This work shows the production, the characterization, and the application of boron doped diamond (BDD) electrodes modified with copper by using the *Electroless* deposition. This process aimed to increase the BDD conductive area as well as its selectivity in the nitrate ions reduction using the flow electrochemical reactor. Diamond films were grown on titanium subtractive by Chemical Vapor Deposition (CVD) technique using an hot filament assisted reactor using two doping levels. The cu deposition on BDD films was investigated as function of the parameters as the solution pH and the deposition time in addition to the influence of sensitization and activation steps in the process efficiency. For both doping levels, the BDD/Cu composites presented the morphologies composed by small grains in the entire BDD surface, for deposition process made at pH 12. On the other hand, no Cu deposits were observed at pH 8 and Ph 10 for deposition times up to 180 s. In general, the Cu deposition rate increased with the deposition time increase for both doping levels. A higher deposit density as well as a better Cu particles uniformity were observed for higher doped electrodes in comparison to those for the lower doped electrodes. Considering the nitrate reduction using the flow electrochemical reactor, the preliminary results showed the highest electrolysis efficiency for flow rates of 300 L h^{-1} when BDD electrodes were used in both as anode and as cathode simultaneously. This behavior may be associated to the lower impurity adsorption on the film surface due to the turbulent flow reactor. Otherwise, when BDD/Cu was used as cathode, the best efficiency was obtained for flow rate of 50 L h^{-1}, which may be associated to the low hydrogen adsorption on the electrode surface due to the Cu presence.

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 2.1 - Representa ão esquemática da oxida ão superficial ocorrida na etapa do Pr tratamento da *Electroless*.....9

Figura 2.2 - Representa ão esquemática da intera ão on/dipolo estabelecida na superf cie do material entre o estanho e o oxig nio na etapa da sensibiliza ão da *Electroless*.....10

Figura 2.3 - Representa ão esquemática da intera ão do tipo For a de Wan der Walls estabelecida na superf cie do material entre o paládio e o oxig nio na etapa da ativa ão da *Electroless*.....11

Figura 2.4 - Representa ão esquemática da deposi ão metálica atrav s da redu ão dos ons Cu^{2+} promovida pelo formalde do na etapa da deposi ão da *Electroless* 13

Figura 2.5 - Imagem comparativa da solu ão de cobre antes e depois da sua complexa ão ..... .15

Figura 3.1 - Imagem do reator eletroqu mico de fluxo utilizado nas degrada es de nitrato 26

Figura 3.2 - Desenho esquemático do reator eletroqu mico mostrando o componente interno (B) e os componentes externos (A) e (C)....27

Figura 3.3 - Esquema do processo de emissão dos fotoel trons.....32

Figura 4.1 - Imagens de MEV filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 e (B) 15000 ppm B/C 35

Figura 4.2 - Espectros Raman dos filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 ppm e (B) 15000 ppm B/C.....37

Figura 4.3 - Curva de MSP para a dopagem de 15000 ppm B/C na frequ ncia de 10 kHz e 10 mV de amplitude 38

Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR da superf cie dos filmes de DDB: (A) antes do tratamento eletroqu mico e (B) depois do tratamento eletroqu mico.....40

Figura 4.5 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com dep sitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.....42

Figura 4.6 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com dep sitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.....43

Figura 4.7 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com dep sitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposi ão de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.....45

Figura 4.8 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com dep sitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposi ão de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.....47

Figura 4.9 - Imagens de MEV dos filmes de DDB com dep sitos de Cu em pH 12, sem sensibiliza ão e ativa ão, com o tempo de deposi ão de 2400 s e dopagem de: (A) 5000 ppm B/C e (B) 15000 ppm B/C...48

Figura 4.10 - Espectro representativo de DRX dos filmes de DDB ap s a deposi ão de nanopart culas de Cu.....50

Figura 4.11 - Voltamograma linear de varredura em meio de 1 mmol L^{-1} tampão BR pH=3 + 0,01 mol L^{-1} KNO3 e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} para o eletrodo de DDB/Cu nos tempos de deposi ão de: (A) 30 , (B) 60 e (C) 180 s.....51

Figura 5.1 - Redu ão de nitrato na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em fun ão do fluxo variado em : (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h^{-1}.....55

Figura 5.2 - IMAGEM XPS(colocar).....56

Figura 5.3 - Redu ão de nitrato na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} em fun ão do fluxo variado em: (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h^{-1} 58

Figura 5.4 - Redu ão de nitrato no fluxo de 300 L h^{-1} utilizando as densidade de corrente de: (A) 20 e (B) 200 mA cm^{-2}.....60

Figura 5.5 - Redu ão de nitrato no fluxo de 300 L h^{-1} com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.....63

Figura 5.6 - Redu ão de nitrato no fluxo de 50 L h^{-1} com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.....65

Figura 5.7 - Redu ão de nitrato utilizando DDBCu em meios de: (A) sulfato de potássio, (B) tampão carbonato e (C) tampão fosfato fun ão do fluxo de 50 L h^{-1}.....67

LISTA DE TABELAS

Pag.

Tabela 2.1 - Potencial Padrão Redox a 25ºC..... 12

Tabela 2.2 - Agentes Complexantes 14

Tabela 4.1 – Rela ão das deposi es metálicas e suas respectivas condi es de dopagem, pH, tempo e uso de sensibiliza ão e ativa ão.....53

Tabela 5.1 - % de concentra ão de massa de C 1s, O 1s, N 1s, K 2p e S 2p obtidas dos espectros de XPS.....57

Tabela 5.2 - Rela ão entre o consumo energ tico da degrada ão de nitrato em duas densidades de corrente: 20 e 200 mA cm^{-2}.....62

Tabela 5.3 - N veis de carga dos n s do sistema para cada invoca ão de servi o do caso de uso enviar telecomando.....68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Pag.

BR	Britton-Robinson.....30
CVD	*Chemical Vapor Deposition* (Deposi ão Qu mica da Fase Vapor).....5
CCST	Centro de Ci ncia do Sistema Terrestre.....1
DDB	Diamante Dopado com Boro.....2
DDB/Cu	Diamante Dopado com Boro e Modificado com Cobre.....4
DRX	Difratometria de Raios X.....4
EDX	Energia Dispersiva de Raios X.....24
EDTA	Ácido etilenodiaminotetrac tico.....14
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia Por Transformada de Fourier).....4
HPHT	*High Pressure High Temperature* (Altas Press es e Altas Temperaturas).....5
HFCVD	*Hot Filament Assited Chemical Vapor Deposition* (Deposi ão Qu mica a Vapor Assistida por Filamento Quente).....7
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.....1
IQSC	Instituto de Qu mica de São Carlos.....25
LAS	Laborat rio Associado de Análises e Sensores.....1

LABEMAC	Laborat rio de Eletroqu mica e Materiais Carbonosos.....1
LAQUATEC	Laborat rio de Pesquisa Ambiental em Aeross is, Solu es Aquosas e Tecnologias.....1
MEV	Microscopia Eletr nica de Varredura.....4
MSP	Mott-Shotcktty Plot.....4
PVC	Policloreto de Vinila.....25
PVD	Physical Vapor Deposition (deposi ão f sica a partir da fase vapor.....3
TEA	Tri etanol anilina.....14
UNESP	Universidade Estadual Paulista.....31
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas.....25
USP	Universidade de São Paulo.....25
UHV	*Ultra High Vaccum* (Ultra alto vácuo).....33
VL	Voltametria Linear.....30
XPS	*X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia de Fotoel trons de Raios X).....28

LISTA DE SÍMBOLOS

Pag.

A	Amp re.....22
$Ag/AgCl/KCl_{sat}$	Eletrodo de Refer ncia de Prata/Cloreto de Prata.....23
CE	Consumo Energ tico.....61
CEs	Consumo Energ tico Espec fico.....61
cm	Cent metros.....18
ε_D	Permissividade do diamante.....38
ε_0	Permissividade no vácuo.....38
e	Carga do el tron.....38
E	Potencial.....61
EB	Energia de liga ão de um dado n vel eletr nico.....33
Ek	Energia cin tica do f ton.....33
g	Gramas.....62
h	Hora.....5
hu	Energia do f ton.....33
Hz	Hertz.....23
I	Corrente aplicada.....61
k	Constante de Boltzman.....38
L	Litro.....23
m	Metro.....5

min	Minuto.....17
N_D	Densidade efetiva dos portadores.....38
s	Segundo.....24
sat	Saturado.....23
Sccm	Cent metro C bico por Minuto.....22
t	Tempo.....61
V	Volts.....10
φ	Fun ão trabalho do material.....33
Δm	Diferen a entre a massa inicial e a massa final de nitrato durante a degrada ão.....61

SUMÁRIO

Pag.

1 INTRODUÇÃO 1

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 Crescimento de filmes de diamante dopado.....5

2.2 Deposi ão de cobre via *Electroless*.....7

2.3 Degrada ão de nitrato.....17

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 21

3.1 Crescimento dos filmes de DDB.....21

3.2 Deposi ão de part culas de Cu sobre os filmes de DDB.....23

3.3 Degrada ão de nitrato em reator eletroqu mico de fluxo.....25

3.4 T cnicas de caracteriza ão morfol gica, estrutural, eletroqu mica e na aplica ão do material.....28

3.4.1 Microscopia Eletr nica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS).....28

3.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....29

3.4.3 Mott Schottky Plot (MSP).....29

3.4.4 Difratometria de Raios X (DRX).....30

3.4.5 Voltametria Linear (VL).....30

3.4.6 Cromatografia de Íons.....31

3.4.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)...31

3.4.8 Espectroscopia de Fotoel trons Excitados por Raios X (XPS).....31

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 35

4.1 Caracteriza ão dos filmes de DDB.....35

4.1.1 Microscopia Eletr nica de Varredura.....35

4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....36

4.1.3 Determina ão do n mero de portadores: curvas de MSP.....37

4.2 Influ ncia dos parâmetros da *Electroless*.....39

4.2.1 Influ ncia do pH na deposi ão metálica.....41

4.2.2 Influ ncia do tempo na deposi ão metálica.....44

4.2.3 Influ ncia das etapas de sensibiliza ão e ativa ão na deposi ão metálica.....47

5 APLICAÇÃO DOS FILMES DE DDB OU DDB/Cu NA DEGRADAÇÃO DENITRATO EM REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO..... 53

5.1 Influ ncia do fluxo na degrada ão.....54

5.2 Influ ncia da densidade de corrente na degrada ão.....58

5.3 Degrada ão com DDB modificado com cobre na região cat dica.....61

5.4 Degrada ão com varia ão no eletr lito suporte.....64

6 CONCLUSÃO 67

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 69

1 INTRODUÇÃO

Esta disserta ão parte das exig ncias estabelecidas para a obten ão do t tulo de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espacial, na área de Ci ncia e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho foi realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Laborat rio de Eletroqu mica e Materiais Carbonosos (LABEMAC) do Laborat rio Associado de Sensores e Materiais (LAS) com apoio do Laborat rio de Aeross is, Solu es Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do Centro de Ci ncia do Sistema Terrestre (CCST).

A qualidade da água potável no mundo tem sido diretamente afetada por fatores antropog nicos [1]. Al m do problema da disponibilidade de água potável, há a questão da polui ão pelas águas residuais descartadas de domic lios, estabelecimentos comerciais e ind strias por meio de esgotos sanitários. É poss vel observar os impactos gerados pela contamina ão dos recursos h dricos em toda a sociedade, bem como na sa de p blica [2], afetando principalmente os locais onde a água não recebe nenhum tipo de tratamento. Entre os materiais encontrados como contaminantes das fontes de len is freáticos responsáveis por causar danos para os cursos de águas naturais está o on nitrato, gerado devido ao uso de produtos fertilizantes contendo grandes concentra es de compostos nitrogenados bem como inorgânicos e de esterco animal, em planta es; cultivo do solo; esgoto humano depositado em sistemas s pticos e deposi ão atmosf rica [3]. Uma preocupa ão recente trata do aumento dos n veis de on nitrato na água potável, particularmente em água de po os em localidades rurais, sendo a principal fonte deste nitrato a lixivia ão de terras cultivadas para os rios e fluxos de água, podendo contaminar extensas áreas [4]. O consumo de altas concentra es de on nitrato por meio das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à sa de: a indu ão à metahemoglobinemia [5] e a forma ão potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinog nicas [6]. Doen as relacionadas com a falta de tratamento da água são uma realidade, desta forma, com o intuito de solucionar estes problemas, muitos trabalhos t m

sido desenvolvidos para melhorar a qualidade da água em lagos, rios, aqu feros e gestão dos recursos h dricos brasileiros [7-9].

Há vários estudos que visam fazer a remo ão do nitrato da água, os quais utilizam diferentes t cnicas tais como: tratamento biol gico [10], troca i nica [11], osmose reversa [12], catalise heterog nea [13] e eletroqu mica [14, 15, 16, 17, 18]. A troca i nica uma t cnica bastante utilizada por remover apenas o on desejado. No entanto, a troca i nica gera grande quantidade de res duos que necessitam passar por um processo de tratamento, o que acarreta um aumento no pre o do processo final. Outra t cnica utilizada o tratamento biol gico, que considerada viável quando a concentra ão de nitrato de 10^{-3} mol L^{-1}. Por m para concentra es superiores essa t cnica inviável; pois necessita de um longo tempo de degrada ão, de monitoramento constante de diversos parâmetros (pH, temperatura, fonte de carbono), remo ão dos produtos e dos micro-organismos. Com isso a eletroqu mica tem se mostrado uma excelente t cnica para remo ão de nitrato, pois apresenta vantagens tais como: custo relativamente baixo, ser uma t cnica segura, utiliza pequenas áreas para implanta ão da planta, e ser ambientalmente correta devido ao fato de utilizar a troca de el trons no processo de redu ão/oxida ão eletroqu mica.

Na eletroqu mica, os materiais mais estudados no processo de redu ão dos ons nitrato são a Pt [19, 20], Pd [21], Ni [22], Fe [15], Cu [23], diamante dopado com boro (DDB) [18, 24, 25] entre outros. Dentre estes materiais, o DDB tem sido extensivamente utilizado como material de eletrodo devido suas propriedades peculiares incluindo a ampla janela de potencial, possibilitando o trabalho em extremos da região cat dica e an dica, resist ncia à corrosão, alta condutividade el trica e t rmica, baixa corrente de fundo e a alta in rcia qu mica [26].

Os filmes de DDB podem ter as suas propriedades aperfei oadas por meio da modifica ão superficial realizada atrav s da deposi ão de part culas metálicas. Segundo Welch e seus colaboradores [27], a modifica ão da superf cie do eletrodo apresenta vantagens tais como: maior área superficial efetiva e melhora na atividade catal tica. Dessa maneira, há um aumento na rugosidade

da superf cie, o que acarreta um aumento da área condutora do eletrodo e uma melhora na seletividade e sensibilidade do processo eletroqu mico [27, 28]. Portanto, para uma melhor redu ão eletroqu mica de ons nitrato pode-se realizar a deposi ão de part culas metálicas sobre o filme de DDB. Embora muitos metais sejam utilizados na redu ão de nitrato, o Cu exibe um efeito catal tico sobre o hidrog nio limitando sua adsor ão sobre a superf cie do catodo, aumentando assim o processo de redu ão de nitrato [29].

Existem vários m todos que possibilitam a deposi ão de Cu sobre o DDB, tais como fotoeletrodeposi ão [30], *sputtering* [31], eletrodeposi ão [32], deposi ão f sica a partir da fase vapor (PVD, do ingl s *Physical Vapor Deposition*) [33], t cnica por via mida [34], e deposi ão por *Electroless* [35, 36]. O alto custo associado com o processo PVD ou deposi ão qu mica a partir da fase vapor (CVD, do ingl s *Chemical Vapor Deposition*) tornam-os não atraentes para a deposi ão em larga escala. Pela t cnica de via mida as part culas de cobre são depositadas de formas isoladas sobre o substrato e esta t cnica apresenta maior complexidade de manipula ão do que a deposi ão pela t cnica *Electroless*. Por apresentar vantagens como o baixo custo, a simplicidade, a alta taxa de recobrimento, a homogeneidade no dep sito e a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas e press es, a deposi ão por *Electroless* t m sido escolhida como forma de deposi ão para o Cu. Outra vantagem desta t cnica em rela ão às demais formas de deposi ão que nela as rea es são espontâneas, dispensando o uso de corrente el trica. Portanto o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracteriza ão de eletrodos de diamante dopado com boro modificados com Cu a partir do processo de deposi ão via *Electroless*, visando aumentar a área condutiva do eletrodo e sua seletividade para remo ão de ons nitrato, utilizando-se um reator eletroqu mico de fluxo. Para tanto, este estudo foi organizado na seguinte ordem de cap tulos.

O cap tulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica realizada ao longo do curso de mestrado. Nesta revisão foram discutidos os aspectos principais do crescimento de diamante dopado com boro sobre substrato de titânio. Foram apresentados tamb m os aspectos fundamentais do m todo de deposi ão de

Cu por processo *Electroless*, bem como alguns trabalhos publicados ao longo dos ltimos anos sobre a deposi ão metálica via *Electroless* e o tratamento eletroqu mico do on nitrato.

O cap tulo 3 descreve o procedimento experimental utilizado neste trabalho, dividindo-se em tr s partes: a primeira parte detalha o crescimento dos filmes de diamante dopados com boro (DDB) al m de apresentar uma discussão resumida das t cnicas utilizadas para a caracteriza ão dos mesmos. A segunda parte explica como foi feito o estudo sistemático e a otimiza ão dos parâmetros para a modifica ão superficial dos eletrodos de DDB com part culas de Cu via processo *Electroless*. A ltima parte do cap tulo descreve a metodologia usada na redu ão eletroqu mica do nitrato utilizando reator eletroqu mico de fluxo.

O cap tulo 4 apresenta os resultados e discuss es das caracteriza es morfol gicas, estruturais e eletroqu micas dos filmes de DDB com dois n veis de dopagem diferentes e DDB/Cu. As caracteriza es morfol gicas e estruturais foram estudadas atrav s das t cnicas de Microscopia Eletr nica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Difratometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). As caracteriza es eletroqu micas foram realizadas atrav s de medidas de Mott-Shottky Plot (MSP).

A partir das caracteriza es dos eletrodos DDB e/ou DDB/Cu, o cap tulo 5 apresenta a aplica ão destes filmes na redu ão do on nitrato utilizando reator eletroqu mico de fluxo. As condi es de remo ão do on nitrato foram otimizadas avaliando os seguintes parâmetros de eletr lise: densidade de corrente, fluxo do eletr lito, tipo de eletrodo e eletr lito suporte. Nesta parte do estudo avaliaram-se estes parâmetros a partir da t cnica de cromatografia de ons.

No cap tulo 6 são apresentadas as conclus es bem como as perspectivas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Crescimento de Filmes de Diamante Dopado

O diamante um dos materiais mais nobres da natureza. Derivado do grego “adamas”, indestrut vel, este material multifacetado uma variedade alotr pica do carbono. Devido as suas propriedades e a grande possibilidade de aplica ão, o estudo do diamante sint tico vem ganhando cada vez mais notoriedade na comunidade cient fica [37-38].

O uso industrial do diamante sint tico teve in cio em meados da d cada de 1950, quando o material foi aplicado pela primeira vez na área el trica [39]. O crescimento dos primeiros filmes de diamante utilizava altas press es e altas temperaturas (do ingl s *High Pressure and High Temperature* – HPHT). A partir destas condi es, observou-se o crescimento de filmes de diamante monocristalinos de alta pureza [39], sendo a maior parte deste material aplicada em ferramentas de corte [39].

Embora a t cnica HPHT tenha sido utilizada durante algum tempo na produ ão de ferramentas, hoje em dia a deposi ão qu mica a vapor assistido (do ingl s *Chemical Vapor Deposition* - CVD) tem sido muito mais desenvolvida. A t cnica CVD consiste em rea es qu micas na fase gasosa, resultando em um dep sito de p s ou materiais s lidos na forma de um filme sobre um dado substrato [40]. Em geral a mistura gasosa formada por um determinado hidrocarboneto e hidrog nio. No processo de ativa ão, hidrog nio molecular transformado em hidrog nio at mico, o qual altamente reativo. Este ataca o hidrocarboneto estável, usualmente metano, causando sua degrada ão em radical metil. Sequencialmente acontece a nuclea ão, o agrupamento de algumas mol culas, ou seja, a coalesc ncia, e o crescimento das regi es policristalinas. A t cnica CVD possibilita o desenvolvimento de filmes de boa ader ncia e taxas de crescimento da ordem de 0,1 a 15 μm/h [39]. As baixas press es aliadas aos baixos custos tornam esta t cnica uma op ão viável para o crescimento de filmes.

Na utiliza ão da t cnica CVD, os filmes de diamante podem ser obtidos na forma isolante ou semicondutora. Particularmente, o diamante puro tem como caracter stica intr nseca o aspecto isolante, ou seja, se por um lado há grande quantidade de el trons na banda de val ncia, por outro não há el trons na banda de condu ão, levando em considera ão a temperatura de 0 K. No entanto, esta propriedade pode ser alterada, tornando o diamante um semicondutor atrav s da redu ão de sua resistividade, esta modifica ão feita atrav s da dopagem, processo pelo qual um novo elemento inserido na estrutura cristalina do diamante [39]. Existem diferentes elementos que podem ser utilizados como dopantes durante o crescimento de filmes de diamante, onde os mesmos podem ser produzidos como semicondutores extr nsecos tipo p ou tipo n [41]. Neste sentido, comumente são utilizados f sforo ou nitrog nio como dopante para gerar um semicondutor tipo n ou, em muitos casos, boro para formar um semicondutor tipo p [41].

Atualmente muitos trabalhos t m sido desenvolvidos a partir dos eletrodos dopados boro [42-44], os quais t m aplicabilidade na área eletroqu mica, eletross ntese e outros [45], como prote ão contra corrosão cat dica, estudos de evolu ão de oxig nio, etc. [41]. Há várias possibilidades de dopagem na estrutura cristalina do diamante [46-48], algumas delas consistem em adicionar o dopante depois que o filme de diamante está produzido [49], contudo, há ainda a possibilidade de dopar o diamante durante o crescimento do filme, denominada in-situ [50]. Os melhores resultados são obtidos desta forma, já que a distribui ão do dopante na estrutura cristalina se mostra mais homog nea.

Outro fator relevante na produ ão de filmes de diamante o substrato. Dentre as possibilidades estão os metais, materiais carbonosos e outros [39]. A escolha do substrato importante, pois o filme terá propriedades f sico-qu micas intermediárias entre seus constituintes [39]. Particularmente, o titânio (Ti) um metal de transi ão leve e forte [51] bem conhecido devido à sua resist ncia mecânica. Com baixa densidade, este metal tem muitas aplica es em ligas metálicas, ind stria aeroespacial, naval, agr cola e a ind stria qu mica

[52]. Suas principais propriedades são a in rcia qu mica, resist ncia à corrosão, resist ncia mecânica e a biocompatibilidade [52]. O titânio e suas ligas t m sido largamente utilizados como substrato para crescimento de filmes de diamante dopados e não dopados [53-55], este tipo de filme pode ser desenvolvido sob vários n veis de dopagem, dependendo da aplica ão eletroqu mica desejada [56]. Enquanto filmes de diamante puro demonstram vantagens eletr nicas para aplica es extremas, como alta temperatura, radia ão e outras [57], os dopados oferecem várias possibilidades de usos como semicondutores e at como semimetais [58-59].

Fan, W.D. e colaboradores verificaram a deposi ão de filmes de diamante de alta qualidade sobre ligas de titânio a partir da t cnica de HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition* – Deposi ão Qu mica a Vapor Assistida por Filamento Quente) [52]. Os resultados desses autores indicaram um aumento na dureza na liga de titânio de cerca de 30% ap s o seu recobrimento. Sun, J. e colaboradores investigaram a forma ão de TiC na interface dos filmes de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio poroso, tendo em vista que este intermediário afeta diretamente a adesão do filme no substrato [59]. O estudo analisou a estabilidade, os parâmetros de crescimento e a rela ão entre a quantidade de boro utilizada na dopagem e a forma ão de TiC na interface do material. Os resultados demonstraram que a alta concentra ão de boro nos primeiros momentos do crescimento inibe a forma ão de TiC, favorecendo a estabilidade do eletrodo. Por outro lado, Wei, J.J. e colaboradores estudaram a influ ncia do n vel de dopagem com boro na qualidade e estabilidade dos filmes de diamante crescidos sobre titânio [60]. A condutividade do material cresceu de forma diretamente proporcional ao aumento do n vel de dopagem. No entanto, tanto a adesão do filme como sua qualidade ficaram comprometidas com o aumento da dopagem.

2.2 Deposição de Cobre via *Electroless*

A *Electroless* (oxirredu ão de deposi ão espontânea) uma t cnica de deposi ão espontânea que acontece atrav s de uma sequ ncia de rea es do tipo oxirredu ão e tem por finalidade uma deposi ão metálica [61].

Comparativamente às outras t cnicas de deposi ão, a *Electroless* tem como principais vantagens o baixo custo, a velocidade de deposi ão, a simplicidade, a alta taxa de recobrimento, a homogeneidade no dep sito e a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas e baixas press es. Outra diferen a significativa entre a *Electroless* e as demais formas de deposi ão que na primeira as rea es são espontâneas, dispensando assim o uso de corrente el trica [62]. Esta t cnica de deposi ão foi aplicada pela primeira vez em 1984, contudo relatos indicam que os primeiros estudos datam de meados da d cada de 1960, quando pesquisadores teorizaram sobre o assunto [36,64-67]. A *Electroless* comumente utilizada para a deposi ão de finas camadas metálicas em materiais semicondutores, vidros, plástico, cerâmicas, materiais magn ticos e pol meros, e aplicada em áreas como microeletr nica, microeletromecânica, tica, c lulas de combust vel, baterias, dentre outras [63].

Existem in meros trabalhos que relatam diferentes tipos de recobrimento metálico realizados via *Electroless* depositando ouro [68], n quel [69], platina [70], cobre [71] dentre outros. Alguns estudos t m sido desenvolvidos no sentido de recobrir metalicamente substratos carbonosos, como fibra de carbono, grafite, diamante, entre outros [72-75]. É importante destacar que poucos trabalhos na literatura mencionam o recobrimento de filmes de diamante com cobre devido à baixa in rcia qu mica do DDB, fator que dificulta a deposi ão de part culas metálicas na superf cie do filme [74]. Contudo, para aumentar a intera ão do DDB com o meio, um tratamento pr vio da superf cie do diamante fundamental para a deposi ão metálica, pois as rea es redox que acontecem durante o processo da *Electroless* requerem, necessariamente, pontos de ancoragem para as subsequentes etapas desta t cnica de deposi ão [76]. Esta t cnica pode ser dividida em quatro etapas principais: o pr -tratamento, a sensibiliza ão, a ativa ão e a deposi ão.

Primeira etapa - Pr -tratamento: a in rcia reacional aliada à baixa rugosidade superficial do diamante confere ao filme uma capacidade para dep sito e reten ão de part culas limitada, podendo comprometer a nuclea ão e o crescimento de grãos devido à baixa intera ão entre o substrato e o metal a ser

depositado [77]. Com o objetivo de minimizar este problema poss vel realizar um tratamento superficial oxidativo, gerando grupos funcionais na superf cie do filme que servirão como pontos de ancoragem durante a deposi ão [78]. Nesta etapa do processo tamb m ocorrem a limpeza e o aumento da área superficial, como ilustra a Figura 2.1.

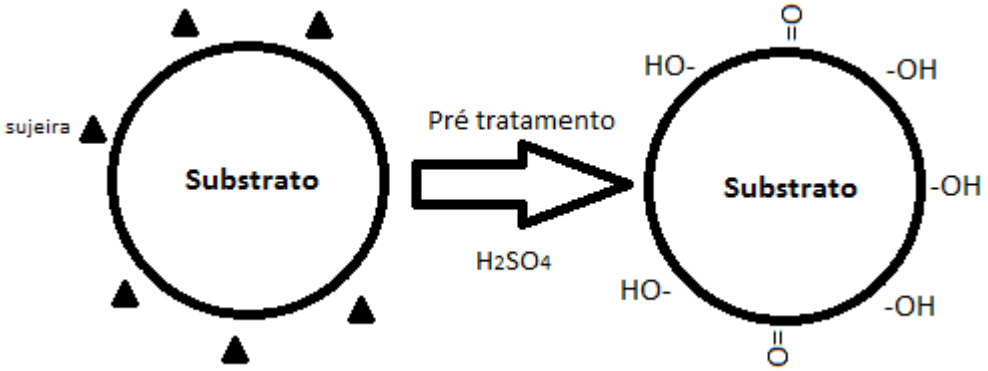

Figura 2.1 – Representa ão esquemática da oxida ão superficial ocorrida na etapa do Pr -tratamento da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

As termina es oxidadas como grupos carbox licos, hidrox licos, dentre outros, geradas pelos agentes oxidantes atuam como pontos de ancoragem para a deposi ão, aumentando a intera ão entre o filme e o metal que se deseja depositar [79], resultando na melhor ader ncia entre os mesmos. Existem várias possibilidades de oxida ão da superf cie de um material como plasma de oxig nio [80], oz nio [81], tratamentos qu micos [82] com agentes oxidantes fortes (ebuli ão em ácido sulf rico, mistura sulfocr mica, sulfon trica, etc.) e tratamento eletroqu mico [83].

Segunda Etapa- Sensibiliza ão: esta etapa engloba a imersão do substrato em uma solu ão, em geral de cloreto estanhoso acidificado por ácido clor drico. Os ons estanho dissociados em solu ão, tendem a se acomodar nas regi es pr ximas às termina es oxidadas do substrato, utilizando-as como ponto de ancoragem. Desta forma, gera-se uma intera ão do tipo on/dipolo entre o

estanho e o oxig nio [73] na superf cie do filme, como representado na Figura 2.2.

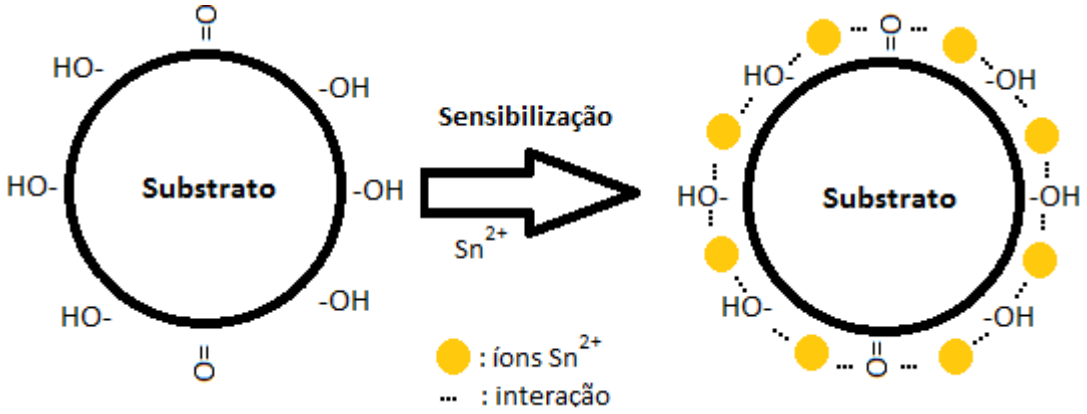

Figura 2.2 – Representa ão esquemática da intera ão on/dipolo estabelecida na superf cie do material entre o estanho e o oxig nio na etapa da sensibiliza ão da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

Em geral, o uso da sensibiliza ão na *Electroless* melhora os resultados, em termos quantitativos, de metal depositado [73].

Terceira Etapa - Ativa ão: neste ponto do processo há a possibilidade de escolha entre o uso de vários metais nobres como paládio, platina, ouro, dentre outros, para a forma ão de uma camada com a fun ão catal tica na superf cie do material [73]. É comum o uso de paládio nesta etapa, e assim como na sensibiliza ão, a solu ão acidificada com ácido clor drico, formando dicloreto de paládio. Este procedimento realizado para melhorar as taxas de deposi ão em superf cies não catal ticas. Como o potencial de redu ão do paládio, +0,83 V, maior em compara ão ao potencial de redu ão do estanho, -0,14 V, natural que o paládio receba os el trons provenientes do estanho, desta forma, o paládio sofre redu ão, enquanto o estanho a consequente oxida ão. Do ponto de vista superficial, o paládio tem maior afinidade eletr nica em rela ão ao estanho, recebe seus el trons durante a rea ão e tamb m passa a ocupar

as regi es anteriormente utilizadas pelos ons estanho na interface do filme. Entretanto, diferentemente do estanho, o paládio gera intera es do tipo for as de Wan der Walls com as termina es oxidadas da superf cie do filme, como ilustra a Figura 2.3.

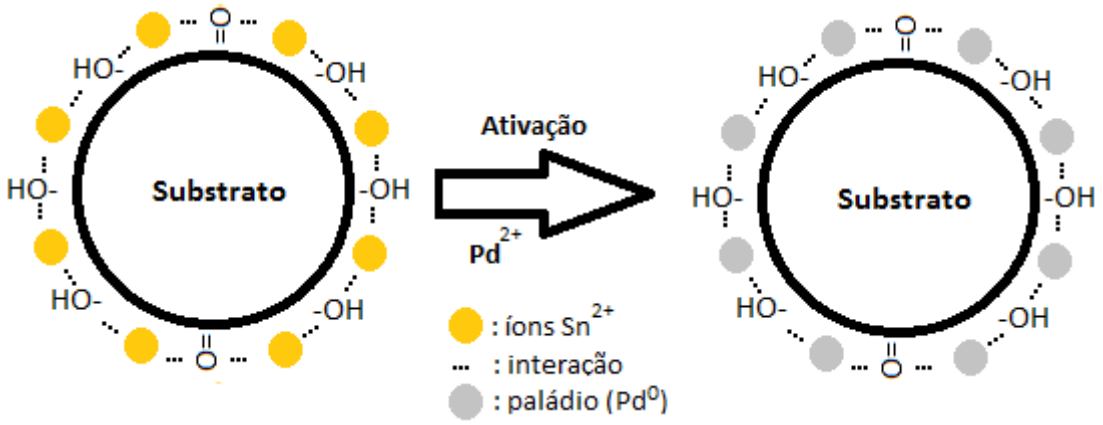

Figura 2.3 - Representa ão esquemática da intera ão do tipo For a de Wan der Walls estabelecida na superf cie do material entre o paládio e o oxig nio na etapa da ativa ão da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

Quarta Etapa- Deposi ão: na ltima etapa da t cnica da *Electroless*, uma solu ão preparada contendo uma fonte de ons metálicos, um agente redutor, um complexante e uma base [73]. Para que haja disponibilidade de ons cobre em solu ão comum o uso de sulfato de cobre. Outro fator relevante a escolha do agente redutor para os ons cobre que se encontram em solu ão. A condi ão eletroqu mica para que uma substância possa agir como agente redutor no processo de *Electroless* que o potencial de redu ão do redutor seja menor do que o potencial de deposi ão do metal que se deseja depositar.

Existem várias substâncias que servem como agentes redutores, por exemplo, hipofosfito de s dio, formalde do, hidrazina, entre outros. A Tabela 2.1 apresenta as rea es redox e seus respectivos potenciais de redu ão padrão

de alguns agentes redutores e dos ons cobre, onde estão destacadas a rea ão de redu ão do cobre e do formalde do em dois diferentes pHs ácido e básico.

Tabela 2.1 - Potencial Padrão Redox a 25ºC.

Reação	**Potencial de redução padrão (E^0) / V**
$Cu^{2+} + 2\ e- \rightarrow Cu0$	+0,340
$HCOOH + 2H + 2e- \rightarrow HCHO + H_2O$ (pH = 0)	+0,056
$N_2H_5^+ + 4OH^- \rightarrow N_2 + 5\ H^+ + 4e-$	+0.230
$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e-$	+0,500
$HCOO^- + 2H_2 + 2e- \rightarrow HCHO + 3OH^-$ (pH = 14)	-1,070

Fonte: [84].

A hidrazina um poderoso redutor de ons metálicos, mas possui a desvantagem do seu alto pre o e de sua toxidez. O hipofosfito de s dio um agente redutor muito eficiente na *Electroless* para a deposi ão de Ni, contudo este comportamento não observado em rela ão ao Cu [74], al m de ter um custo comparativamente maior. Acredita-se que haja alguma interfer ncia do meio na redu ão dos ons Cu^{2+} proporcionada pela intera ão entre o hipofosfito e a forma complexada do cobre. De outro modo, o formalde do comumente utilizado devido a seu baixo custo e tamb m devido à sua oxida ão ocorrer independentemente do complexo formado no meio [74]. Cabe ressaltar que essa oxida ão acontece necessariamente em pH's básicos, pois a diferen a de potencial do ons Cu e do formalde do em meio ácido pequena, diminuindo seu poder redutor. Neste contexto, o formalde do o responsável por ceder el trons para o on metálico. Por outro lado, o metal, ao receber os el trons do formalde do, passa da forma i nica para a forma metálica, causando a consequente deposi ão do cobre sobre a superf cie do filme. A Figura 2.4 representa este processo.

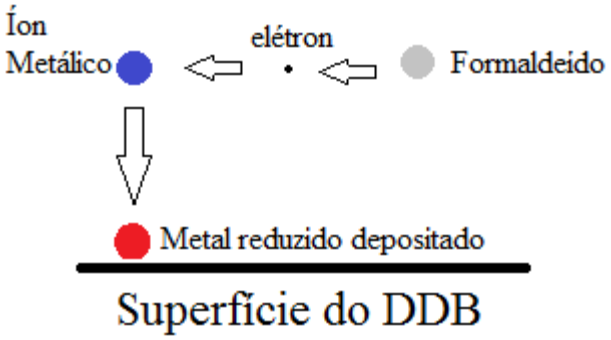

Figura 2.4 - Representação esquemática da deposição metálica através da redução dos íons Cu^{2+} promovida pelo formaldeído na etapa da deposição da *Electroless*.

Fonte: adaptada [71].

Outro ponto indispensável na solução de deposição do cobre é a escolha do agente complexante. Como já mencionado, utilizando o formaldeído como agente redutor, o processo de transferência de elétrons ocorre necessariamente em pH's básicos. Contudo, em pH's básicos os íons cobre formam hidróxido de cobre, um composto insolúvel, indisponibilizando o cobre na solução. Para que os íons cobre não atuem de forma contrária à desejada, é necessário o uso de um agente complexante, o qual reage preferencialmente com os íons cobre inibindo a precipitação do metal na forma de hidróxido. Desta forma, haverá uma competição entre o hidróxido e o complexo pelos íons cobre, contudo, como a constante de formação do complexo em questão é extremamente alta, a reação na forma complexada será preferencial. A Tabela 2.2 apresenta os agentes complexantes comumente usados no processo de *Electroless*.

Tabela 2.2 – Agentes Complexantes.

Agentes Complexantes
Tartarato de s dio e potássio
ácido etilenodiaminotetrac tico (EDTA)
Ácido C trico
Tri etanol anina (TEA)

Fonte: [85].

A escolha do agente complexante um fator importante para a efici ncia do processo de *Electroless*, pois se o metal for complexado de maneira muito forte e estável não haverá futuramente a libera ão dos ons cobre para a solu ão, inibindo a continuidade do mesmo, como o caso da complexa ão do Cu realizada pelo ácido etilenodiaminotetrac tico (EDTA). O uso da tri etanol anilina (TEA) gera um composto de baixa intera ão entre o complexo e os ons cobre, gerando preferencialmente precipitado de hidr xido de cobre, e consequentemente diminuindo a quantidade de ons cobre em solu ão. Al m disso, a TEA pode interferir na oxida ão do formalde do, inibindo a deposi ão de Cu na superf cie do filme [86]. Por sua vez, o ácido c trico muito utilizado como agente complexante na *Electroless*, entretanto seu uso mais adequado quando o agente redutor o hipofosfito. Quando utilizado em conjunto com o formalde do, o ácido c trico tamb m tem um baixo n vel de complexa ão [87]. Segundo a literatura [88], o tartarato de s dio e potássio aparece como uma boa escolha de complexante no caso da deposi ão do cobre, pois inicialmente ele se liga ao metal, evitando sua precipita ão na forma de hidr xido, e posteriormente libera os ons cobre para seguirem na etapa de deposi ão. Por fim, utiliza-se uma base, geralmente NaOH, para ajustar o pH do meio.

A deposi ão das part culas de cobre se inicia pr ximo às termina es oxidadas da superf cie do material, utilizando-as como pontos de ancoragem, e, ao longo

do processo, o metal recobre o filme em sua totalidade, como indica a Figura 2.5.

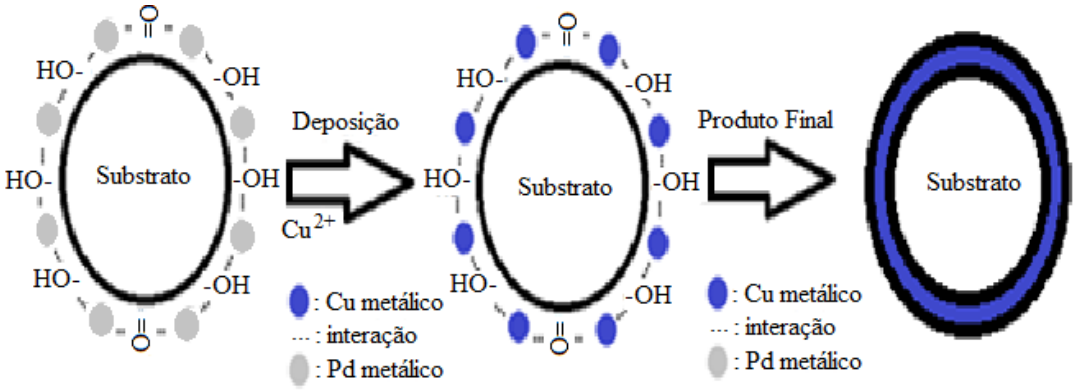

Figura 2.5 – Representa ão esquemática da deposi ão de cobre utilizando inicialmente as termina es oxidadas como ponto de ancoragem e posteriormente recobrindo toda a superf cie do filme de DDB na etapa da deposi ão da *Electroless*.

Fonte: adaptada -[73].

Muitos trabalhos t m sido desenvolvidos utilizando-se deposi ão metálica via *Electroless* [61-73]. Chen e colaboradores [68] desenvolveram chips emissores de luz e os modificaram atrav s da deposi ão de part culas de ouro via *Electroless*. O material desenvolvido demonstrou um longo tempo de vida til e boa estabilidade. O trabalho prop s um modelo que explica a deposi ão de ouro e comprovou a viabilidade industrial deste tipo de modifica ão. Por outro lado, Petukhov e colaboradores [69] produziram materiais condutores revestidos de n quel e cobre a partir de substrato desenvolvido com jato de tinta reativa. Uma fina camada metálica foi depositada na superf cie do material via *Electroless*, proporcionando a altera ão da sua resistividade e uma excelente adesão do metal à superf cie do pol mero. Em outro estudo, o comportamento do dep sito via *Electroless* foi comparado em materiais nano e microcristalinos. Faraji e colaboradores [71] fizeram compara es durante a

deposi ão de Cu/P em substrato de SiC nano e microcristalinos, avaliando-se a resist ncia à corrosão, microdureza e resist ncia ao desgaste. Em todos os casos analisados, os melhores resultados foram obtidos com a deposi ão sobre o nanomaterial.

Um dos poss veis parâmetros variados durante a deposi ão via *Electroless* a temperatura. Neste sentido, Kundu e colaboradores [89] estudaram a deposi ão de n quel em banhos nos quais se utilizou altas temperaturas. Observou-se o amolecimento do material e a redu ão da resist ncia ao desgaste, comprometendo a vida til do composto. A modifica ão superficial via *Electroless* tamb m estudada em materiais magn ticos, principalmente dos discos r gidos, *drives* (unidades de armazenamento de dados), e diversos outros materiais relacionados à informática. Devido à sua grande importância, mem rias magn ticas t m sido pesquisadas atrav s da deposi ão de part culas metálicas. Segundo Shacham-Diamand e colaboradores [63], o desenvolvimento interruptores de proximidade modificados pela deposi ão de NiFeB melhorou desempenho do material.

A modifica ão superficial via *Electroless* tamb m tem sido pesquisada em materiais carbonosos. C rdoba e colaboradores [74] estudaram os parâmetros que influenciam a deposi ão de cobre sobre fibras. Foram avaliados o crescimento e a caracteriza ão de uma camada de cobre depositada sobre dois tipos de microestruturas utilizadas como substrato. Observou-se o crescimento de uma camada de cobre de alta qualidade à temperatura ambiente quando as condi es de pr tratamento foram bem ajustadas. Em outro trabalho, Che e colaboradores avaliaram a possibilidade da deposi ão de cobre sobre fibra de carbono sem a presen a de um metal nobre, normalmente utilizado nas etapas de sensibiliza ão e ativa ão [90]. Verificou-se a possibilidade de substituir o paládio ou a prata, comumente utilizados como catalisador, para iniciar a sequencia de rea es qu micas do tipo oxirredu ão. O estudo substituiu o metal nobre por n quel, obtendo-se bons resultados no dep sito.

Particularmente, a *Electroless* pode ser utilizada para modificar filmes de DDB. Uma destas aplica es foi estudada em c lulas combust veis, quando Lyu e colaboradores [70] usaram esta t cnica para ativar a superf cie do DDB com paládio, tornando a superf cie do material catal tica. Verificou-se a diferen a da composi ão do dep sito quando a superf cie não foi ativada, heterogeneidade na deposi ão e contamina ão da solu ão, enquanto nos casos em que houve ativa ão a quantidade de paládio presente nos filmes foi homog nea e sem qualquer contamina ão. Outros pesquisadores tamb m utilizaram a *Electroless* para modificar DDB [75]. Neste contexto, Zhao e colaboradores estudaram a deposi ão de cobre sobre filmes de diamante dopados com boro e modificados superficialmente atrav s de termina es amino. Os metais utilizados nas etapas de sensibiliza ão e ativa ão foram estanho e paládio, respectivamente. Tamb m foi avaliado o grau de adesão das part culas de cobre depositadas na superf cie do filme de diamante, observando-se que a modifica ão superficial pelos grupos amino tornou a intera ão entre as part culas de cobre e o filme de diamante mais forte em compara ão a um filme não modificado. Os autores conclu ram que as termina es amino funcionaram como pontos de ancoragem para o dep sito, melhorando a adesão Cu/DDB. Em outro estudo de deposi ão em filmes de diamante, Niazy e colaboradores [74] realizaram a otimiza ão de alguns parâmetros de deposi ão de Cu via *Electroless* em substrato de DDB com 1% de Cr. Os melhores resultados foram observados em amostras imersas em solu ão sensibilizadora durante 5 min e ativadora durante 20 min. As condi es do banho foram otimizadas em 20% de NaOH e pH 13.

2.3 Degradação de Nitrato

O uso irrestrito dos recursos naturais associado à falta de uma pol tica ambiental clara e efetiva permitiu que o meio ambiente fosse explorado de maneira insustentável durante muito tempo. Contudo, nas ltimas d cadas a legisla ão ambiental tem se tornado mais restritiva devido à notoriedade dos desastres naturais, al m dos consequentes apelos da popula ão por uma sociedade menos poluente.

Como citado na introdu ão deste trabalho, as bases nitrogenadas são comumente utilizadas para aumentar a capacidade produtiva dos solos [91], entretanto os problemas ocasionados pelos res duos dos fertilizantes se contrap em aos benef cios gerados para as plantas no meio ambiente. Dentre estes res duos está o nitrato [92], contaminante proveniente da oxida ão do nitrog nio que considerado uma substância mutag nica, ou seja, em contato com o est mago pode ser convertido em nitrosamina e pode gerar muta es gen ticas [93], segundo Fábio Gomes, nutricionista do Instituto Nacional de Câncer. Desta forma, importante reduzir a concentra ão de nitrato na água. Várias são as t cnicas que possibilitam a redu ão deste poluente como a como troca i nica [94], tratamento biol gico [95], catálise heterog nea [96], osmose reversa [97] e tratamentos eletroqu micos [98]. Particularmente, a eletroqu mica demonstra vantagens interessantes como a possibilidade de se trabalhar com o fluxo de el trons do processo oxi-redutivo, baixo custo, baixa quantidade de equipamentos e a possibilidade de se trabalhar em vários volumes. Devido aos parâmetros utilizados na degrada ão como densidade de corrente, fluxo, tipo de eletrodo, eletr lito suporte, dentre outros, diversos produtos podem ser obtidos como nitrito, nitrog nio, am nio, e outros [99]. Há várias possibilidades de materiais aplicáveis no processo de degrada ão de nitrato como o diamante dopado com boro [100], cobre [101], ferro [102] e paládio [103].

Reyter e colaboradores [104] estudaram a remo ão de nitrato em meio alcalino utilizando eletrodos de cobre como catodos e Ti/IrO_2 como anodo. Foram estudados os parâmetros para otimiza ão do processo de redu ão de nitrato em am nia. Na região cat dica, o potencial foi definido em 1.4V, enquanto na região an dica o potencial de 2.3V aliado à presen a de cloreto e possibilitaram a produ ão de hipoclorito, o qual oxidou a am nia a nitrog nio. Ainda foi feito um estudo a respeito da área eletroqu mica exposta no processo de degrada ão, obtendo-se os melhores resultados em 2,25 cm^2. Outra contribui ão feita na degrada ão de nitrato foi o estudo de Etique e colaboradores [105], os quais avaliaram a redu ão de nitrato atrav s da mistura Hidroxicarbonato de FerroII/FerroIII na presen a de ânions fosfato. Foi analisada a influ ncia dos parâmetros na fra ão degradada de nitrato, bem

como a produ ão de am nio. Segundo o trabalho, o aumento da concentra ão de fosfato no meio inibiu a degrada ão de nitrato por saturar a superf cie do eletrodo. O pH foi otimizado em 10,5 , contudo este valor produziu mais ons am nio. A satura ão dos s tios da superf cie levou a um decr scimo da seletividade reacional, portanto, a seletividade foi modificada atrav s da varia ão dos parâmetros.

Por outro lado, Lacasa e colaboradores [100] utilizaram diamante como anodo e diversos materiais (a o inox, diamante, carbeto de sil cio e grafite) como catodos na degrada ão de nitrato em c lula eletroqu mica. A densidade de corrente foi outro parâmetro estudado na eletr lise, e os valores analisados foram de 150, 300 e 1400 A m^{-2}. Os resultados mostram grande influ ncia do material utilizado como catodo na degrada ão e tamb m no tipo de produto gerado, destacando-se NO, N_2O, NO_2 e ons am nio. O a o inoxidável e o grafite demonstraram a melhor seletividade na produ ão de ons am nio. Por outro lado, o carbeto de sil cio levou a uma maior produ ão de nitrog nio gasoso, obtido atrav s de menores densidades de corrente. Georgeaud e colaboradores [106] tamb m contribu ram na área de degrada ão de nitrato, estes pesquisadores investigaram a degrada ão de nitrato utilizando diamante dopado com boro como catodo. Bons resultados foram observados na redu ão de nitrato, reduzindo-o quase exclusivamente a N_2. As melhores degrada es avaliadas no trabalho foram obtidas com altas concentra es do poluente, baixo pH e altas temperaturas. Ao fim da degrada ão, foram observadas baixas concentra es de nitrato e am nio.

As propriedades dos filmes de diamante podem ser aprimoradas atrav s da sua modifica ão superficial [107], dentre as quais está a deposi ão metálica. Este processo melhora consideravelmente propriedades como a sensibilidade, seletividade, aumento da área superficial, condutividade e atividade catal tica do material [107]. Particularmente, o cobre uma boa op ão de metal a ser depositado em filmes de diamante aplicados na degrada ão de nitrato, levando em considera ão sua atividade catal tica na remo ão deste contaminante [108].

Neste sentido, Couto e colaboradores [109] avaliaram a deposi ão de part culas de cobre sobre diamante dopado com boro tratados com plasma de oxig nio e hidrog nio aplicados na redu ão de nitrato. Os resultados mostraram grande influ ncia de ambos os tratamentos aplicados. O tratamento feito com hidrog nio gerou um dep sito homog neo com alta densidade de part cula. Acredita-se que este comportamento está associado à hidrogena ão da superf cie do filme, melhorando sua condutividade. Por outro lado, o tratamento com plasma de oxig nio melhorou a intera ão entre as nanopart culas de cobre e a superf cie do filme. Este comportamento está associado à forma ão de grupos oxigenados que funcionam como pontos de ancoragem para a deposi ão de cobre. Os melhores resultados da degrada ão foram obtidos em meios ácidos.

A redu ão de nitrato em reator eletroqu mico de fluxo tamb m tem sido pesquisada [110-111]. Szpyrkowics e colaboradores analisaram uma s rie de materiais (Ti/PdO-Co_3O_4, SS/Pd-Cu nanoestruturado e Ti/Pd-Co) utilizados como catodos para a redu ão de nitrato em reator de fluxo. Os experimentos demonstraram bons resultados em termos de degrada ão. A redu ão ocorreu nos diferentes materiais, e o efeito do cobre, utilizado como catalisador, foi constatado. Outros materiais foram avaliados como catodo no trabalho de Hasnat e colaboradores [111]. Tais pesquisadores estudaram a configura ão do reator e alguns tipos de materiais como catodo (Pd-Pt, Ni-Pd, Ag-Pd, Cu-Pd, Rh-Pd) utilizados na s ntese de am nia atrav s da redu ão de NO_3^-/NO_2^-. Utilizando-se o Pd puro como catodo foi obtido 100% de am nia como produto, contudo a cin tica reacional foi prejudicada durante o processo redutivo. Os eletrodos Pd-Pt, Ni-Pd, Ag-Pd e Cu-Pd tiveram seletividade entre 69 e 82%, por outro lado a taxa de redu ão foi baixa. O nico eletrodo a gerar simultaneamente nitrato e nitrito como produtos foi o Rh-Pd, com uma taxa de redu ão de 75%.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Crescimento dos Filmes de DDB

Neste trabalho foram produzidos dois conjuntos de filmes de diamante dopados com boro de diferentes dimens es, sendo que em um conjunto foi realizado crescimento de diamante sobre substrato de Ti nas dimens es 1,0 x 1,0 cm para serem utilizados nos estudos de deposi ão de cobre pelo processo de *Electroless* e o outro conjunto nas dimens es 2,5 x 2,5 cm para otimiza ão do reator eletroqu mico de fluxo nos estudos de remo ão de ons nitrato. O primeiro conjunto consistiu em 5 lotes de amostras, onde em cada lote foi poss vel crescer 4 amostras simultaneamente, totalizando 40 amostras considerando as duas dopagens diferentes de 5000 e 15000 ppm B/C. O segundo conjunto consistiu em 12 amostras de maior dimensão, crescidas individualmente, para atender a uma limita ão dimensional do reator eletroqu mico de fluxo. Cabe ressaltar que as condi es experimentais de crescimento para as amostras de maior dimensão foram similares àquelas para as amostras crescidas com 15000 ppm B/C uma vez que esta dopagem mostrou melhor efici ncia no processo da *Eletroless*, conforme está discutido no cap tulo 4.

Para o crescimento dos filmes de diamante sobre Ti, inicialmente foi realizado um pr -tratamento da superf cie do Ti. Este consiste de uma incisão mecânica por jateamento com p rolas de vidro com a finalidade de aumentar a rugosidade superficial do substrato e, com isso, garantir uma melhor ancoragem mecânica do filme de diamante, melhorando a ader ncia do mesmo [54].

Na sequ ncia, a superf cie foi limpa com água e acetona para remover quaisquer part culas de poeira, contaminante ou eventuais tra os de gordura da superf cie do Ti. O substrato foi, então, submetido à semeadura com p de diamante (0,25 μm) suspenso em hexano em banho de ultrassom durante 30 min, visando aumentar a taxa de nuclea ão do mesmo. Em seguida, o

substrato foi imerso em uma solu ão de acetona por 5 min, sob agita ão em ultrassom, para remo ão de eventual excesso de p de diamante.

A t cnica HFCVD foi utilizada para produzir os filmes de diamante em reator de filamento quente sobre os substratos de Ti, segundo as seguintes condi es:

- 5 filamentos de tungst nio de 85 μm de diâmetro;
- Distância entre os filamentos e o substrato 5 mm;
- Temperatura de 650 °C;
- Pressão de 40 Torr;
- Tempo de deposi ão de 24 h;
- Mistura gasosa composta por 99% de H_2 e 1% de CH_4 em um fluxo total dos gases de 280 sccm (cent metros c bicos por minuto- standard centimeter cubic minute);
- Corrente no crescimento de 10 A para atingir a temperatura adequada.

Para a dopagem dos filmes de DDB, faz-se passar hidrog nio de uma linha adicional atrav s de um borbulhador contendo xido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), o qual arrastado at a entrada dos gases no reator com fluxo controlado por um rotâmetro. É importante destacar que as concentra es de hidrog nio e metano foram ajustadas considerando esta adi ão de hidrog nio pelo rotâmetro que controla a dopagem, desta forma, para balancear corretamente a razão H_2/CH_4 foi adicionado 2,8 sccm de CH_4, 200 sccm de H_2 e 77,2 sccm de H_2 proveniente do hidrog nio de arraste da dopagem. Dois n veis de dopagens foram utilizados no crescimento dos filmes atrav s da varia ão da concentra ão da solu ão de B_2O_3 dissolvido em metanol, 5000 e 15000 ppm de átomos de boro em rela ão aos átomos de carbono do metanol. Al m disso, vale ressaltar que embora a razão B/C da mistura do borbulhador tenha sido de 15000 ppm para a produ ão dos lotes mais dopados, estes filmes ficaram altamente dopados devido ao uso do dobro

do fluxo comumente utilizado em trabalhos anteriores na linha de dopagem, conforme está mostrado nos resultados de MSP no cap tulo 4.

Durante o processo de desligamento do reator, o decr scimo da corrente foi realizado de forma gradual, em uma taxa de varia ão de 0,1 A min^{-1}, para um resfriamento lento. Este processo foi importante para que não houvesse risco de trincas ou delamina es dos filmes, uma vez que os coeficientes de expansão t rmica do diamante e do titânio são consideravelmente distintos.

Ap s o crescimento dos filmes, a densidade de portadores dos mesmos foi avaliada pela t cnica de Mott-Schottky Plot. As curvas de Mott Schottky Plot foram realizadas para os filmes de DDB com concentra ão de boro de 15000 ppm em meio 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 no potencial entre 0 e 1,0 V x Ag/AgCl/KCl(sat), na frequ ncia de 10 KHz para um potencial de pertuba ão de 10 mV pico a pico.

3.2 Deposição de partículas de Cu sobre os filmes de DDB

Neste t pico apresentado o procedimento experimental da modifica ão superficial com part culas de cobre sobre os filmes de DDB via processo *Electroless*, bem como a otimiza ão de alguns parâmetros de deposi ão como tempo, pH e as etapas de sensibiliza ão e ativa ão.

Para melhorar a adesão das part culas de cobre nos filmes de diamante foi feito inicialmente um tratamento superficial oxidativo, com o objetivo de formar grupos funcionais oxigenados, tais como, carbox licos, carbon licos e hidrox licos na superf cie do DDB antes da deposi ão metálica [78]. Para isso foi escolhido o tratamento eletroqu mico por polariza ão an dica, aplicando-se um potencial fixo de 3V x Ag/AgCl/KClsat durante 30 min em solu ão 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4. O monitoramento dos pontos de ancoragem associados com os grupos funcionais oxigenados sobre a superf cie dos filmes promovidos por este tratamento foi feito atrav s da análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectr metro com transformada de Fourier associada à refletância total atenuada (ATR) modelo 100, Perkin Elmer região 4000-500 cm^{-1}.

Alguns parâmetros do processo de deposi ão de Cu via *Electroless* foram analisados, como a influ ncia da varia ão do tempo de deposi ão, do pH do banho de deposi ão, e das etapas de sensibiliza ão e ativa ão. Inicialmente variou-se o pH do banho de deposi ão, em 8, 10 e 12, utilizando tempo de deposi ão de 180 s e uso das etapas de sensibiliza ão e ativa ão para ambas as dopagens. Ap s a escolha da melhor condi ão de pH, variou-se o tempo da deposi ão em 30, 60 e 180 s, em pH 12, tamb m utilizando as etapas de sensibiliza ão e ativa ão. Em seguida, investigou-se a influ ncia das etapas de sensibiliza ão e ativa ão no processo de deposi ão em pH 12 e tempo de deposi ão de 180 s. Numa etapa final, um tempo maior de deposi ão de 2400 s foi testado nas amostras sem a utiliza ão das etapas de sensibiliza ão e ativa ão para se avaliar a influ ncia da mesma em amostras condutoras [75], tendo em vista os resultados obtidos durante a deposi ão de 180 s, como discutido no cap tulo 4. Para avalia ão dos dep sitos obtidos foram usadas as t cnicas de Microscopia Eletr nica de Varredura (MEV) e Difratometria de Raios X (DRX). Para avaliar os dep sitos obtidos foram usadas as t cnicas de Microscopia Eletr nica de Varredura (MEV), Difratometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX).

A sensibiliza ão foi realizada, imergindo-se os filmes em uma solu ão de 40 mL L^{-1} HCl e 0,04 mol L^{-1} de $SnCl_2$ durante 300 s. Ap s esta etapa, a superf cie foi lavada com água destilada e em seguida os filmes foram colocadas na solu ão ativadora contendo $7x10^{-4}$ mol L^{-1} de $PdCl_2$ com 2.5 mL L^{-1} HCl durante 300s. Para o banho de deposi ão foi utilizada uma solu ão de 0.1 mol L^{-1} $CuSO_4$ como fonte de ons cobre, 0.2 mol L^{-1} $KNaC_4H_4O_6$ usado como complexante e 17.5 mL L^{-1} HCHO, como agente redutor. Todas as etapas foram feitas a temperatura ambiente utilizando-se um sistema de agita ão por ultrassom. Os pH's das soluções foram ajustados para a condição da análise atrav s da adi ão de NaOH.

Ap s a otimiza ão dos parâmetros da *Electroless,* a melhor condi ão encontrada foi utilizada na modifica ão superficial dos filmes DDB/Cu aplicados no reator eletroqu mico de fluxo, conforme apresentado no cap tulo 5.

3.3 Degradação de nitrato em reator eletroquímico de fluxo

A degrada ão de nitrato em reator eletroqu mico de fluxo foi realizada considerando a otimiza ão de alguns parâmetros experimentais tais como: densidade de corrente, fluxo, tipo de eletrodo e eletr lito suporte. O reator eletroqu mico de fluxo utilizado nestes experimentos foi primeiramente desenvolvido no Laborat rio de Engenharia Eletroqu mica da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelo Prof. Dr. Rodnei Bertazolli em conjunto com o Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (IQSC - USP) [112]. Neste estudo, o referido reator foi adaptado para utiliza ão com eletrodos de diamante no grupo LABEMAC/LAS. Este foi montado em um suporte m vel conforme mostra a Figura 3.1. O sistema constitu do por uma bomba hidráulica; uma fonte de corrente/tensão (220V) - Instrutherm DC Power Supply FA-1030 acoplada ao reator eletroqu mico; um flux metro com capacidade máxima de controle de vazão de 300 L h^{-1}; um reator eletroqu mico de fluxo ascendente; um banho t rmico com temperatura termostatizada em aproximadamente 20ºC; um reservat rio de PVC com capacidade volum trica de aproximadamente dois litros e conex es hidráulicas interligando todo o sistema.

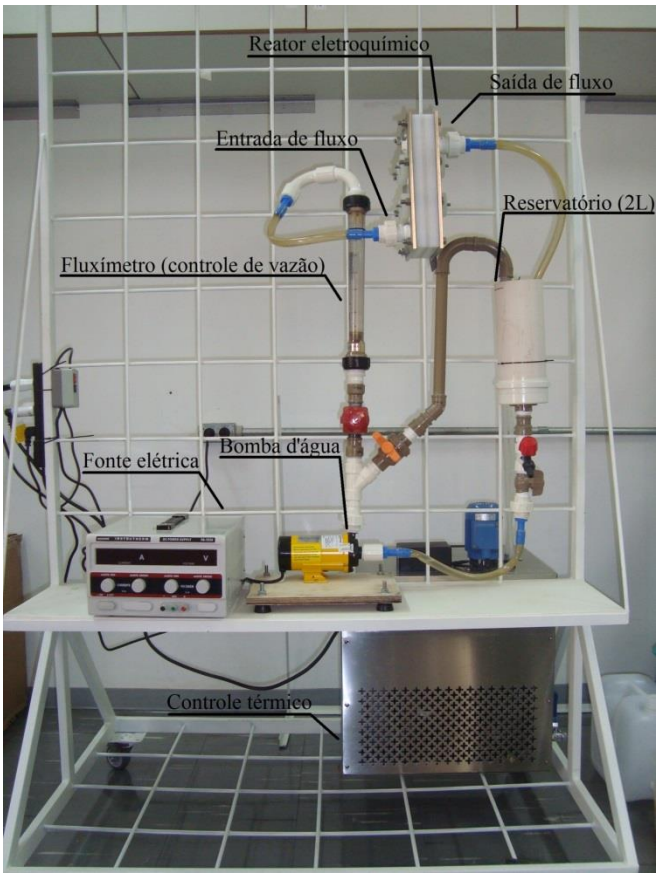

Figura 3.1 – Imagem do reator eletroquímico de fluxo utilizado nas degradações.

Para os processos de degradação foram utilizados oito eletrodos de DDB com 15000 ppm de dopagem, sendo 4 eletrodos utilizado como cátodo e 4 eletrodos como ânodo, como mostra a Figura 3.2.

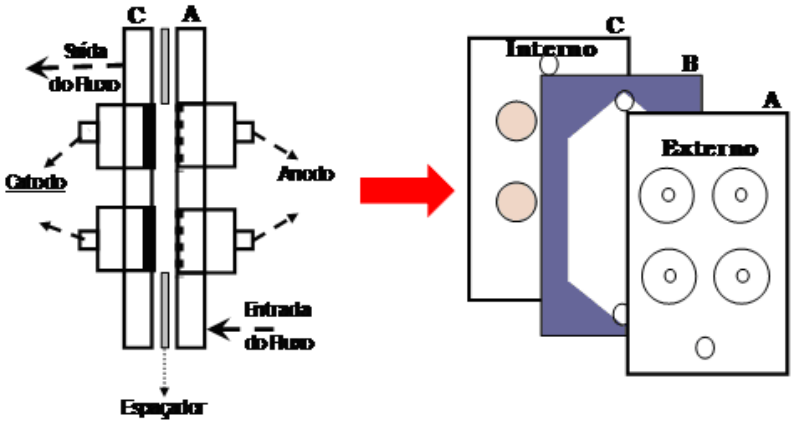

Figura 3.2 - Desenho esquemático do reator eletroquímico mostrando o componente interno (B) e os componentes externos (A) e (C).

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se 800 mL de solução e tempo de eletrólise de 5 h. A cada eletrólise os eletrodos eram retirados do reator e limpos com álcool isopropílico, durante 2 min em ultrassom, para remoção de possíveis resíduos adsorvidos fisicamente em sua superfície. Os experimentos foram acompanhados por meio da retirada de alíquotas nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min. Após a remoção das alíquotas as mesmas foram analisadas em um cromatógrafo de íons, o qual foi previamente calibrado. Neste trabalho utilizou-se um cromatógrafo de íons do modelo 850 Profissional IC Metrhom com uma coluna de ânions METROSEP A SUPP 5 e eluente composto por 0,003 mol L^{-1} Na_2CO_3 + 0,001 mol L^{-1} $NaHCO_3$.

Realizam-se eletrólises em meio neutro em duas densidades de corrente diferentes (20 e 200 mA cm^{-2}), com a finalidade de escolher a melhor densidade de corrente para remoção de nitrato. Para cada eletrólise preparou-se uma solução contendo 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 + 100 ppm de KNO_3. Ambas as correntes também foram aplicadas nos estudos de fluxo, o qual foi variado em 50, 100 e 300 L h^{-1}.

Em seguida, realizaram-se as eletrólises utilizando quatro filmes de DDB com 15000 ppm de dopagem modificados com partículas de cobre como cátodo e

quatro filmes de DDB com 15000 ppm de dopagem sem a modifica ão superficial como ânodo. Foi utilizada a melhor densidade de corrente avaliada na primeira etapa do processo, variando-se o fluxo em 50 e 300 L h^{-1}. O objetivo dessa etapa foi investigar a influ ncia do cobre na degrada ão do nitrato.

Com o objetivo de estudar qual o meio mais favorável para remo ão do nitrato, foram tamb m realizadas eletr lises em dois diferentes meios com os valores otimizados de densidade de corrente e de fluxo. Foram preparadas duas solu es diferentes, uma composta por 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 + 100 ppm KNO_3 e a outra solu ão contendo 0,1 mol L^{-1} de tampão carbonato $NaHCO_3/Na_2CO_3$ + 100 ppm KNO_3.

Para avaliar se ocorreu adsor ão na superf cie dos filmes DDB ap s as degrada es, a composi ão qu mica dos mesmos foi analisada antes e depois da degrada ão utilizando-se a t cnica de XPS, utilizando-se um espectr metro Kratos Axis Ultra XPS e fonte monocromática de radia ão de raios-X Al-Kα (λ = 1486.5 eV). Os fotoel trons emitidos foram detectados utilizando um analisador hemisf rico e resolu ão espacial 15 μm. Todas as medidas foram realizadas a uma pressão residual no interior da câmera principal de aproximadamente 10^{-9} Torr. Os espectros Survey foram coletados no range de 0 a 1100 eV, utilizando-se uma energia de passagem, Epass, de 80 eV, tempo de aquisi ão de 120 s e um n mero de espectros acumulados de 3 scans. As energias de liga ão foram calibradas utilizando-se como refer ncia o pico do Ag 3d igual a 368,3 eV e conferidas, por efeito de compara ão, com o valor referente ao pico C 1 s igual a 284,5 eV.

3.4 Técnicas de caracterização morfológica, estrutural, eletroquímica e na aplicação do material.

3.4.1 Microscopia Eletr nica de Varredura (MEV)

Para as análises de MEV foi utilizado um microsc pio JEOL, modelo JSM 5310, encontrado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São Jos dos Campos-SP. A Microscopia de Varredura Eletr nica gera uma

imagem de alta resolu ão da superf cie da amostra analisada. De forma sint tica, um feixe de el trons de alta energia incidido em uma determinada área da amostra e perde energia por dispersão e absor ão em um determinado volume de contato [113]. A intera ão dos el trons e da amostra resulta em vários tipos de espalhamento, como emissão de el trons secundários, el trons retroespalhados, raios X caracter sticos, dentre outros [114]. Como resultado se obt m uma imagem representativa da topografia da amostra analisada.

3.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises foram feitas no Raman do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São Jos dos Campos - SP. A Espectroscopia de Espalhamento Raman amplamente usada para identifica ão das formas de carbono, bem como das regi es amorfas pelo deslocamento caracter stico do comprimento de onda e o espalhamento inelástico da luz [115]. O pico caracter stico do diamante corresponde a um deslocamento de 1332 cm^{-1}, o qual denota as liga es tipo sp^3, enquanto o grafite exibe uma banda pouco mais larga em 1355 cm^{-1}, com liga es tipo sp^2. Contudo, quando o diamante dopado com boro, estas posi es podem ficar deslocalizadas devido à distor ão causada pela incorpora ão do boro na estrutura cristalina [115]. Cabe ainda ressaltar o poss vel surgimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1}, associada aos modos vibracionais das liga es boro/boro na estrutura cristalina do material analisado [115].

3.4.3 Mott Schottky Plot (MSP)

A t cnica de Mott Schottky Plot permite determinar a densidade de portadores atrav s da inclina ão da parte linear das curvas obtidas para cada material, inferindo-se assim informa es a partir de medidas da capacitância diferencial [50]. As medidas de capacitância foram utilizadas para calcular concentra ão de portadores no DDB. A frequ ncia relativamente alta permite considerar a resist ncia capacitiva (RS) correspondente ao circuito equivalente diamante/eletr lito interface. O eletr lito não reativo e a alta frequ ncia permite

utilizar o circuito equivalente R-S para tra ar o gráfico C^{-2} versus E para estimar a concentra ão de portadores.

3.4.4 Difratometria de Raio X (DRX)

Para as análises dos dep sitos de Cu sobre os filmes de diamante foi utilizado um Difrat metro de Raios-x de alta resolução, Philips X' Pert MRD, com monocromador de grafite e radiação Cu Kα (λ = 1.54 Å), 45 kV e 25 mA, no modo de operação ω/2θ (ω = 1o e 2θ = 10 a 100o). Com altas energias e pequenos comprimentos de onda, o raio-X uma forma de radia ão eletromagn tica. Ao incidir um feixe de raios X em um dado material, parte do feixe se dissipa, ou se espalha em várias dire es, segundo a lei de Bragg [116]. A t cnica de difra ão de raios-X permite a caracteriza ão de compostos presentes em materiais pela interpreta ão de diagramas de difra ão que possibilitam deduzir as constantes reticulares da c lula unitária de uma determinada substância cristalina [116].

3.4.5 Voltametria Linear (VL)

A Voltametria Linear uma t cnica eletroanal tica na qual varia-se um potencial linearmente em fun ão do tempo [50]. Gera-se uma curva que relaciona a corrente ao potencial, resultando em um voltamograma pelo qual são inferidas informa es qualitativas a cerca do material [50]. As medidas são realizadas a partir de uma c lula que cont m um eletrodo de trabalho, onde acontecem as rea es pertinentes ao processo, um contra eletrodo e um eletrodo de refer ncia. Este estudo foi feito em velocidade de varredura de 50 mV s-1, utilizando-se duas solu es eletrol ticas, uma sem a presen a de ons nitrato (tampão Britton-Robinson (BR) pH 3) e a outra com a presen a de ons nitrato (0.01 mol L^{-1} KNO_3 + 1 mmol L^{-1} tampão BR pH 3). O potencial inicial usado na varredura foi de -0,3 V x Ag/AgCl/KCl(sat.) e o potencial final de -1,5 V x Ag/AgCl/KCl(sat.).

3.4.6 Cromatografia de Íons

Para a quantifica ão do nitrato durante a eletr lise, foi utilizado um Cromat grafo I nico. A cromatografia consiste em um m todo fisicoqu mico utilizado para separar e quantificar misturas de substâncias [117]. Como resultado do processo, gera-se um pico representativo de cada substância que proporcional ao tempo de reten ão na coluna da cromatografia [117]. Para o processo foram utilizadas curvas de calibra ão com o objetivo de quantificar o nitrato durante o processo de degrada ão do poluente.

3.4.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas por FT-IR, utilizando-se um espectrofot metro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1}, com um total de 8 varreduras, sendo os espectros obtidos segundo a t cnica de refletância total atenuada universal (UATR). Esta t cnica possibilita a aquisi ão de um espectro e atrav s dele o estudo dos grupos funcionais presentes na superf cie da amostra [118]. O equipamento utilizado encontra-se dispon vel no Departamento de F sica e Qu mica da UNESP/Guaratinguetá. As amostras foram analisadas ap s um processo de oxida ão superficial dos filmes de BDD antes de sofrerem a deposi ão metálica, com o objetivo de verificar a presen a dos grupos funcionais na superf cie do filme utilizados como pontos de ancoragem no processo da *Electroless*.

3.4.8 Espectroscopia de Fotoel trons Excitados por Raios X (XPS)

Uma das t cnicas mais usadas para investigar e aferir a composi ão qu mica da estrutura das camadas superficiais de um material a espectroscopia eletr nica para análise qu mica ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), tamb m chamada de espectroscopia de fotoel trons excitados por raios X XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Os componentes básicos de um XPS consistem em uma fonte de raios X, um analisador de energia para os fotoel trons e um detetor de el tron. Uma fonte básica de raios X consiste num filamento aquecido (cat do) emissor de el trons. Estes el trons são acelerados pelo campo el trico em dire ão a um an do s lido, usualmente resfriado por

água. Pelo bombardeamento de el trons, criam-se buracos nos n veis mais internos dos átomos do ânodo. Esses buracos são preenchidos por transi es de n veis mais altos para os mais baixos com emissão de raios X. Os materiais mais comumente usados como an do são Al e Mg, cujas energias são 1486,6 e 1253,6 eV, respectivamente [119]. Raios X Mg ou Al tem uma for a de penetra ão no s lido, limitada na ordem de 1 a 10 micr metros.

A t cnica de XPS utiliza estes raios X, que incide sobre a superf cie da amostra, causando a eje ão de el trons dos n veis internos dos átomos, pelo efeito fotoel trico, esquematizado na Figura 3.3. Considerando que a energia dos fotoel trons depende da energia dos raios X, a fonte de excita ão deve ser monocromática e a energia dos raios X produzida deve ser maior que a energia dos n veis que serão excitados.

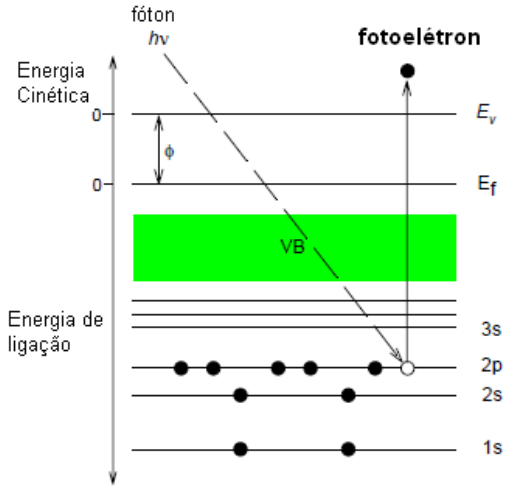

Figura 3.3 - Esquema do processo de emissão dos fotoel trons.

Quando uma superfície é irradiada com raios X de energia hu, fotoelétrons são emitidos com energia cin tica dada pela Equa ão 3.1.

$$Ek = hu - EB - \varphi \qquad \text{Equa ão (3.1)}$$

onde:

Ek : energia cin tica do fotoel tron;

hu: energia do fóton;

EB: energia de liga ão de um dado n vel eletr nico;

φ = função trabalho do material.

Uma amostra excitada por raios-x pode emitir el trons de qualquer orbital cuja energia seja menor que hv. Torna-se necessário selecionar esses el trons. O analisador atua como um filtro de banda estreita, que permite a passagem unicamente daqueles el trons que tenham uma energia espec fica. Para evitar que os el trons emitidos pela amostra sofram perda de energia por colis es, a câmara de análise e o analisador devem estar em baixa pressão, ou seja, em ultra alto vácuo (UHV). Isso garantido usando-se bombas i nicas e turbomoleculares.

Para que ocorra a fotoemissão a energia do el tron que será ejetado da amostra deve ser maior que a barreira de potencial da superf cie, que dada pela fun ão trabalho φ.

A espectroscopia da energia cin tica dos fotoel trons, portanto, permite a identifica ão da presen a ou não de um elemento, assim como a determina ão e a quantifica ão da composi ão qu mica da superf cie da amostra, dados que os n veis eletr nicos são espec ficos para cada elemento. Entretanto, sabe-se que el trons interagem fortemente com a mat ria e em consequ ncia disso, as informa es obtidas pelos espectros de XPS são referentes apenas às primeiras camadas at micas.

A identifica ão dos elementos presentes na superf cie feita diretamente pela determina ão das energias de liga ão dos picos dos fotoel trons dos n veis eletr nicos internos do átomo. Esta energia depende fundamentalmente do n mero at mico do elemento (EB aumenta com o n mero at mico). A intensidade (área integrada de picos fotoel tricos) proporcional ao n mero de

átomos no volume da amostra detectado, permitindo, portanto, obter informa es sobre a composi ão da superf cie. Portanto, em uma medida de XPS a informa ão mais importante a determina ão da energia de liga ão EB dos n veis eletr nicos. Outras informa es são: os desvios qu micos devidos a diferentes estados de val ncia, fases estruturais, forma ão de ligas e a determina ão da concentra ão de um determinado elemento qu mico em uma amostra em fun ão da profundidade, etc.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos filmes de diamante DDB

4.1.1 Microscopia de Eletr nica Varredura

Os filmes de diamante foram analisados morfologicamente por Microscopia Eletr nica de Varredura. Os filmes de diamante microcristalinos são formados a partir de um mecanismo de crescimento colunar [120], as primeiras part culas surgem atrav s das regi es de nuclea ão, há a coalesc ncia dos n cleos e o consequente crescimento aleat rio dos cristais no filme. Considerando os dois tipos de lotes de amostras crescidas, a Figura 4.1 mostra as imagens MEV de dois filmes de diamante dopados com varia ão de boro na mistura gasosa de 5000 e 15000 ppm B/C, respectivamente. Nas imagens abaixo se pode notar que os cristais microcristalinos dos filmes recobriram a superf cie dos substratos em sua totalidade, observando-se a homogeneidade inerente aos mesmos [121]. Considerando o desafio de crescer filmes de diamante sobre titânio, principalmente devido à grande varia ão do coeficiente de dilata ão, importante destacar que não foram constatados ind cios de fissuras, trincas, rachaduras ou quaisquer sinais que sugiram a inviabilidade do material devido uma poss vel delamina ão.

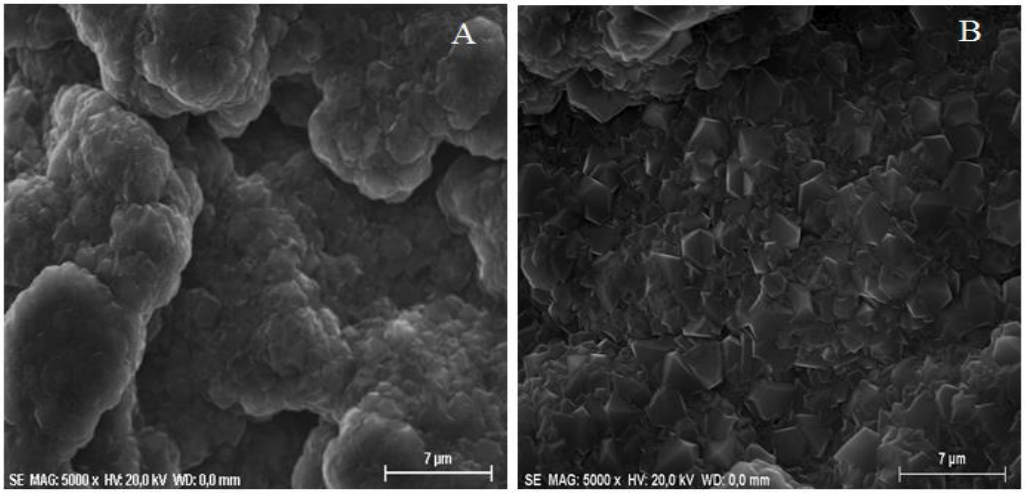

Figura 4.1 - Imagens de MEV filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 e (B) 15000 ppm B/C.

4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Espectroscopia de Espalhamento Raman uma t cnica utilizada para identifica ão das formas alotr picas de carbono, bem como de suas regi es amorfas pelo deslocamento caracter stico do comprimento de onda e o espalhamento inelástico da luz [115]. A Figura 4.2 mostra os espectros Raman dos filmes menos dopados (A) e mais dopados (B). No espectro (A) se pode notar o pico caracter stico do diamante na região de 1332 cm^{-1}, o qual denota as liga es tipo sp^3, e em torno de 1580 cm^{-1} a banda representativa do grafite, associada a liga es tipo sp^2. Esta banda pouco pronunciada, confirmando a boa qualidade dos filmes de diamante. É importante ressaltar a presen a de uma banda na região de 1200 cm^{-1}, atribu da à distor ão causada pela incorpora ão do boro no material, bem como a exist ncia de uma banda em torno de 500 cm^{-1}, associada aos modos vibracionais das liga es boro/boro na estrutura cristalina, mesmo que em baixa quantidade. Comparativamente, os filmes de maior dopagem (B) indicam uma redu ão proporcional do pico caracter stico do diamante em rela ão aos filmes de menor dopagem, presumindo-se a maior inclusão de boro na estrutura cristalina, de acordo com a literatura [114-115]. A banda de 1200 cm^{-1}, que representa distor ão causada pela incorpora ão de boro no diamante e o grau de desordem estrutural [50], se tornou muito mais evidente em compara ão ao espectro de menor dopagem. O aumento desta banda tamb m associado à redu ão de intensidade do pico do diamante resultante da relaxa ão espectral Raman da regra k=0, decorrente da grande quantidade de boro encontrada na estrutura do material [122]. Outro indicativo do aumento da quantidade de boro no filme (B) em rela ão ao filme (A) o crescimento congruente da banda existente na região de 500 cm^{-1}, associada à quantidade de liga es boro/boro na estrutura, como mostra a Figura 4.2.

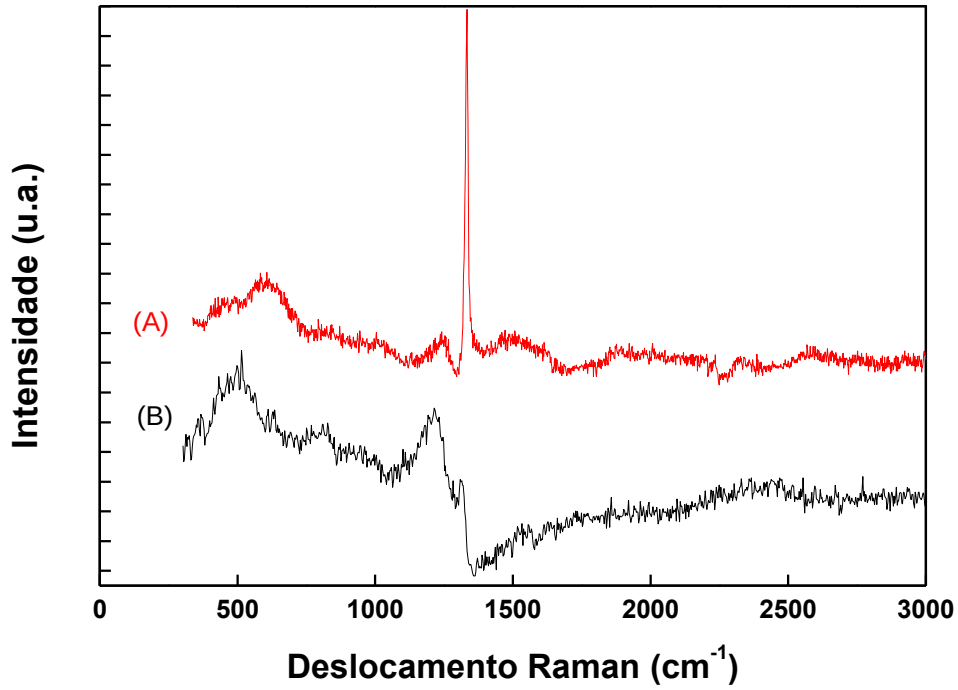

Figura 4.2 - Espectros Raman dos filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 ppm e (B) 15000 ppm B/C.

4.1.3 Determina ão do N mero de Portadores - Curvas de (MSP)

As curvas de MSP foram realizadas para os filmes de DDB com concentra ão de boro de 15000 ppm, pois somente os filmes mais dopados foram escolhidos para a degrada ão de nitrato como está explicado no fim do item 4.2. O meio utilizado foi de 0,5 mol L^{-1} H_2SO_4 no potencial entre 0 e 1,0 V x Ag/AgCl/KCl(sat), na frequ ncia de 10 kHz para um potencial de pertuba ão de 10 mV pico a pico. As medidas foram realizadas para estimar a concentra ão de portadores nos filmes de DDB, de acordo com a Equa ão 4.1.

$$1/C^2cs = [2/(N_D \varepsilon \varepsilon 0e)]*[E-Efb-(kt/e)] \qquad \text{Equa ão 4.1}$$

Sendo:

N_D a densidade efetiva dos portadores;

Ɛ a permissividade do diamante (5,5);

$Ɛ_0$ a permissividade no vácuo;

e a carga do el tron;

k a constante de Boltzman.

As curvas apresentaram resultados semelhantes nos filmes de 15000ppm B/C, desta forma, optou-se por mostrar somente uma curva representativa para a qual o n mero de portadores calculado foi de 2,42 x 10^{21} $B.cm^{-3}$, resultado que indica um filme altamente dopado, de acordo com a Figura 4.3.

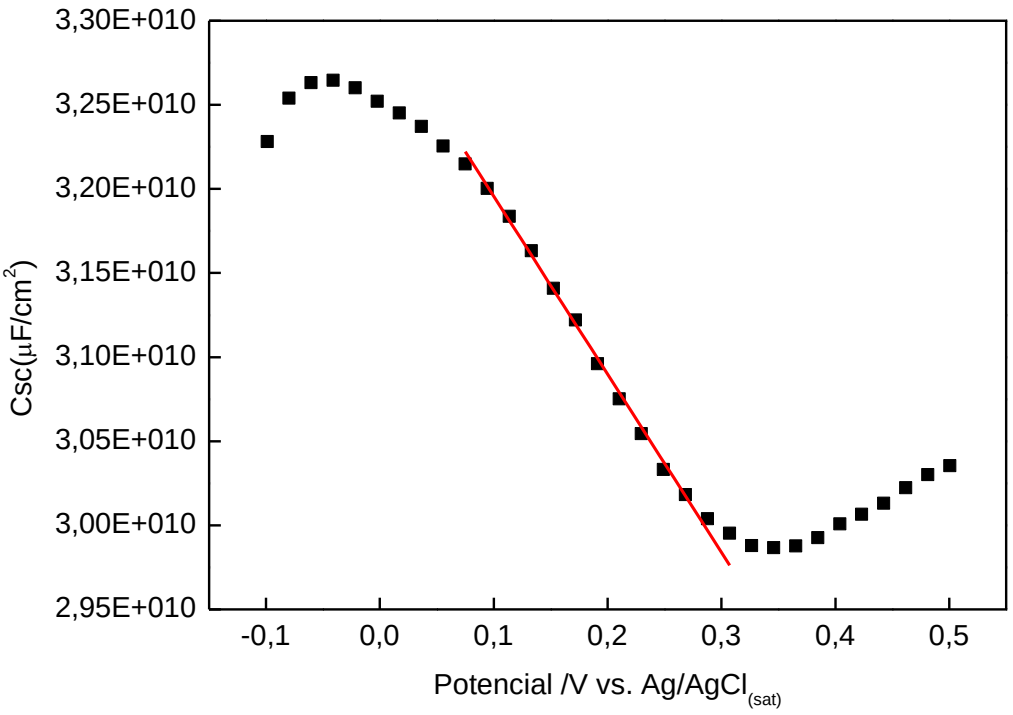

Figura 4.3 - Curva de MSP para a dopagem de 15000 ppm B/C na frequ ncia de 10 kHz e 10 mV de amplitude.

O alto grau de dopagem obtido no cálculo do n mero de portadores desta curva de MSP está associado ao grande fluxo utilizado na dopagem durante o crescimento do filme. Embora a concentra ão da solu ão dopante tenha sido de 15000 ppm B/C, o fluxo utilizado para dopar os filmes foi o dobro do comumente utilizado em trabalhos anteriores. Desta forma, obtiveram-se filmes altamente dopados devido ao procedimento utilizado.

4.2 Influência dos parâmetros da *Electroless*.

Na segunda fase do trabalho foi estudado o processo de deposi ão de part culas de Cu sobre filme de diamante dopado utilizando a t cnica de *Electroless*. Esta representa uma forma de deposi ão espontânea que acontece atrav s de uma sequ ncia de rea es do tipo oxirredu ão. Existem muitos parâmetros experimentais que podem ser variados no uso desta t cnica, no entanto o foco deste trabalho foi a investiga ão da influ ncia do pH, do tempo de deposi ão e das etapas de sensibiliza ão e ativa ão.

Tendo em mente a importância da oxida ão superficial dos filmes antes da deposi ão das part culas de Cu, foi realizado um estudo pr vio da etapa do pr -tratamento para verificar a forma ão dos grupos funcionais gerados na superf cie do DDB, pois estes são utilizados como pontos de ancoragem nas pr ximas etapas da *Electroless*. As análises via FTIR foram realizadas antes e depois do tratamento eletroqu mico, nas quais os resultados indicam um comportamento semelhante ap s a oxida ão dos filmes de 5000 e 15000 ppm B/C, desta forma, optou-se por mostrar somente o resultado das amostras mais dopadas. Por outro lado, há uma pequena diferen a entre a superf cie dos filmes antes e depois da sua oxida ão superficial, como indica a Figura 4.4.

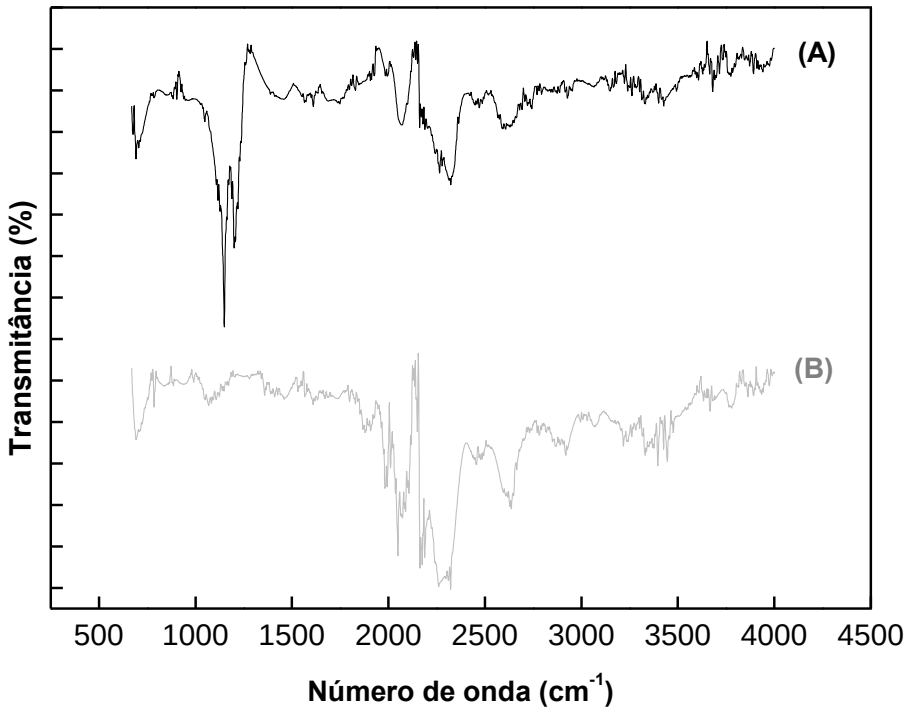

Figura 4.4 – Espectros de FTIR-ATR da superf cie dos filmes de DDB: (A) depois do tratamento eletroqu mico e (B) antes do tratamento eletroqu mico.

Os resultados apresentados na Figura 4.4 indicam uma altera ão na composi ão da superf cie do eletrodo ap s o pr -tratamento, nos quais os picos representados entre as regi es de 1000-1260 cm^{-1}, associados aos grupos funcionais (C-O), estão mais pronunciados nos filmes ap s o tratamento eletroqu mico (A) em compara ão aos mesmos antes do tratamento (B), indicando a oxida ão ocorrida nos mesmos. Este comportamento está relacionado com a forma ão de grupos oxigenados na superf cie do material, do tipo cetona, ácidos carbox licos, dentre outros. Cabe ainda ressaltar que a Espectroscopia Raman não revelou qualquer altera ão que pudesse comprometer a integridade do filme de diamante ap s o tratamento eletroqu mico, comprovando-se que a oxida ão superficial e o processo de

funcionaliza ão da superf cie não prejudicaram a morfologia ou a estrutura do DDB.

4.2.1 Influ ncia do pH na deposi ão metálica.

Considerando o estudo da modifica ão metálica, inicialmente os filmes de diamante com menor dopagem foram submetidos à deposi ão de cobre, via *Electroless*, com o intuito de verificar inicialmente a influ ncia do pH. Para isso o tempo de deposi ão foi mantido em 180 s e foram utilizadas as etapas de sensibiliza ão e ativa ão, variando-se o pH em 8, 10 e 12. Nas Figuras 4.5 (A) e (B) são mostradas as imagens MEV dos filmes de diamante com dep sito de Cu nos pH's 8 e 10, respectivamente. Em ambas as imagens não se observam a deposi ão de cobre sobre a superf cie do diamante. Por outro lado, a Figura 4.5 (C), referente ao dep sito de *Eletroless* utilizando o pH 12, indica o dep sito de 69,20% em massa de cobre sobre o filme de diamante segundo os dados obtidos por EDX.

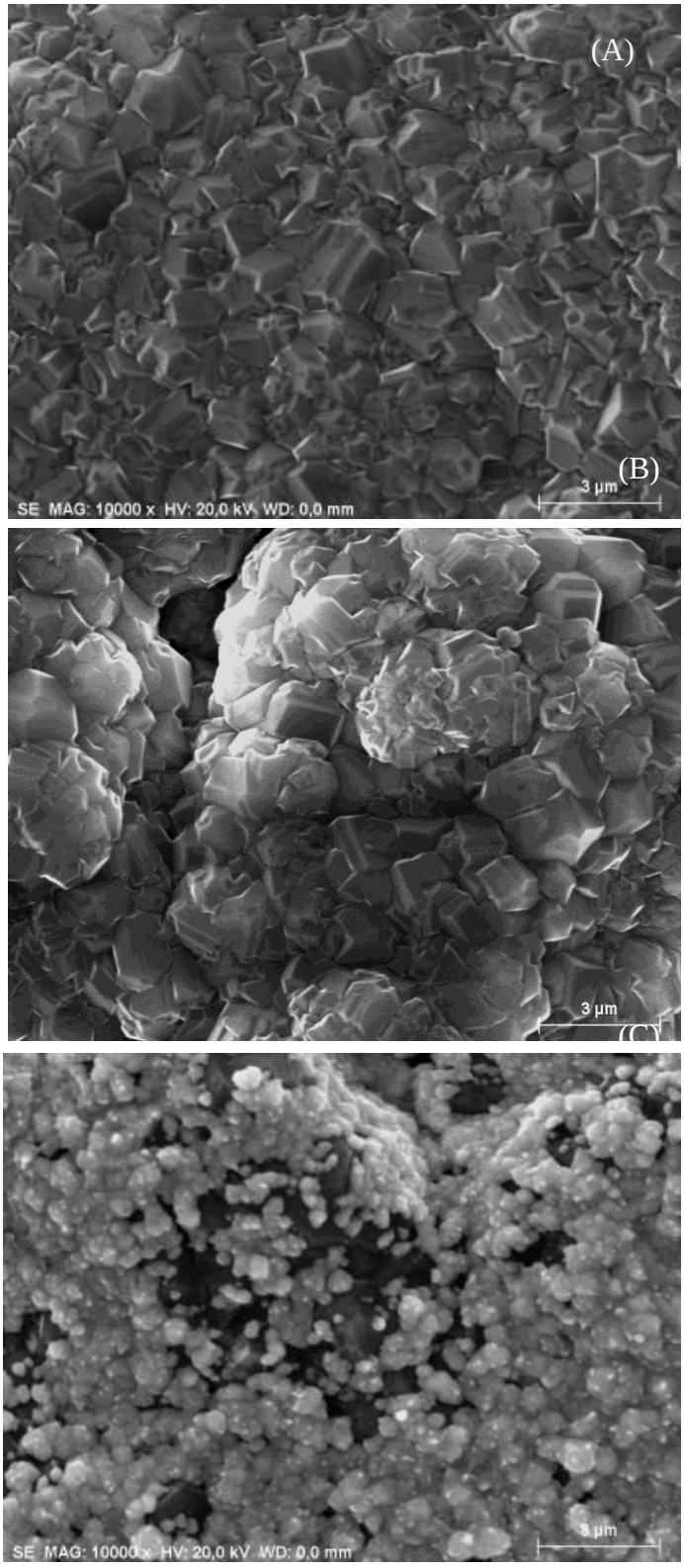

Figura 4.5 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com dep sitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.

A mesma tend ncia foi observada na análise do material de maior dopagem, a exposi ão dos filmes à solu ão de cobre feita em pH 8 e 10, representadas nas Figuras 4.6 (A) e (B) respectivamente, não apresentou dep sito no tempo definido, segundo a análise feita via EDX. Contudo, em pH 12 foi observado um dep sito de cobre de 72,48%, em massa, na superf cie do filme. Este dep sito resultou na forma ão de uma camada fechada de part culas de cobre, al m do in cio do crescimento de uma segunda camada de deposi ão, representada pelas part culas mais claras na Figura 4.6 (C).

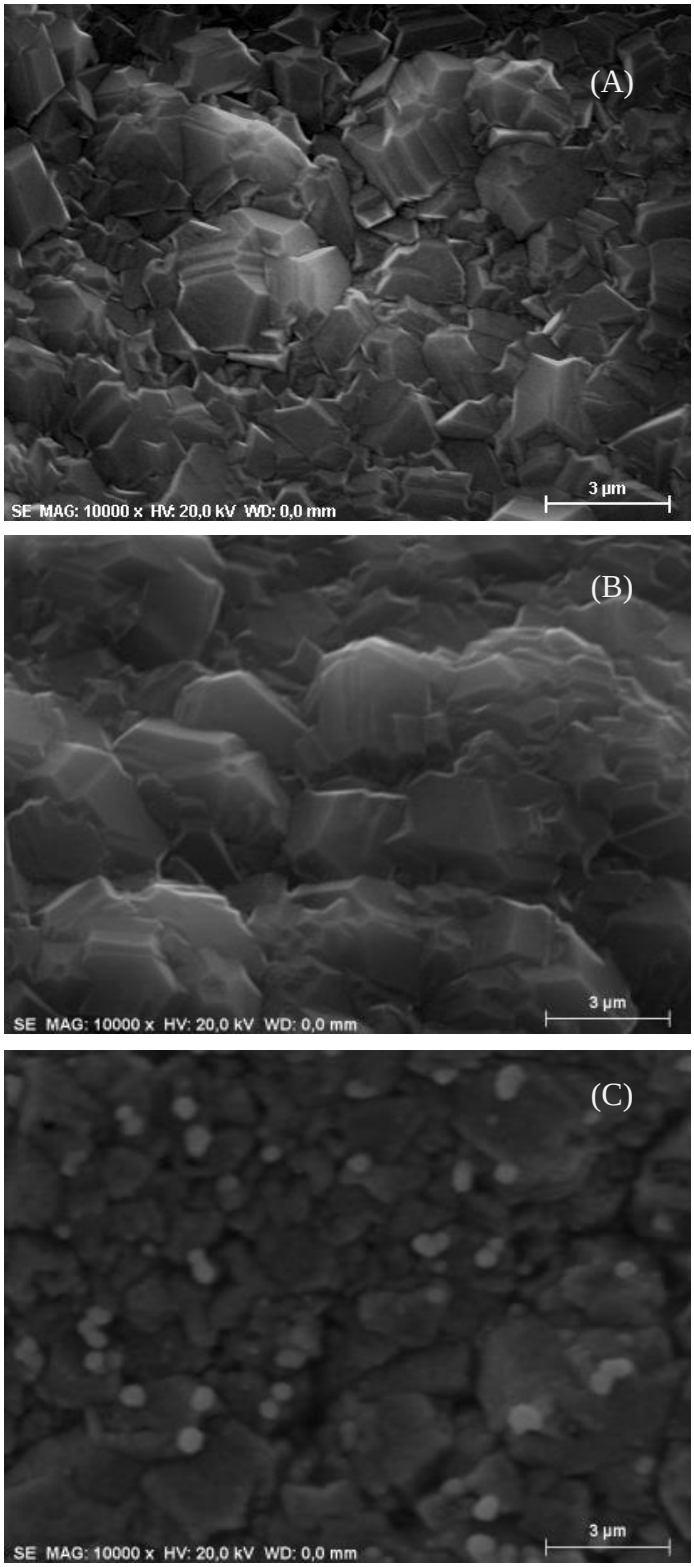

Figura 4.6 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com dep sitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.

Como não foram observados depósitos nos pH's de 8 e 10 durante a exposição dos filmes no tempo de 3 min, uma condi ão adicional foi analisada: aumentou-se o tempo de deposição nestes pH's de 3 para 40 min. Neste contexto, verificou-se depósitos em ambos os pH's, no pH 8 a deposição foi de aproximadamente 5% de cobre em massa enquanto no pH 10 o dep sito foi de aproximadamente 8% de cobre em massa na superf cie dos filmes.

Os resultados obtidos demonstram coer ncia em compara ão a outros trabalhos realizados, pois a deposi ão de um metal mais significativa em filmes mais dopados devido à sua melhor condutividade [123]. Outra peculiaridade que remete à literatura indica que a deposi ão metálica maior em pH's mais básicos [73], ratificando o conceito de que for a do agente redutor, formalde do, aumenta com o crescimento do pH, como indicam as rea es abaixo.

$$HCHO + OH^- \rightarrow H_2 + HCOO^- \quad \text{Rea ão (4.1)}$$

$$Cu^{2+} + 2\,HCOO^- + 3\,H_2 \rightarrow Cu + 2\,HCHO + 2\,H_2O \quad \text{Rea ão (4.2)}$$

Somando-se as duas equa es, a rea ão global pode ser escrita como:

$$Cu^{2+} + H_2 + 2\,OH^- \rightarrow Cu + 2\,H_2O \quad \text{Rea ão (4.3)}$$

Segundo o Princ pio de Le Chatelier, o aumento da concentra ão de qualquer substância em uma rea ão qu mica altera o seu equil brio com o objetivo de consumir a esp cie adicionada ao meio. De acordo com a Rea ão 4.1 poss vel notar que com o aumento do pH, ou seja, gerando-se mais hidroxila, há um deslocamento natural do equil brio da rea ão no sentido de forma ão de produtos, gerando-se mais ons [$HCOO^-$] no meio. Esta altera ão afeta diretamente a capacidade redutora do formalde do, o qual passa a reduzir mais cobre de acordo com a Rea ão 4.2. Em consequ ncia do deslocamento do equil brio reacional gerado pelo aumento da concentra ão de OH^-, observam-se maiores depósitos em pH's mais altos, como comprovado no estudo de pH da *Electroless*.

4.2.2 Influ ncia do tempo na deposi ão metálica.

Ap s definir o melhor pH de dep sito em 12, o efeito de outra variável foi analisado: o tempo. Variou-se o tempo dos dep sitos de cobre em 30, 60 e 180 s e, assim como no estudo do pH, utilizou-se as etapas de sensibiliza ão e ativa ão. As figuras abaixo mostram os dep sitos realizados nos filmes de menor dopagem. Na figura 4.7 (A) houve uma exposi ão do filme à solu ão de cobre durante 30 s, pode-se notar a deposi ão de nanopart culas do metal correspondente a 1,87% de cobre, em massa, na superf cie do filme. A Figura 4.7 (B), correspondente à deposi ão de 60 s, mostra o cobre em maior quantidade nas faces do filme em rela ão à Figura 4.7, (A), equivalente a 18,44% em massa de cobre, enquanto a Figura 4.7 (C) demonstra o filme quase totalmente recoberto pelo metal. A imersão de 180 s resultou em um dep sito de 69,20% em massa de cobre.

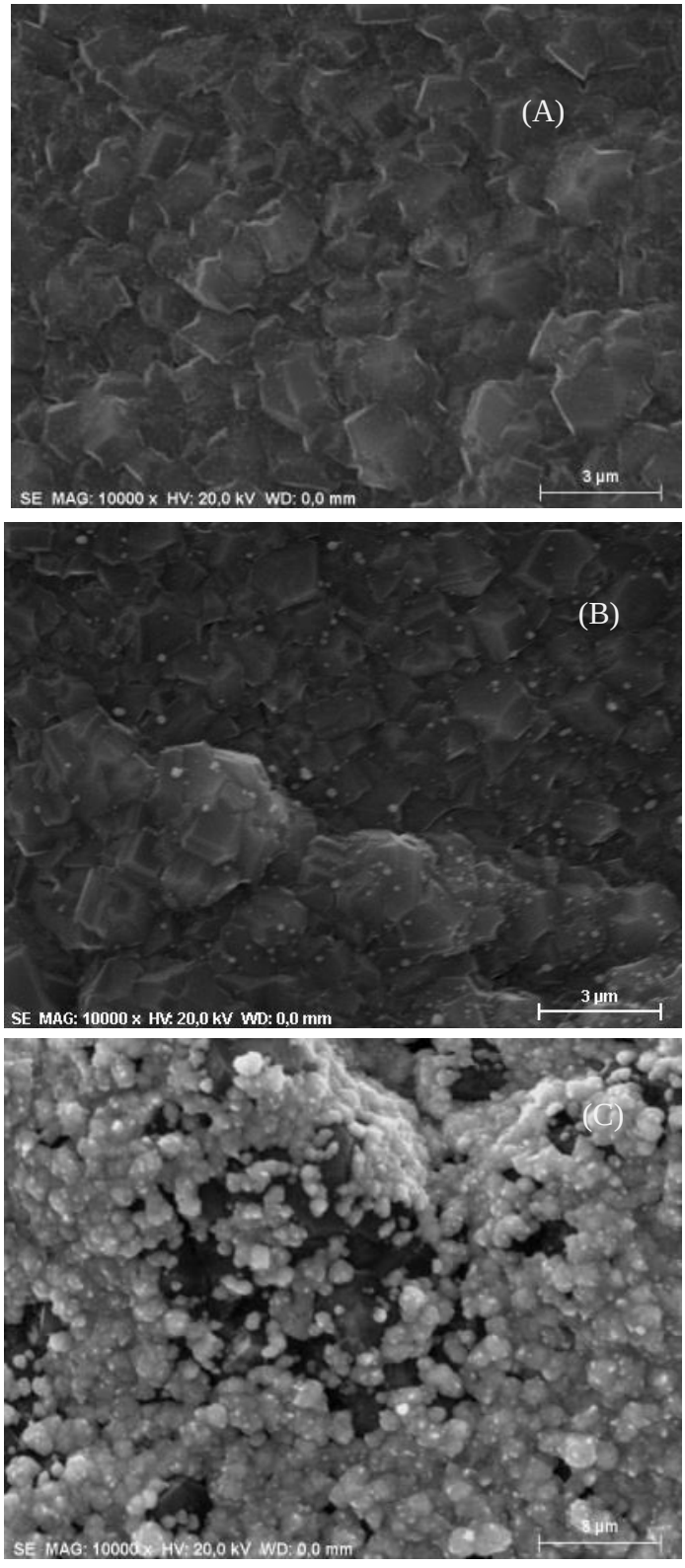

Figura 4.7 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com dep sitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposi ão de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.

A mesma tend ncia foi observada nos filmes mais dopados. Para os tempos de 30s, 60s e 180s os dep sitos observados por EDX foram de 7,94%, 27,74% e 72,48% em massa, respectivamente representados nas Figuras 4.8 (A), (B) e (C).

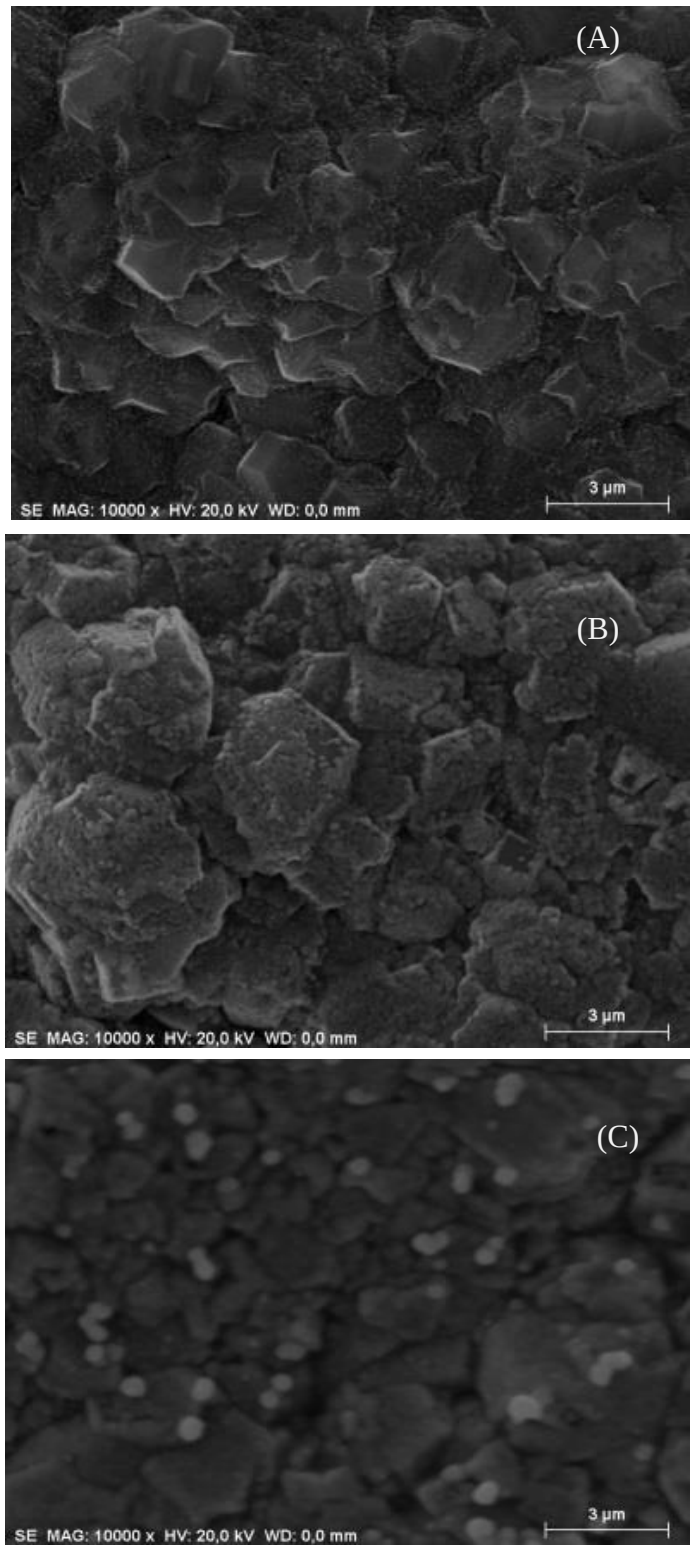

Figura 4.8 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com dep sitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposi ão de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.

Desta forma, a análise da influ ncia do tempo revelou uma rela ão direta entre o tempo de imersão dos filmes na solu ão metálica e a quantidade de cobre depositada. Esta tend ncia convergente com resultados observados na literatura [73], os quais tamb m elucidam uma rela ão entre o tempo de exposi ão à solu ão e a quantidade de metal precipitada. Como os filmes mais dopados t m maior quantidade de sp^2 no contorno de grão, a fase de oxida ão da superf cie pode ser mais eficiente. Neste caso, pode ocorrer uma maior quantidade de OH na superf cie dos filmes durante a fase do pr tratamento, levando a um aumento de dep sito de part culas de Cu no filme.

4.2.3 Influ ncia das etapas de sensibiliza ão e ativa ão na deposi ão metálica.

O ltimo parâmetro estudado na otimiza ão da *Electroless* foi a influ ncia das etapas de sensibiliza ão e ativa ão. Segundo o levantamento bibliográfico realizado, nenhum trabalho estudou a necessidade destas etapas na t cnica da *Electroless* quando a deposi ão metálica feita em um material condutor ou semicondutor. Neste contexo, utilizou-se o pH de 12 e o tempo de deposi ão de 180 s, contudo, nestas condi es não se observou nenhum dep sito, tanto nos filmes menos dopados quanto nos de maior dopagem. Neste contexto, uma condi ão adicional foi testada: aumentou-se o tempo de deposi ão para 2400 s quando não se utilizou sensibiliza ão e ativa ão. Neste caso, os resultados observados comprovam a deposi ão em ambas as dopagens, contudo, as porcentagens de cobre encontradas na superf cie do BDD foram extremamente baixas. Nos filmes menos dopados a deposi ão constatada foi de 0,51% em massa de cobre, como mostra a Figura 4.9 (A), enquanto nos filmes de maior dopagem o dep sito foi de 0,62% de cobre, de acordo com a Figura 4.9 (B).

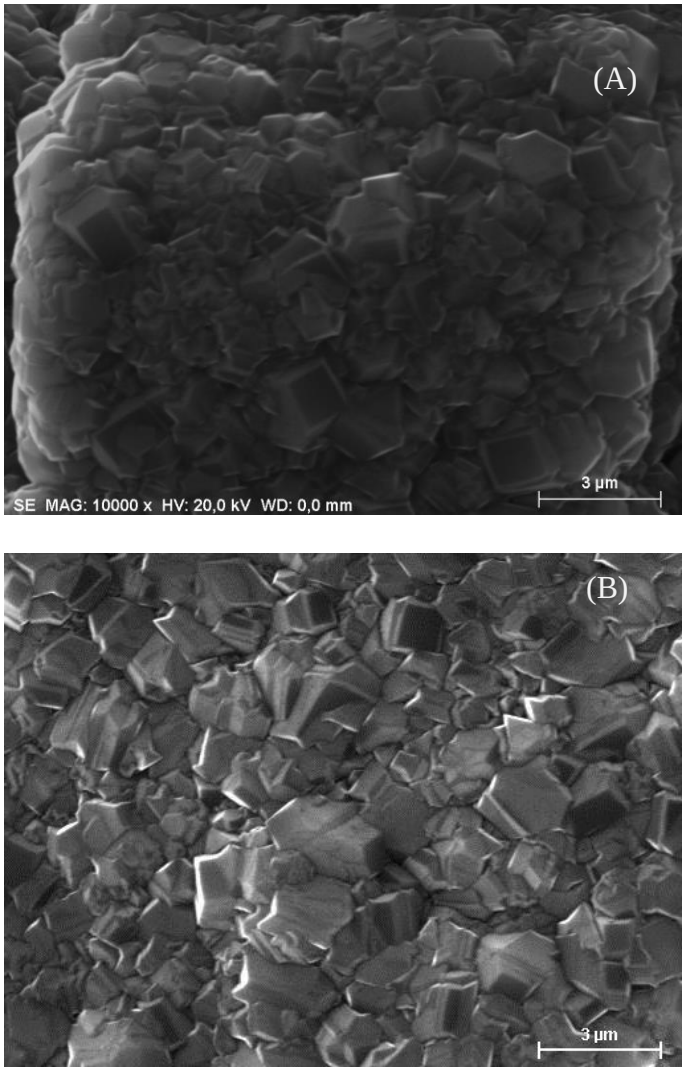

Figura 4.9 - Imagens de MEV dos filmes de DDB com dep sitos de Cu em pH 12, sem sensibiliza ão e ativa ão, com o tempo de deposi ão de 2400 s e dopagem de: (A) 5000 ppm B/C e (B) 15000 ppm B/C.

No que diz respeito à influ ncia da Sensibiliza ão e Ativa ão durante a deposi ão metálica em filmes de diamante dopado, este o primeiro trabalho a apresentar uma constata ão emp rica à hip tese de que estas etapas são essenciais na deposi ão de metais em materiais semicondutores. Indubitavelmente a importância do processo da sensibiliza ão e ativa ão nos filmes de DDB notável, entretanto o uso destas etapas não fundamental à t cnica da *Electroless*. Em ambas as dopagens a quantifica ão metálica revelou a presen a de cobre nas amostras que não foram sensibilizadas e

ativadas, contudo esta deposi ão foi nfima, gastando-se por volta de oitenta vezes mais tempo para atingir um dep sito na mesma ordem de grandeza das deposi es observadas nos filmes que passaram por estas etapas.

Com o objetivo de comparar a diferen a observada em termos de deposi ão metálica, a Tabela 4.1 sintetiza todos os parâmetros estudados do processo da *Electroless* e a respectiva massa de Cu depositada sobre a superf cie dos filmes.

Tabela 4.1 – Rela ão das deposi es metálicas e suas respectivas condi es de dopagem, pH, tempo e uso de sensibiliza ão e ativa ão.

Dopagem dos filmes (ppm)	**pH**	**Tempo de deposição(s)**	**Sensibilização e Ativação**	**% Cu depositado**
5000	8	180	Utilizadas	-
5000	10	180	Utilizadas	-
5000	12	180	Utilizadas	69,20
15000	8	180	Utilizadas	-
15000	10	180	Utilizadas	-
15000	12	180	Utilizadas	72,48
15000	8	2400	Utilizadas	5,87
15000	10	2400	Utilizadas	7,73
5000	12	30	Utilizadas	1,87
5000	12	60	Utilizadas	18,44
5000	12	180	Utilizadas	69,20
15000	12	30	Utilizadas	7,94
15000	12	60	Utilizadas	27,74
15000	12	180	Utilizadas	72,48
5000	12	180	-	0
15000	12	180	-	0

5000	12	2400	-	0,51
15000	12	2400	-	0,62

Para confirmar a deposi ão de cobre, todos os filmes passaram por uma análise de Difratometria de Raios X. Independentemente da dopagem, todos os filmes apresentaram resultados similares, indicando o dep sito do cobre na sua forma metálica na superf cie dos filmes, como indica a Figura 4.10.

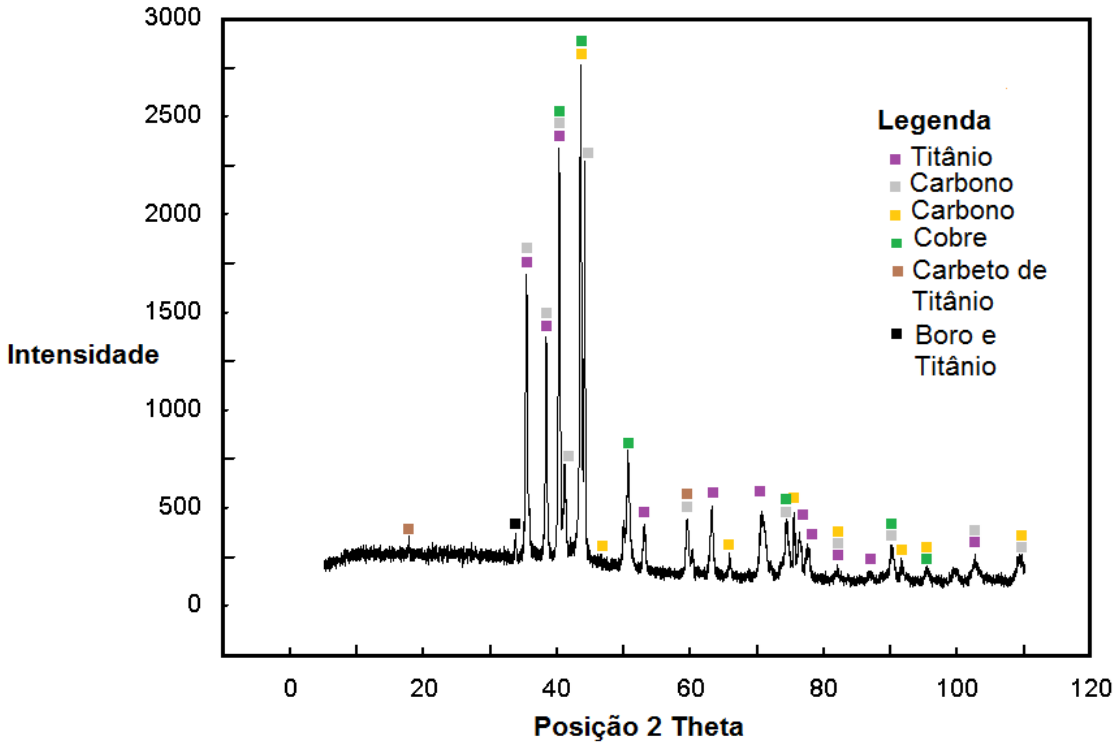

Figura 4.10 - Espectro representativo de DRX dos filmes de DDB mais dopados ap s a deposi ão de nanopart culas de Cu.

Os eletrodos de DDB modificados por processo de *Electroless* em diferentes tempos de deposi ão de Cu foram utilizados para avaliar as respostas eletroqu micas quanto à redu ão de nitrato. Esta análise foi realizada com a finalidade de escolher qual tempo de deposi ão apresenta maior desempenho

com rela ão à atividade e seletividade na eletrorredu ão do nitrato. Este resultado foi importante, pois a melhor resposta obtida nesta medida foi utilizada como um parâmetro na defini ão do tempo de deposi ão *Electroless* aplicado no eletrodo de maior dimensão, que foi posteriormente utilizado nas degrada es em reator de fluxo. A Figura 4.11 apresenta o voltamograma linear para a redu ão de nitrato utilizando os eletrodos modificados com Cu nos diferentes tempos de deposi ão.

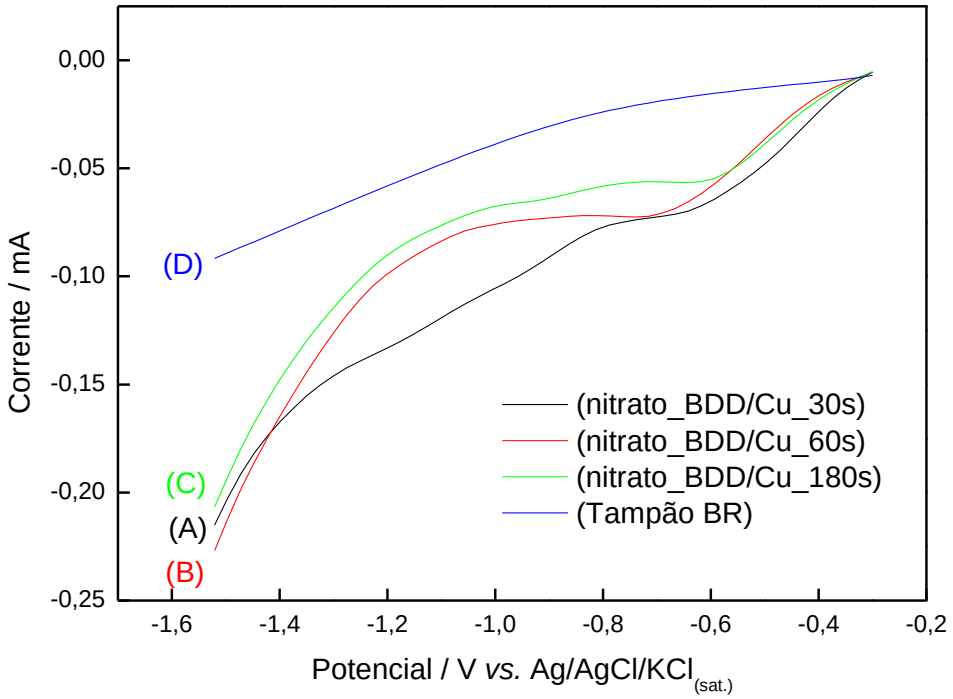

Figura 4.11 - Voltamograma linear de varredura em meio de 1 mmol L^{-1} tampão BR pH 3 + 0,01 mol L^{-1} KNO_3 e velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} para o eletrodo de DDB/Cu nos tempos de deposi ão de: (A) 30 , (B) 60 e (C) 180 s.

Como pode ser observado na Figura 4.11 (C), apesar da alta densidade de part culas de Cu depositada na superf cie DDB utilizando-se tempo de deposi ão de 180 s (C), este não aumentou a atividade catal tica para redu ão de nitrato, pois o voltamograma do nitrato apresentou uma corrente cat dica

menor quando comparado com os voltamogramas dos DDB/Cu depositados nos tempos de 30 (A) e 60 s (B). Uma diferen a mais significativa observada no voltamograma do eletrodo de DDB/Cu no tempo de deposi ão de 30 s (A), no qual apresentou um pico em torno de -0,6 V x Ag/AgCl/KCl(sat.) referente à redu ão do nitrato a nitrito seguido de um ombro em torno de -1,1 V x Ag/AgCl/KCl(sat.) referente à redu ão do nitrato a am nia. Al m disto, um ligeiro aumento de corrente cat dica observada, mostrando que a redu ão de nitrato foi catalisada na presen a de menores quantidades de part culas de Cu. Portanto, o eletrodo de DDB/Cu depositado no tempo de 30 s (A) apresentou melhor atividade e seletividade tanto para nitrito como para am nia na redu ão do nitrato. Por outro lado, os eletrodos de DDB/Cu depositados nos tempos de 60 (B) e 180 s (C) apresentaram atividade e seletividade apenas para nitrito. No entanto, cabe ressaltar que o eletrodo de DDB/Cu depositado no tempo de 60s mostrou uma defini ão maior do pico referente à redu ão do nitrato a nitrito. Considerando-se os resultados acima, o tempo de deposi ão de 30 s foi escolhido para modifica ão com Cu por processo *Electroless* sobre eletrodo de DDB de maior dimensão (2,5 x 2,5 cm) para utiliza ão na remo ão de nitrato em reator eletroqu mico de fluxo.

5 APLICAÇÃO DOS FILMES DE DDB E/OU BDD/Cu NA DEGRADAÇÃO DE NITRATO EM REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO

A degrada ão de nitrato foi realizada em reator eletroqu mico de fluxo, otimizando-se alguns parâmetros experimentais, pois este o primeiro trabalho do LABEMAC a utilizar DDB modificado em reator de fluxo objetivando a degrada ão deste poluente. Para tal, os parâmetros avaliados durante o processo foram a densidade de corrente, o fluxo, o tipo de eletrodo e o eletr lito suporte.

Inicialmente foram utilizados grupos de quatro eletrodos de diamante de dopagem 15000 ppm B/C no reator, sem modifica ão superficial, tanto na região cat dica quanto na região an dica. Esta dopagem foi escolhida devido à maior deposi ão de cobre durante um mesmo per odo de tempo no processo da *Electroless* e tamb m pela melhor defini ão de pico durante a voltametria linear em compara ão aos filmes de menor dopagem. O tempo de degrada ão foi estipulado em 5 h, bem como um meio neutro de K_2SO_4 como eletr lito suporte devido ao cátion em comum com o reagente utilizado como poluente, KNO_3, diminuindo assim a quantidade de ons, a probabilidade de sobreposi ão de picos durante a cromatografia ou mesmo a detec ão de ons com o tempo de reten ão semelhante na coluna. Curvas de calibra ão foram feitas para o uso do cromat grafo e dois valores de densidade de corrente foram escolhidos para o estudo: 20 e 200 mA cm^{-2}. O menor valor de corrente escolhido explicado por um modelo de transfer ncia de massa [124] utilizado para estimar o limite m nimo de corrente necessária para degradar nitrato obtendo nitrito e am nio como produtos finais [100]. Al m disso, trabalhos realizados demonstram a eficácia de degrada es realizadas nesta faixa de corrente [100,125-126]. Em contrapartida, o segundo valor de corrente foi escolhido devido a estudos que relatam bons resultados na degrada ão utilizando maiores valores de corrente [127-128], e tamb m ao interesse de se pesquisar o comportamento de uma degrada ão que utiliza, comparativamente, uma corrente dez vezes maior. Desta forma, definiram-se dois valores de densidade de corrente, distintos em uma ordem de grandeza, para investigar

uma poss vel rela ão de proporcionalidade entre a densidade de corrente utilizada e a porcentagem de nitrato degradada.

5.1 Influência do fluxo na degradação.

Foram estudados tr s fluxos em duas densidades de corrente, o fluxo foi variado em 50, 100 e 300 L h^{-1}, inicialmente na densidade de corrente de 20mA cm^{-2}. Todos os fluxos avaliados indicaram a degrada ão de parte do poluente, implicando em uma queda acentuada na concentra ão de nitrato no in cio dos experimentos ainda que esta taxa de decaimento não tenha demonstrado continuidade ap s a primeira hora de degrada ão. Na superf cie dos eletrodos cat dicos existe uma competi ão entre o nitrato e o hidrog nio. Desta forma, acredita-se que a taxa degrada ão foi reduzida ap s a primeira hora devido à adsor ão f sica do hidrog nio na superf cie do material, diminuindo-se a intera ão entre o eletrodo e o poluente ao longo do tempo. Como explicado no cap tulo 3, al quotas foram retiradas durante a degrada ão e os resultados foram analisados por cromatografia de ons. Os valores obtidos foram normalizados em todos os resultados apresentados. As eletr lises do poluente nos fluxos de 50 (A) e de 100 L h^{-1} (B) foram muito semelhantes, obtendo-se 6 e 7% de degrada ão, respectivamente. Por outro lado, no fluxo de 300 L h^{-1} a degrada ão foi maior, reduzindo-se 13% do poluente.

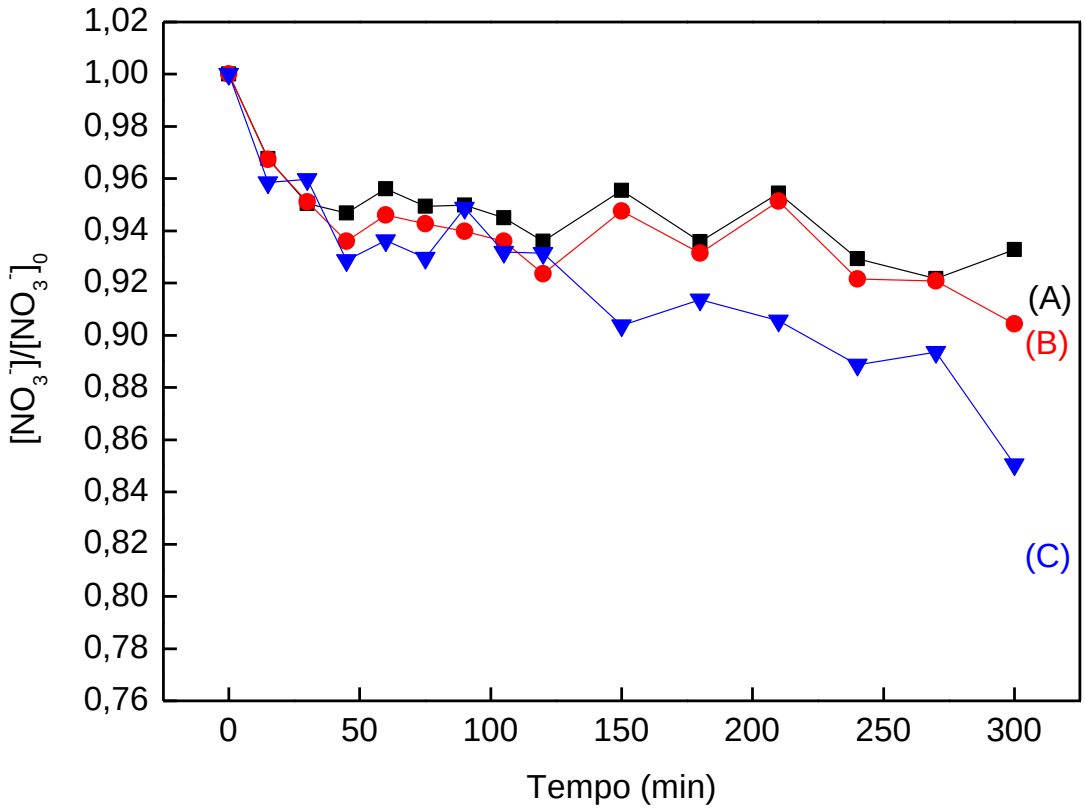

Figura 5.1 - Redu ão de nitrato na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em fun ão do fluxo variado em : (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h^{-1}.

A redu ão de nitrato observada no fluxo de 50 L h^{-1} (A) de 6% foi muito semelhante à obtida no fluxo de 100 L h^{-1} (B) de 7%, durante o uso da densidade de corrente de 20 mA cm^{-1}. Portanto, acredita-se que esta varia ão na vazão não foi suficiente para alterar o regime de escoamento laminar estabelecido nos menores fluxos. Contrapondo-se a este resultado, há uma melhora significativa na degrada ão realizada no fluxo de 300 L h^{-1} (C), onde reduziu-se 13% do poluente devido à menor adsor ão f sica de part culas de hidrog nio na superf cie do eletrodo proporcionada pelo regime de escoamento turbulento do fluido.

Para justificar a infer ncia da adsor ão f sica de part culas de hidrog nio na superf cie dos eletrodos, os filmes foram analisados por XPS antes e depois das degrada es, comprovando-se a adsor ão de ons na superf cie dos filmes, principalmente ap s uma eletr lise de baixo fluxo A Figura 5.2 apresenta uma avalia ão geral da composi ão qu mica de todos os elementos presentes na superf cie do filme de DDB a partir do espectro Survey de XPS antes e depois do processo de eletr lise do on nitrato.

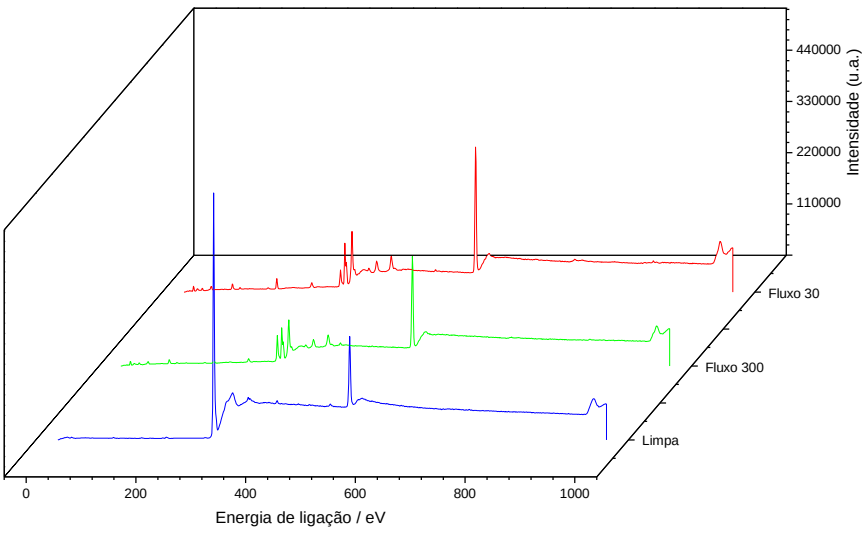

Figura 5.2 - Espectro Survey de XPS do filme de DDB antes e ap s a eletr lise do on nitrato.

O espectro mostrou a presen a de dois picos principais referentes ao C 1 s (284,5 eV) e O 1s (529,2 eV) para o filme de DDB antes da eletr lise de on nitrato. Como pode ser visto na Figura 5.2, ap s a eletr lise do on nitrato observou-se a presen a de elementos qu micos diferentes como N 1s (398,6 eV), K 2p (292,8) e S 2p (164,3 eV) atribu do a poss veis elementos contaminantes sobre a superf cie dos filmes de DDB, al m de uma diminui ão do pico referente ao C 1s e um aumento do pico O 1s. Este resultado confirma que houve adsor ão de intermediários na superf cie do eletrodo durante o processo de redu ão do on nitrato. As informa es detalhadas das concentra es at micas do C 1s, O 1s, N 1s, K 2p e S 2p foram calculadas a

partir dos espectros Survey utilizando-se Kratos Vision software. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: % de concentra ão de massa de C 1s, O 1s, N 1s, K 2p e S 2p obtidas dos espectros de XPS.

	Antes da redução	**Após redução (fluxo 300)**	**Após redução (fluxo 30)**
Pico	**% conc. massa**	**% conc. massa**	**% conc. massa**
C 1s	85,13	23,92	12,07
O 1s	14,87	45,05	51,94
N 1s	-	1,11	-
K 2p	-	22,66	26,78
S 2p	-	7,19	9,09

Como pode ser observado na Tabela 5.1, houve maior porcentagem de contaminante quando a eletr lise foi realizada em fluxo de 30 L h^{-1} comparada com aquela realizada com fluxo de 300 L h^{-1}. Outra diferen a significativa foi a rela ão C/O na superf cie do diamante antes e ap s a redu ão do on nitrato. Ocorreu uma diminui ão maior desta rela ão quando a eletr lise foi realizada utilizando-se fluxo de 30 L h^{-1}. Este comportamento pode estar relacionado a uma poss vel inibi ão de s tios ativos do eletrodo de DDB, como consequ ncia ocorreu uma pequena diminui ão na efici ncia da redu ão do on nitrato utilizando fluxo de 30 L h^{-1}.

Acredita-se que o regime turbulento, estabelecido nos maiores fluxos, atua removendo part culas indevidamente adsorvidas no eletrodo em decorr ncia da grande agita ão gerada no deslocamento do fluido pelo escoamento não linear de suas part culas, proporcionando uma maior superf cie de contato entre o eletrodo e o nitrato. De outro modo, o regime laminar, estabelecido nos menores fluxos, apresenta a menor agita ão nas camadas do fluido durante

sua movimenta ão, permitindo que part culas como o hidrog nio permane am adsorvidas no eletrodo.

Nas degrada es realizadas com densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} tamb m se observou resultados similares para os fluxos de 50 (A) e 100 L h^{-1} (B) de 11 e 12%, respectivamente. Seguindo o mesmo comportamento da degrada ão realizada em 20 mA cm^{-2} a melhor resposta ocorreu no maior fluxo, de 300 L h^{-1} (C), reduzindo-se 15% do poluente, como mostram os resultados da Figura 5.3.

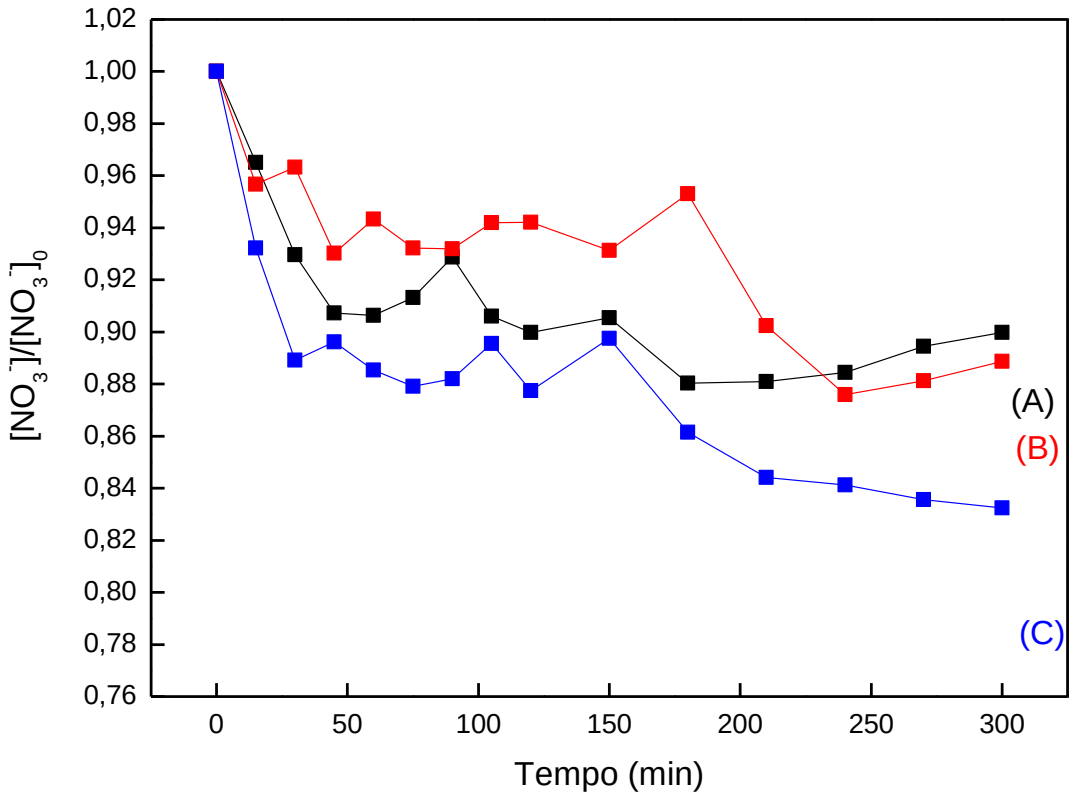

Figura 5.3 – Redu ão de nitrato na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} em fun ão do fluxo variado em: (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h^{-1}.

Estes resultados indicam uma coer ncia quando comparados às degrada es realizadas com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2}, ratificando a tend ncia da queda acentuada da concentra ão do poluente nos primeiros instantes da eletr lise, ainda que este comportamento não tenha continuidade ao longo do processo. Em suma, uma tend ncia foi observada no estudo de fluxo com o uso de eletrodos não modificados: quanto maior o fluxo melhor a efici ncia de degrada ão de nitrato. Al m disso, como foi observada grande similaridade entre as degrada es realizadas nos fluxos de 50 e 100 L h^{-1}, optou-se por negligenciar o estudo do fluxo de 100 L h^{-1} nas pr ximas etapas do trabalho baseado na infer ncia de que a pequena varia ão na vazão não foi suficiente para alterar o comportamento da degrada ão de forma satisfat ria.

5.2 Influência da densidade de corrente na degradação.

Considerando o fluxo de 300 L h^{-1}, observa-se que as taxas de decaimento da concentra ão de nitrato são consideravelmente distintas entre as correntes aplicadas, ainda que o resultado final, em termos degradados, sejam semelhantes. Observa-se uma queda significativa na concentra ão de nitrato para os tr s tempos iniciais de coleta, quando se utiliza a maior densidade de corrente. No entanto, este efeito bastante reduzido para a menor densidade de corrente. Para o tempo total de degrada ão o efeito de uma corrente 10 vezes maior não significativo, como apresentado nos resultados da Figura 5.4, pois a redu ão de nitrato gerada atrav s da corrente de 20 mA cm^{-2} resultou em uma degrada ão de 13% (A) enquanto o uso da corrente de 200 mA cm^{-2} levou à uma degrada ão de 15% (B) do poluente.

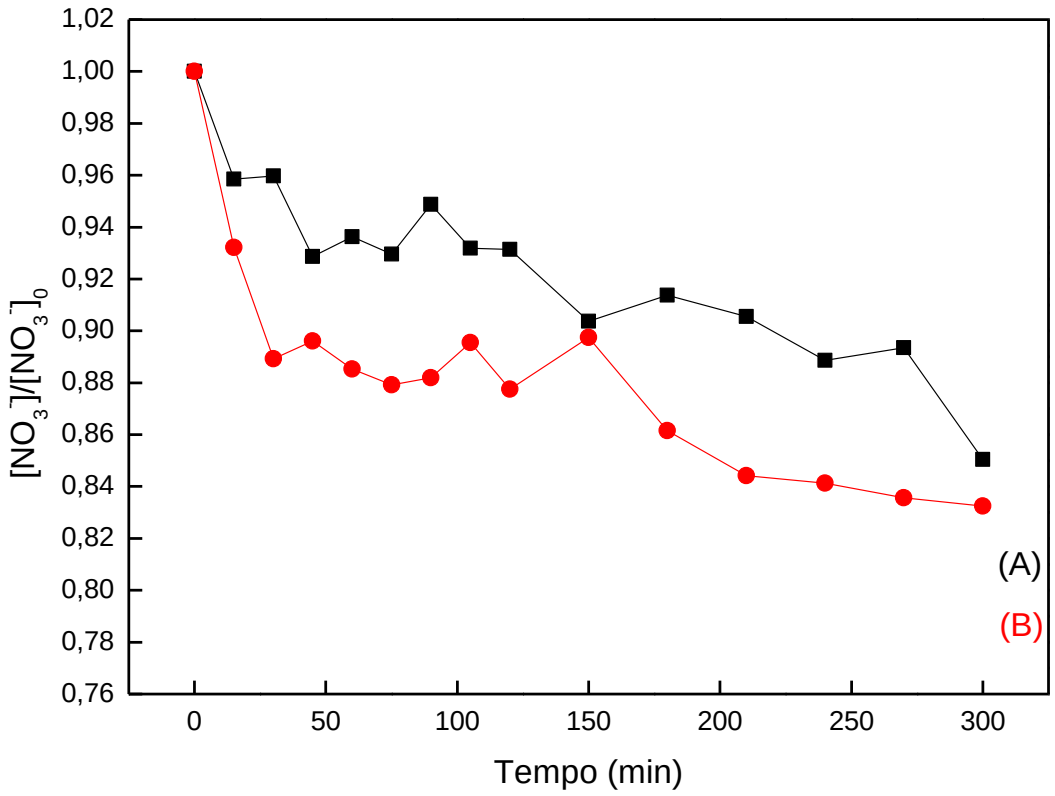

Figura 5.4 – Redu ão de nitrato no fluxo de 300 L h^{-1} utilizando as densidade de corrente de: (A) 20 e (B) 200 mA cm^{-2}.

Outra constata ão relevante foi que embora haja uma maior degrada ão na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} (B), não se observou uma rela ão de proporcionalidade em compara ão à degrada ão de 20 mA cm^{-2} (A). A varia ão em termos de porcentagem degradada pouco significativa quando se leva em considera ão uma corrente dez vezes maior, desta forma, presume-se que o uso da densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} uma escolha inapropriada para o caso em questão, pois não há uma rela ão de linearidade entre a densidade de corrente aplicada e a porcentagem de nitrato degradada [102]. O pequeno acr scimo observado na taxa de degrada ão ap s aumentar significativamente o gasto energ tico pode estar relacionado à rea ão de evolu ão do hidrog nio, a qual compete com a degrada ão de nitrato

consumindo parte da energia fornecida à eletr lise, resultando em uma taxa de degrada ão do poluente inferior ao esperado [102,104,110,126]. Os dados obtidos t m converg ncia com trabalhos já realizados [102,126], onde tamb m não se observou a rela ão linear entre consumo energ tico e porcentagem de nitrato degradada, al m destes trabalhos ratificarem a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} como a melhor escolha para a degrada ão. O cálculo de consumo energ tico espec fico abaixo foi realizado para ilustrar a inviabilidade do uso da maior corrente, de acordo com a Equa ão 4.1:

$$CE = (E.I.t)/1000 \qquad (4.1)$$

Sendo:

- E (V): potencial medido durante a eletr lise;
- I (A): corrente aplicada;
- t (h): tempo da eletr lise.

Ap s este cálculo poss vel determinar o consumo energ tico espec fico, atrav s da seguinte Equa ão:

$$CEs = CE/\Delta m \qquad (4.2)$$

Sendo:

- Δm (g): diferen a entre a massa inicial e a massa final de nitrato durante a degrada ão.

A Tabela 5.2 relaciona as massas de nitrato degradadas e o respectivo consumo energ tico das eletr lises nas densidades de corrente utilizadas.

Tabela 5.2 – Rela ão entre o consumo energ tico da degrada ão de nitrato em duas densidades de corrente: 20 e 200 mA cm^{-2}.

Densidade de corrente (mA cm^{-2})	**Massa de nitrato degradada (g)**	**Potencial E(V)**	**CE (kWh)**	**CEs (kWh g^{-1})**
20	$1,515x10^{-2}$	5,65	$7,063x10^{-3}$	0,466
200	$1,692x10^{-2}$	14,52	$1,836x10^{-1}$	10,85

Embora se possa observar a similaridade em termos de massa de nitrato degradada, a energia utilizada nas eletr lises totalmente distinta. Em um comparativo, o consumo energ tico espec fico da degrada ão realizada utilizando a maior corrente mais de vinte vezes maior em rela ão à menor corrente. Portanto, há uma rela ão de depend ncia entre consumo energ tico e densidade de corrente, ainda que esta associa ão não seja linear [126,129]. Levando-se em considera ão que todos os parâmetros como resistividade do meio, eletr lito suporte, eletrodos e fluxo foram igualmente mantidos nas degrada es, acredita-se que a energia excedente foi utilizada nas rea es paralelas de evolu ão de hidrog nio durante a eletr lise.

Para dar continuidade às degrada es foi escolhida a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2}, pois esta demonstrou uma rela ão mais adequada entre energia consumida e quantidade de poluente degradada.

5.3 Degradação com o DDB modificado com cobre na região catódica

Ap s a análise de fluxo e corrente, a etapa seguinte do trabalho foi a modifica ão superficial dos filmes de diamante utilizados na região cat dica atrav s da *Electroless* e o uso dos eletrodos na degrada ão. O tempo de imersão dos filmes na solu ão de cobre escolhido foi de 30 s, conforme discutido no cap tulo 4 no t pico referente à voltametria linear. De acordo com a literatura [100], a deposi ão de uma fina camada de part culas de cobre tem

um efeito catal tico na degrada ão de nitrato, reduzindo a adsor ão f sica de hidrog nio na superf cie no eletrodo cat dico, favorecendo a adsor ão do poluente. Com o intuito de manter um parâmetro comparativo, estudou-se a influ ncia dos eletrodos modificados nos fluxos de 50 e 300 L h^{-1}, lembrando que o fluxo de 100 L h^{-1} apresentou um comportamento muito similar ao fluxo de 50 L h^{-1}. Estes fluxos foram estudados na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e comparados com os respectivos resultados obtidos antes da deposi ão metálica. A Figura 5.5 compara as degrada es feitas no maior fluxo, antes e depois da modifica ão.

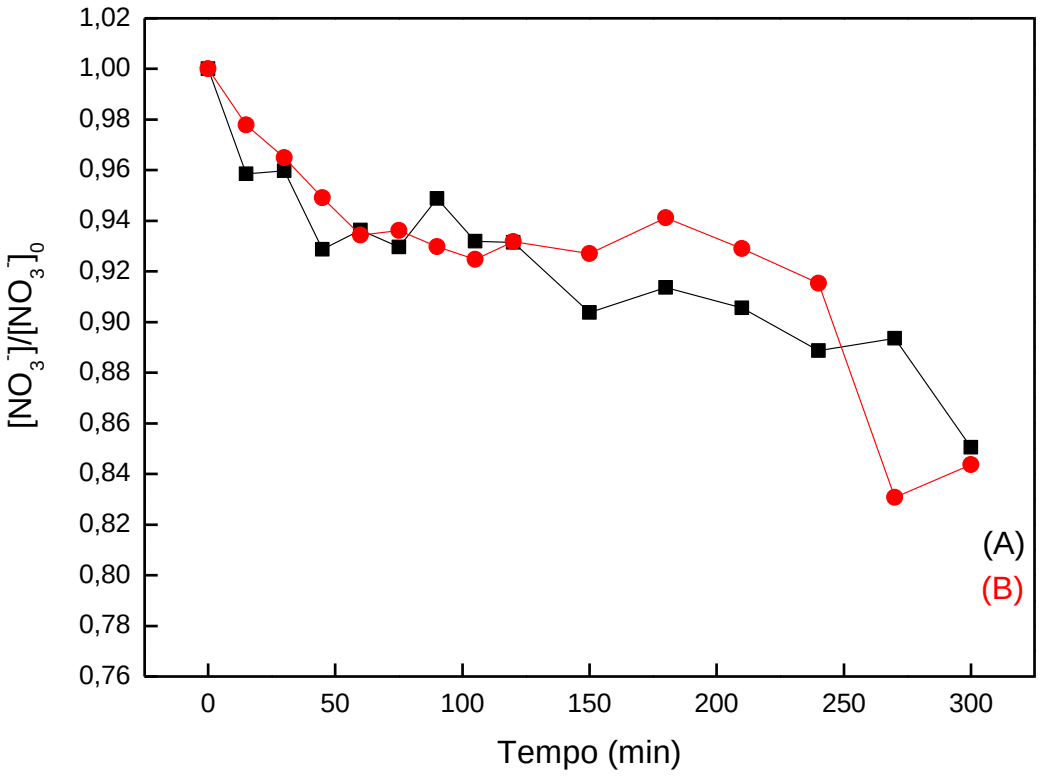

Figura 5.5 – Redu ão de nitrato no fluxo de 300 L h^{-1} com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.

Ainda que a degrada ão realizada com o eletrodo modificado (B) apresente ligeira melhora no valor final da degrada ão em rela ão ao resultado obtido

antes da modifica ão metálica (A), o desempenho dos eletrodos foi similar durante a eletr lise. Este comportamento pode ser atribu do ao regime turbulento, que, assim como o cobre, inibe a adsor ão f sica do hidrog nio na superf cie do eletrodo, contudo, importante destacar que a influ ncia da grande vazão no meio foi mais significativa do que o efeito do eletrodo modificado em uma eletr lise de alto fluxo.

O mesmo tipo de estudo foi realizado para o menor fluxo. Contrapondo-se aos dados observados nos maiores fluxos, o comparativo realizado na menor vazão apresentou um comportamento significativamente distinto. O regime laminar, estabelecido no fluxo de 50 L h^{-1}, gerou a menor agita ão poss vel durante o escoamento do l quido, possibilitando assim a maior adsor ão f sica das part culas de hidrog nio no eletrodo. Desta forma, neste regime, onde a mecânica de fluidos favoreceu a maior adsor ão de part culas nos filmes, o efeito do cobre como metal catal tico se tornou mais expressivo. Enquanto o DDB (A) demonstrou uma queda acentuada na concentra ão do poluente somente at o final da primeira hora, os resultados utilizando o eletrodo modificado DDB/Cu (B) apresentaram uma taxa de decaimento com maior continuidade ao longo do processo, comprovando a maior atua ão do cobre na redu ão de nitrato nos menores fluxos, como mostra o comparativo da Figura 5.6. Neste tipo de regime de escoamento de fluidos o cobre o nico responsável pela menor adsor ão de hidrog nio nos eletrodos, confirmando a atividade catal tica do metal na degrada ão de nitrato [100,126].

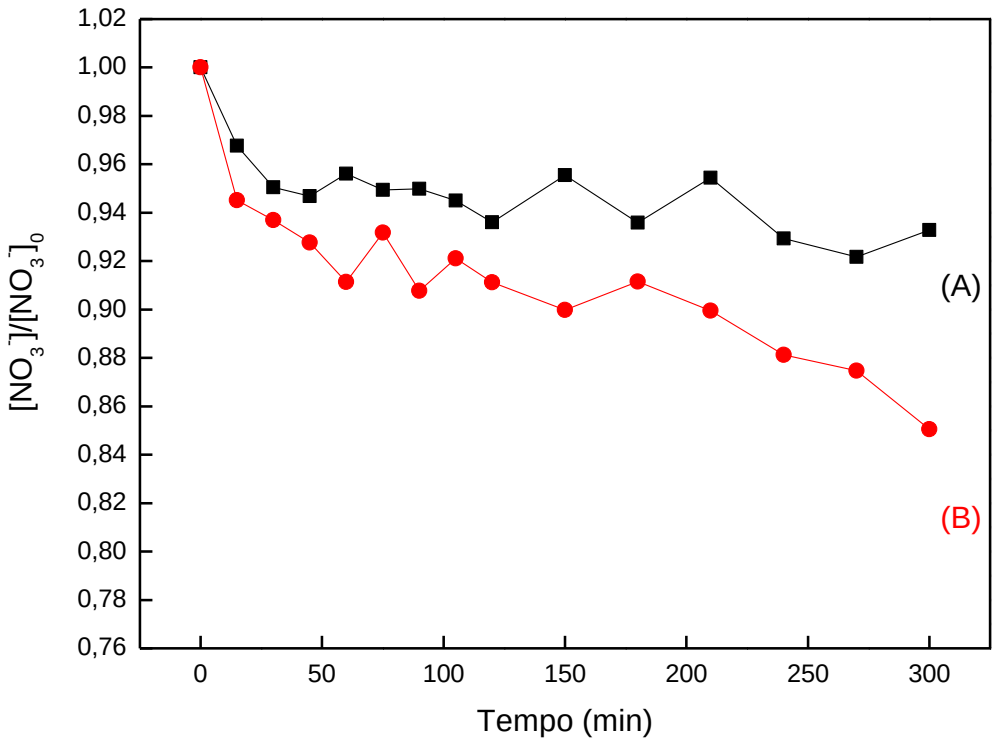

Figura 5.6 – Redu ão de nitrato no fluxo de 50 L h^{-1} com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.

Em s ntese, neste estudo duas contribui es foram associadas ao uso dos eletrodos modificados: a primeira indicou que o uso do cobre melhorou a degrada ão, principalmente no menor fluxo. A segunda revelou que a tend ncia observada nos eletrodos antes da modifica ão metálica, referente à melhor efici ncia de degrada ão dos maiores fluxos, se inverteu ap s a deposi ão de cobre. Neste caso, o uso do metal catal tico para os menores fluxos levaram aos melhores resultados. Desta forma, escolheu-se para a pr xima fase do trabalho o uso de eletrodos modificados aplicados no menor fluxo.

5.4 Degradação com Variação no Eletrólito Suporte

At esta etapa do trabalho o meio utilizado como eletr lito suporte foi composto de uma solu ão de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e 100 ppm de KNO_3. Entretanto, a ltima fase do estudo engloba a altera ão do meio da degrada ão, avaliando-se assim a eletr lise em uma solu ão de tampão fosfato e tamb m em solu ão de carbonato. Assim, para não haver discrepâncias em termos de condutividade entre os diluentes do nitrato, a concentra ão i nica destes dois meios foi mantida 0,1 mol L^{-1}, o pH inicial da solu ão de fosfato foi igual ao do meio sulfato, 7, enquanto o pH estabelecido na solu ão de carbonato foi 10.

O primeiro meio estudado foi o sulfato (A). Comparativamente, este meio apresentou a maior queda na concentra ão do poluente nos primeiros 50 min de eletr lise. Neste intervalo, o tampão carbonato (C) demonstrou a menor queda enquanto a solu ão de tampão fosfato (B) teve um comportamento intermediário. Por outro lado, analisando-se a degrada ão final, o tampão fosfato teve o melhor resultado, seguido da solu ão de sulfato enquanto o tampão carbonato foi o eletr lito suporte com menor degrada ão, como indica a Figura 5.7.

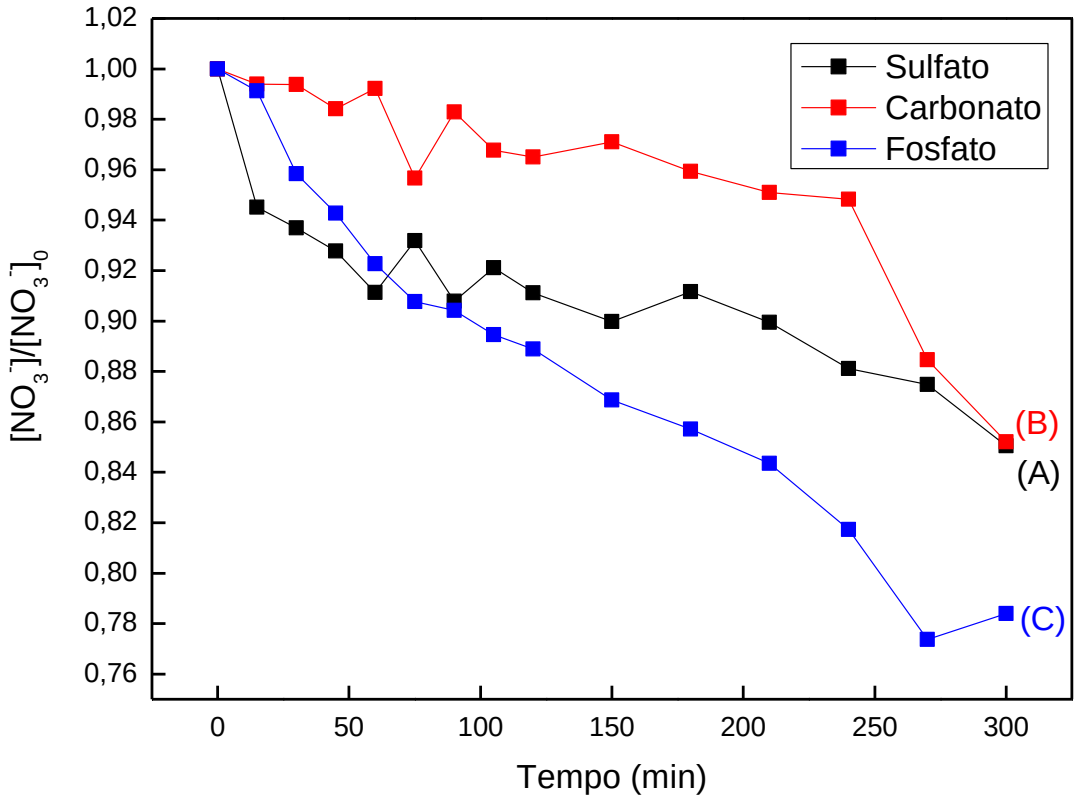

Figura 5.7 – Redu ão de nitrato utilizando DDBCu em meios de: (A) sulfato de potássio, (B) tampão carbonato e (C) tampão fosfato fun ão do fluxo de 50 L h^{-1}.

Em termos energ ticos, houve um pequeno aumento do consumo quando se utilizou a solu ão de carbonato em rela ão à de sulfato. Este meio demonstrou a melhor rela ão entre massa degradada e consumo energ tico. Esta solu ão ainda degradou, comparativamente, a maior quantidade de massa de nitrato, e conseguiu manter o consumo energ tico espec fico em n veis comparáveis aos outros meios, de acordo com a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Rela ão entre o consumo energ tico da degrada ão de nitrato na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em tr s meios: sulfato, tampão carbonato e tampão fosfato.

Eletrólito Suporte	**Massa de nitrato degradada (g)**	**Potencial E(V)**	**CE (kWh)**	**CEs (kWh g^{-1})**
Sulfato	$1,514x10^{-2}$	5,43	$6,787x10^{-3}$	0,448
Carbonato	$1,493x10^{-2}$	5,97	$7,462x10^{-3}$	0,499
Fosfato	$2,185x10^{-2}$	8,66	$10,83x10^{-3}$	0,495

Ainda que as correntes aplicadas nas degrada es tenham sido iguais, equivalentes à densidade de corrente de 20 mA cm^{-2}, os valores de consumo energ tico apresentaram algumas diferen as. A eletr lise que utilizou sulfato como eletr lito suporte obteve o menor consumo energ tico entre os meios, entretanto, esta condi ão não levou à degrada ão da maior massa observada. Este comportamento pode estar associado à forma ão de perssulfato no an do, que considerado um agente oxidante forte. Com isto pode ocorrer uma poss vel reoxida ão dos intermediários gerados durante a eletr lise a nitrato, diminuindo a efici ncia do processo. O uso da solu ão tampão carbonato resultou em um aumento do consumo energ tico, em rela ão ao sulfato. Contudo, este meio resultou na menor redu ão de nitrato em termos de massa degradada. O uso da solu ão tampão fosfato demonstrou um gasto energ tico comparável à solu ão de tampão carbonato, ou seja, ligeiramente maior do que o observado na degrada ão em meio sulfato. No entanto, este foi o eletr lito suporte que indicou a maior degrada ão de nitrato entre os meios, possivelmente por ser um eletr lito inerte, não ocorrendo a forma ão de agentes oxidantes durante a eletr lise.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho buscou apresentar contribui es em tr s etapas distintas, na produ ão, caracteriza ão e aplica ão de eletrodos DDB. Na primeira etapa observou-se o crescimento de filmes de DDB de alta qualidade em duas dopagens distintas atrav s da t cnica HFCVD. As análises de MEV revelaram cristais homog neos recobrindo todo o substrato, em ambas as dopagens, indicando a aus ncia de trincas, rachaduras ou delamina ão.

Na segunda fase do trabalho foram estudados, de forma sistemática, alguns parâmetros da *Electroless*, em ambas as dopagens. No estudo do pH foi constatado que a deposição metálica é maior em pH's mais altos. Foi tamb m observada uma rela ão entre o tempo de imersão do filme na solu ão e a quantidade de cobre depositada. Quanto às etapas de sensibiliza ão e ativa ão, concluiu-se que estas são essenciais na deposi ão de metais em materiais semicondutores, sendo notável esta influ ncia nos filmes de DDB.

Em uma etapa final, otimizaram-se alguns parâmetros do reator eletroqu mico de fluxo no estudo da eletr lise do nitrato utilizando-se DDB e/ou DDB/Cu. Um pequeno aumento de efici ncia nas eletr lises foi obtido para o DDB em altos fluxos devido à menor adsor ão de impurezas na superf cie do eletrodo, atribu da ao regime turbulento do reator. Por outro lado, utilizando-se eletrodos DDB/Cu na região cat dica, observaram-se melhores resultados nos menores fluxos, o que pode estar associado ao menor processo de adsor ão de hidrog nio no eletrodo promovido pelo Cu. A densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} foi a mais apropriada, pois não se observou uma rela ão de linearidade entre o aumento da densidade de corrente aplicada e a porcentagem de nitrato degradada. Dentre os meios avaliados, o tampão fosfato degradou mais poluente com um gasto energ tico comparativamente menor. Sugere-se aos pr ximos estudos analisar o processo de degrada ão de nitrato em fluxos menores do que 50 L h^{-1}, variar a temperatura e adicionar cloro ao eletr lito suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FALKENBERG, L. J.; STIAN, C. A. Too much data is never enough: A review of the mismatch between scales of water quality data collection and reporting from recent marine dredging programmes, **Ecological Indicators,** Elsevier, v. 45, p. 529-537, 2014.

[2] SZABO, J.; MINAMYER S. **Decontamination of biological agents from drinking water infrastructure**: a literature review and summary. Elsevier, Environment International, 2014. p. 124-128.

[3] BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

[4] SETE, P. B. et al. Lixivia ão de nitrog nio em um Cambissolo cultivado com pessegueiro e submetido à aplica ão de composto orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Costão do Santinho, SC. **Resumos...** Costão do Santinho: SBCS, 2013., 2014.

[5] WORLD CANCER RESEARCH FUND/ American Instituto for Cancer Research. **Food, nutrition and the prevention of cancer**: a global perspective. Washington: American Institute for Cancer Research, 1997.

[6] SISINNO, C.L.S. et al. Non-inert industrial solid waste disposal in landfill dumps: evaluation of toxicity and implications for the environment and human health. **Cad. Saúde Pública** v.19 n. 2 Rio de Janeiro Mar./Apr., p. 369-374, 2003. http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X2003000200003.

[7] CARDOSO, F. et al. Mapa das áreas aflorantes dos aqu feros e sistemas aqu feros do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 17., E ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 18., 2012. Bonito, MS. **Anais...** Bras lia: ANA, 2012.

[8] DOS SANTOS, R.R.R. **Sistema de fiscalização da Agência Nacional de Águas**. 2013. vi, 32 f., il. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Gestão do Agroneg cio)—Universidade de Bras lia, Bras lia, 2013.

[9] BRAGA, A.C.R. et al. A dimensão da disponibilidade h drica: uma análise entre a conjuntura brasileira e o relat rio de desenvolvimento mundial da água. **Ambiência**, v 10.1 ,p. 111-124, 2014.

[10] TCHOBANOGLOUS, G.; BUSRTON, F. L. Biological unit processes, waste water engineering, treatment disposal, and reuse. **Singapore**, v.3, p. 359, 1991.

[11] PAIDAR, M. et al. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 611,1999.

[12] SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse omosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, v.155, p. 15-26, 2003.

[13] THOMAS, J. M.; THOMAS, J.W. Principles and practice of heteregenous catalysis. **Wheinhein**, p. 328, 1997.

[14] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO2 coupled electrodes - influence of the anode/catode surface area ratio. **Water Research**, v. 44 , p. 1918-1926, 2010.

[15] LI, M. et al. Treatment of nitrate contamineted water using an electrochemical method. **Bioresource Technology** , v. 101, p.6553-6557,2010.

[16] LI, M. et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 724-730, 2009.

[17] CLÉMENT-LÉVY, C. et al. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated waste water. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 606-612, 2003.

[18] LACASA, E. et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 478-484, 2012.

[19] TAGUCHI, S.et al. Kinetic study of nitrate reduction on Pt (1 1 0) electrode in percloric acid solution**. Electrochemica Acta**, v. 53, p. 3626-3634, 2008.

[20] GROOT, M.T.; KOPER, M.T.M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalitic reduction of nitrate on platinum. **Journal of Elctroanalytical Chemistry**, v. 562, v. 1, p. 81-94, 2004.

[21] ANDRADE, F. V. et al. Electroanalytic reduction of nitrate over pallladium nanoparticle catalysts a temperature-dependent study. **Journal of The Elctrochemical Society** 154, F.159, 2007.

[22] REYTER, D. et al. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 507-513, 2011.

[23] AOUINA, N. et al. Insight into electroreduction of nitrate ions a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7341-7345, 2010.

[24] GEORGEAUD, V.et al. Electrochemical treatements wastewater polluted by nitrate: selective reduction to N2 on boron-doped diamond cathode. **Water Science & Technology**, v. 632, p. 206-212, 2011

[25] PÉREZ, G. et al. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes**. Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 475-482, 2012

[26] LACASA, E. Electrochemical denitrification with chlorides using DAS et al. **Chemical Engineering Journal, and BDD anodes**. v. 184, p. 66-71, 2012

[27] WELCH, C. M. et al. The Detection nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at boron diamond electrode. **Analytical Science**, v. 21, p. 1421-1430, 2005.

[28] COUTO, A. B. et al. Hydrogen and oxygen plasma enhancement on BDD electrode applied to nitrate reduction. **Applied Surface Science**, v. 257, p.10141-10146, 2011.

[29] BYEON, J. H. et al. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for No removal. Surface & Coatings Tecnology. **Surface and Coatings**, v.202, p. 3571-3578, 2008.

[30] FUJISHIMA, A.J. et al. Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances. **Electrochimica Acta**, n. 44, p. 2711, 1999.

[31] NEUBAUER, E., et al, The influence of mechanical adhesion of cooper coatings on carbon surfaces on the interfacial thermal contact resitence. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 160-165, 2003.

[32] ARAI, S. M. Endo, **Electrochem. Commun**. ,v. 5, p. 797, 2003.

[33] SCHRANK, C. Solid state de-wetting observed for vapor deposition copper films on carbon substrates. **Thin Solid Films**, 459, 276. 2004

[34] MA, J. C. et. al. **Phys. Chem**., 2001, B 105, 1994.

[35] LU, W. et al. Amine Electrochim. **Acta**, 2002, 47, 1601.

[36] MALLORY, O.; HAJDU, J. B. **Electroless plating -** fundamentals and applications. New York: Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, 1990, Cap. 12 p. 289–389.

[37] DECLEMENTS, R.; SWAIN, G. M. The Formation and Electrochemical Activity of Microporous Diamond Thin Film Electrodes in Concentrated KOH . **Journal Electrochemical Society**, v. 144, p. 857, 1997.

[38] PEILIN, Z. et al. Electrochemical characterization of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. **Analytical Chermistry**, v. 353, p. 171-173, 1995.

[39] SCHWANDER, M.; PARTES, K.; A review of diamond synthesis by CVD processes, **Diamond and related materials**, p 1287-1301, 2011.

[40] SILVA, L. M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso**. 2014. 100 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI). Disserta ão (Mestrado em Ci ncia e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São Jos dos Campos, 2014.

[41] KRAFT, A. Doped Diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, p 355-385, 2007.

[42] PLESKOV, Y.V. et al. Photoelectrochermical properties of semiconductor diamond. **Journal Electroanalytical Chermistry and Interfacial Electrochermistry**, v. 220, p. 19-27, 1987.

[43] JIA, F. et al. Effect of B/C ratio on physical of highly boron-doped diamonds films. **Vacuum**, v.84, p. 930-934, 2010.

[44] Haenni, W. et al. Comninellis.In: CH. NEBEL (ed.). **Thin-film dimanond part B.** [S.l]: Academic Press, Semiconductors and Semimetals series, Elsevier, 2004, p. 149.

[45] FRYDA, M. SCHAFER, L.; TROSLER, I. Recent Res. Devel. **Electrochem.**, 2 p. 85(2000).

[46] BERNI, L. A. et al. Experimental results of a dc glow discharge source with controlled plasma floating potential for plasma immersion ion implantation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, p. 1592-1595, 2000. (INPE-13758-PRE/8947).

[47] KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1-2, p. 204-208, Aug. 2004.

[48] SANTOS, M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol**. 2013. 134 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI). Disserta ão (Mestrado em Ci ncia e Tecnologia

de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São Jos dos Campos, 2013.

[49] HOSHIDA, L et al. Deposi ão de filmes de carbono tipo diamante sobre a o inoxidável 304 por meio das t cnicas de rf-magnetron sputtering e implanta ão i nica por imersão em plasma e deposi ão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas, PE: CBECIMAT, 2008.

[50] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. Tese (Doutorado em Ci ncia no curso de F sica na Área de F sica de Plasma) – Instituto de Aeronáutica, São Jos dos Campos, 2001.

[51] RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651-2670.

[52] Fan, W.D. et al. Adhesion of diamond films on Ti-6Al-4V alloys. **Surface and coatings technology**, v. 91, p. 32 – 36, 1997.

[53] COUTO, A. B. et al. Titanium Oxide Electrodeposition on Diamond/Ti Electrodes with Different Boron Dopings. **ECS Transactions**, v. 58, n. 30, p. 47-52, 2014.

[54] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplica es em sistemas eletroqu micos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 129-136, 2006.

[55] MIGLIORINI, F. L. et al. MIGLIORINI, F. L.; ALEGRE, M. D.; LIMA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. **Manual de procedimentos para crescimento de filmes de diamante dopado com boro crescidos sobre titânio**. [S.l.] [s.n.] 2013. Dispon vel em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FGN4U8>. Acesso em: 08 maio 2015.

[56] FERREIRA, N.G. et al. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, August 2002.

[57] ARGOITIA, A. et al. Heteroepitaxy of diamond on c-BN: Growth mechanisms and defect characterization. **Materials Research Society**, v. 9, p. 1849- 1865, July1 994.

[58] MIGLIORINI, F. L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011 , 12 p. Disserta ão (Disserta ão de Mestrado do Curso de P s Gradua ão em Engenharia e Tecnologia/Ci ncia e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Estado de São Paulo, 2011.

[59] SUN, J. et al. Boron doped diamond electrodes based on porus Ti substrates. **Materials Letters** , v. 83, p 112-114, (2012).

[60] WEI, J.J.; LI, C.M.; GAO, X.H.; HEI, L.F.; LVUN, F.X. The influence of boron doping level on quality and stability of diamond film on Ti substrate, **Applied Surface Science** v. 258, p. 6909 – 69013, 2012.

[61] COUTO, A. B. **Consolidação de nanopartículas de cobre em fibras de carbono e diamante para aplicação como sensor de íons nitrato em águas residuais**. São Jos dos Campos: INPE, Mar o 2010.

[62] YUNG, E.K.; ROMANKIW, L.T.; ALKIRE, R.C. Plating of copper into through-holes and vias. **J. Electrochem. Soc**., v. 136, p. 206, 1989.

[63] Shacham-Diamand, Y. et al., 30 years of Electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. **Microelectronic Engineering**, v. 132, p. 35-45, 2015.

[64] Mandich, N.V.; Krulik, G.A. The evolution of a process: 50 years of electroless nickel. **Met. Finish,** v. 90, p. 25–27,1992.

[65] MALLORY, G.O. ; HADJU, J.B. **Electroless Plating Fundamentals and Applications.** Orlando, Florida: American Electroplaters and Surface finishers Society, International Headquarters, 1990.

[66] Djokic´, S.S. Electroless deposition of metals and alloys. In: CONWAY, B.E.; White, R.J.; O'M Bockris (Eds.). **Modern aspects of electrochemistry**, v.35, Nova Iorque; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. p. 51–120.

[67] Dubin, V.M. et al. Electroplating process for Cu chip metallization & Chap. 3 Electroless barrier and seed layers for on-chip metallization. In: DATTA, M.; OSAKA, T.; SCHULTZE, J.W. (Eds.). **New trends in electrochemical technology, microelectronic packaging**. Nova Iorque: CRC Press, 2004, Chap. 2 p. 3-31.

[68]CHEN, P.Y. et al., Functional electroless gold ohmic contacts in light emitting diodes, **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 063511-1, 2011.

[69]PETUKHOV, D.I. et al., Nickel and copper conductive patterns fabricated by reactive inkjet printing combined with electroless plating, **Materials Letters**, v.132, p.302-306, 2014.

[70] LYU, X. et al. A novel electroless method to prepare a platinum electrocatalyst on diamond for fuel cell applications, **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 631-637, 2013.

[71] FARAJI, S. et al. An investigation on electroless Cu-P composite coatings with micro and nano-SiC particles. **Materials and Design**, v. 54, p. 570-575.

[72] PARK, B., et al., Removal NO over Copper Supported on Activated Carbon Prepared by Electroless Plating, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p.142-145, 1999.

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

[74] NIAZY, A.R. et al. Parameters optimization of electroless deposition of Cu on Cr-coated diamond, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 24, p.136-145, 2014.

[75] ZHAO, J. et. al. Electroless deposition of copper and fabrication of copper micropatterns on CVD diamond film surfaces. **Applied Surface Science** v. 254 p. 3282-3287, 2008.

[76]STONE, F.E. Electroless plating: Fundamentals and applications. **AESF,** p. 331-375, 1990.

[77] YUNG, E.K. et al. Plating of copper into through-holes and vias. **J. Electrochem. Soc**., v. 136, p. 206, 1989

[78] BARRENA, M.I. et al. Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process. **Mater. Lett**., v. 62 , n. 3, 494, 2007

[79] XU, C.L. et al. Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method. **Mater. Res. Bull**., v. 39, p. 1499-1505, 2004.

[80] ERIN, P. et al. Ar/O2 and H2O plasma surface modification of SnO2 nanomaterials to increase surface oxidation. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 208, p. 379-388, 2015.

[81] OH, B. et al. Oxidative degradation of endotoxic by advanced oxidation process (O3/H2O2 & UV/H2O2), **Journal of Hazardous Materials**, v. 279 (2014), p. 105-110.

[82] ENTHALER, S. et al. Exploring the coordination chemistry of 2-picolinic acid to zinc and application of the complexes in catalytic oxidation chemistry, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 46, p. 320-323, 2014.

[83] NOURI-NIGJEH, E. et al. Electrochemical oxidation of quaternary ammonium electrolytes: unexpected side reactions in organic electrochemistry, **Electrochemistry Communications**, v. 21, p. 54-57, 2012.

[84] MILAZZO, G. et al. **Tables of standard electrode potencials.** Chichester: Wiley, 1978.

[85] VOGEL, A.I. **Química analítica quantitativa e qualitativa** . São Paulo: Editora Mestre Jou, 1990 e 1991.

[86] LI, J.; KOHL, P. A. Complex chemistry & the electroless copper plating process [J]. **Plating & Surface Finishing**, v. 91, p. 40-46, 2004.

[87] WANG T.; ZHOU W. Packaging materials by powder metallurgy [J]. **Powder Metallurgy Technology**, v. 23, n. 2, p. 145-150, 2005.

[88] CHEN X, XIA J. Carbon-nanotube metal matrix composite prepared by electroless plating [J]. **Composite Science and Technology** , v. 60, p.301-306, 2000.

[89] KUNDU, S. et al. Properties of electroless nickel at elevated temperature – A review, **Procedia Engineering**, v.97, p.1698-1706.

[90] CHE, D. et al. A precious metal-free electroless technique for the deposition of copper on carbon fibers. **Metals & Material Society and ASM** Internacional 2011.

[91] PURCINO, A. A. C.; ALVES V. M. C.; PARENTONI, S. N.; DOS SANTOS M. X. **Embrapa Milho e Sorgo: Cultivar Grandes Culturas**, de abril de 2000.

[92] WORLD CANCER RESEARCH FUND. American Instituto for Cancer Research. Cured and smoked foods. In: **Food, nutrition and the prevention of cancer:** a global perspective. Washington: American Institute for Cancer Research; 1997.

[93] SISINNO, C.L.S. et al. Non-inert industrial solid waste disposal in landfill dumps: evaluation of toxicity and implications for the environment and human health. **Cad. Saúde Pública.** Rio de Janeiro, v.19, n.2, p. 369-374, 2003.

[94] PAIDAR, M. et al. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 611,1999.

[95] TCHOBANOGLOUS, G.; BUSRTON, F. L. **Biological unit processes, waste water engineering, treatment disposal, and reuse**. 3 ed. Singapore, 1991. p. 359.

[96] THOMAS, J. M.; THOMAS, J.W. Principles and practice of heteregenous catalysis. **Wheinhein,** p. 328, 1997.

[97] SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse omosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, n.155, p. 15-26, 2003.

[98] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO2 coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio. Elsevier. **Water Research**, v. 44, p.918-926 (2010).

[99] HAQUE, I.U.; TARIQ, M. Eletrochermical reduction of nitrate: a review. **Journal of the Chermical Society of Pakista**, v. 32, n 3, 2010.

[100] LACASA, E. et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213214, p. 478-484, 2012.

[101] AOUINA, N. et al. Insight into electroreduction of nitrate ions a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochermical Acta**, v. 55, p. 73417345, 2010.

[102] LI, M. et al. Treatment of nitrate contamineted water using an electrochemical method. **Bioresource Technology** , v. 101, p.6553-6557, 2010.

[103] ANDRADE, F. V. et al. Electroanalytic reduction of nitrate over pallladium nanoparticle catalysts a temperature-dependent study. **Journal of The Elctrochemical Society** 154, F.159, 2007.

[104] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO2 coupled electrodes - influence of the anode/catode surface area ratio. **Water Research**, n. 44, p. 1918-1926, 2010.

[105]ETIQUE, M et al. Nitrate reduction by mixed iron (II-III) hydroxicarbonate green rust in the presence of phosphate anions: the key parameters incluencing the ammonium selectivity. **Water Research** v. 62, p. 29-39, 2014.

[106] GEORGEAUD, V.et al. Electrochemical treatements wastewater polluted by nitrate: selective reduction to N2 on boron-doped diamond cathode. **Water Science & Technology**, v. 632, p. 206-212, 2011.

[107] WELCH, C. M. et al. The Detection nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at boron diamond electrode. **Analytical Science**, v. 21, p. 14211430, 2005.

[108] Byeon, J. H. et al. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for No removal. **Surface & Coatings Tecnology**, v. 202, p. 3571-3578, 2008.

[109] COUTO, A. B. et al. Hydrogen and oxygen plasma enhancement on BDD electrode applied to nitrate reduction. **Applied Surface Science**, v. 257, p.10141-10146, 2011.

[110] SZPYRKOWICZ, L. et. al. Removal of NO3- from water by electrochermical reduction in different reactor configurations. **Elsevier**. Environmental v.66 p. 40-50, 2006.

[111] HASNAT, M.A. et. Al. Electrocatalytic ammonia synthesis: role of cathode material and reactor configuration. **Elsevier: Catalysis Communications** v.10 p. 1975-1979, 2009.

[112] UNICAMP - BERTAZZOLI, R. ; LANZA, M. R. V. ; UNICAMP . PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS. 2002, Brasil. Patente: Privil gio de Inova ão. N mero do

registro: PI0002363-9, data de dep sito: 19/06/2000, t tulo: "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS" . Institui ão(es) financiadora(s): UNICAMP.

[113] BENNETT, L.H. Swaartzendruber, ASM Handbook, Materials Characterization, **American Society for Metals**, v. 10, 1992.

[114] GOLDSTEIN, J.J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** 2. Ed. Plenum Press, 1994.

[115] BERNARD, M. et al. About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v.13, p. 896-899, 2004.

[116] MACHADO, A.S. et al. Quantifica ão por DRX dos componentes carbonosos presentes no p de balão do alto-forno. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 8, n. 4, p. 254-260, 2011.

[117] EITH, C. et al. **Práticas em cromatografia de íons**. Monografia (Methrohm). 2ª Edi ão, p. 1-17, 2013.

[118] QIN, Z. et al. FTIR quantitative analysis upon solubility of carbon disulfite/N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent to coal petrographic constituents. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 14-19, 2015.

[119] H fner, S. **Photoelectron spectroscopy.** 2. Ed. (Solid-State Sciences), Springer Verlag, 1995.

[120] TRAVA-AIROLDI, V.J. et al. Columnar CVD Diamond growth structure on irregular surfaces substractes. **Diamond and Related Materials**, v.4, n. 11, p. 1255-1259, October 1995.

[121] CHANG, C.; LIAO, Y. CVD diamond growth. **Cristal Growth Tecnology**, p. 93-101, 2003.

[122]ZHANG, R.J. et al. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v.5, p. 1288-1294, 1996.

[123] MAY, P. W. et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, facetted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 105-117, 2008.

[124] PANIZZA, M. et al. Eletrochermical treatment of wastewater containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: prediction of specific energy consumption and required electrode area, **Electrocherm. Soc**. v. 148 p. D60-D64, 2001.

[125] LACASA, E. et al. Electrochermical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes, **Chermical Engineering Journal** , v.184 p. 66-71, 2012.

[126] RIBEIRO, M. C. E.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Nitrate Removal by Electrolysis Using Cu/BDD Electrode Cathode. **ECS Transactions**, v. 58, n. 19, p. 21-26, 2014.

[127]HASNAT, M.A. et al. Different reaction routes in electrocatalytic nitrate/nitrite reduction using an H+- conducting solid polymer electrolyte, **Catalysis Communications** , v.10,p.1132-1135, 2009.

[128] HASNAT, M.A. et al. Influence of Rh on electrocatalytic reduction of NO3- and NO2- over Pt and Pd films, **Journal of Molecular Catalysis A: Chermical** v. 317, p. 61-67, 2010.

[129] KATSOUNAROS, I. et al. Electrochermical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 323-327, 2009.