



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/07.11.17.45-TDI

**INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE E DO PROCESSO DE  
SEMEADURA NA ADESÃO DE FILMES DE  
DIAMANTE MICRO/NANOCRISTALINO DOPADOS  
COM BORO EM SUBSTRATO DE TITÂNIO E SUA  
APLICAÇÃO NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA BENTAZONA**

Marta dos Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenei Gomes Ferreira, e Silvia Sizuka Oishi, aprovada em 17 de agosto de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3REFRQL>>

INPE  
São José dos Campos  
2018

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO  
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

**Membros:**

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

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

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Murilo Luiz Silva Gino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/07.11.17.45-TDI

**INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE E DO PROCESSO DE  
SEMEADURA NA ADESÃO DE FILMES DE  
DIAMANTE MICRO/NANOCRISTALINO DOPADOS  
COM BORO EM SUBSTRATO DE TITÂNIO E SUA  
APLICAÇÃO NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA BENTAZONA**

Marta dos Santos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenei Gomes Ferreira, e Silvia Sizuka Oishi, aprovada em 17 de agosto de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3REFRQL>>

INPE  
São José dos Campos  
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Santos, Marta dos.

Sa59i      Influência da superfície e do processo de semeadura na adesão de filmes de diamante micro/nanocristalino dopados com boro em substrato de titânio e sua aplicação no estudo da degradação eletroquímica do herbicida bentazona / Marta dos Santos. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxviii + 128 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2018/07.11.17.45-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Neidenei Gomes Ferreira, e Silvia Sizuka Oishi.

1. POAE. 2. DDB. 3. NDDB. 4. Bentazona. 5. Degradação. I.Título.

CDU 666.233:661.162.2

---



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

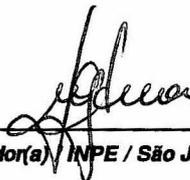
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

Título: "INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE E DO PROCESSO DE SEMEADURA NA ADESÃO DE FILMES DE DIAMANTE MICRO/NANOCRISTALINO DOPADOS COM BORO EM SUBSTRATO DE TITÂNIO E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA BENTAZONA"

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

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



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

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dra. Silvia Sizuka Oishi



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

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dra. Andrea Boldarini Couto



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dra. Dalva Alves de Lima Almeida



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

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

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov

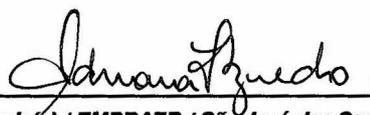


Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

( ) Participação por Video - Conferência

Aprovado ( ) Reprovado

Dra. Adriana Faria Azevedo



Convidado(a) / EMBRAER / São José dos Campos - SP

( ) Participação por Video - Conferência

Aprovado ( ) Reprovado

**Este trabalho foi aprovado por:**

( ) maioria simples

( ) unanimidade

**São José dos Campos, 17 de agosto de 2018**

*“Quando estás certo, ninguém se lembra; quando estás errado, ninguém esquece”.*

*Provérbio irlandês*



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



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

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

À Dr.<sup>a</sup> Silvia Sizuka Oishi por suas orientações, pela torcida na não desistência, por confiar e me dar muita força.

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

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

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

A minha amiga Raissa Samira, por seu comprometimento e dedicação na execução desse trabalho e por confiar tanto em mim.

Ao meu amigo Fabio Iwashita, por seu empenho em me auxiliar durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu amigo e constante colaborador Carlos Daniel Meneghetti, meu muito obrigado.

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

Aos Dr.<sup>a</sup> Andrea B. Couto e Dr.<sup>a</sup> Dalva pela ajuda e incentivo constantes.

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

Aos amigos da Fatec de Pindamonhangaba: Fernando (Informática), Flavio, Mateus, Monica, Dr. Sérgio, Sérgio, Luizinho, Sueli, Kelly, Karina, Aline, Jamile e tantos que de alguma maneira contribuíram e contribuem com o meu trabalho.

Aos amigos de laboratório: Fernanda, William, Lânia e tantos outros, pela troca de experiências e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Aos amigos Jéssica, Neide, Fiorela, Luciana, Clélia, Tela e todos os demais. Sintam-se aqui representados e o meu muito obrigado.

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

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

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

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

A todos os funcionários da Biblioteca do Inpe que, tanto colaboraram com as pesquisas e correções deste trabalho.

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

## RESUMO

A deposição de diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*) em diferentes materiais requer tratamento de superfície do mesmo como a semeadura do substrato com partículas de diamante dispersas em um solvente apropriado usando agitação ultrassônica. Por outro lado, a semeadura por atração eletrostática de partícula de nanodiamante tem mostrado filmes com maior densidade de nucleação em comparação com aqueles obtidos a partir do tratamento ultrassônico. Além disso, a nucleação e o crescimento de filmes de diamante dopados com boro micro/nanocristalinos (DDB/NDDB) em substratos de titânio (Ti) representam um processo complexo, principalmente, pela à fraca adesão do filme devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato. Assim, a morfologia do substrato associada ao processo de semeadura pode ser determinante para esta adesão. Neste contexto, a adesão de filmes de DDB e NDDB no substrato de Ti foi estudada, sistematicamente, considerado-se cinco diferentes rugosidades de superfície de Ti, para dois diferentes processos de semeadura: agitação ultrassônica com partícula de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  e semeadura por atração eletrostática com partícula de diamante 4nm em solução de cloreto de potássio. Vinte diferentes tipos de amostras foram crescidos pela técnica de deposição química na fase vapor por 20h, considerando a combinação de nucleação e crescimento de DDB e NDDB, rugosidade do Ti e metodologias de semeadura. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de raios X (DRX). Os testes de aderência foram realizados pelo teste de dureza Rockwell, de acordo com a norma VDI 3198. Os resultados mostraram que os filmes DDB crescidos com semeadura por abrasão mecânica apresentaram a melhor adesão enquanto para os filmes NDDB o melhor resultado foi obtido por semeadura por atração eletrostática, indicando que o processo de semeadura tem papel importante na melhoria das propriedades mecânicas dos filmes de diamante para as duas morfologias estudadas. A partir desses resultados, eletrodos DDB e NDDB foram crescidos nos mesmos parâmetros otimizados com maior área superficial, caracterizados morfologicamente, estruturalmente e eletroquimicamente. Esses eletrodos DDB e NDDB foram utilizados no estudo da degradação eletroquímica do composto bentazona. Os resultados obtidos indicaram que durante a degradação vários intermediários são formados e ocorre a formação de pontos isobésticos, indicando que durante a degradação existe a formação de equilíbrio ácido-base e/ou tautomérico entre os intermediários formados. O eletrodo de NDDB foi mais eficaz no processo de eletrólise do composto bentazona, apresentando o menor consumo energético associado à maior redução de carbono orgânico total.



INFLUENCE OF THE SURFACE AND SEEDING PROCESS ON THE  
ADHESION OF BORON-DOPED MICRO/NANOCRYSTALLINE DIAMOND  
FILMS ON TITANIUM SUBSTRATE AND ITS APPLICATION IN THE STUDY  
OF THE ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF THE HERBICIDE  
BENTAZONE

**ABSTRACT**

CVD (Chemical Vapor Deposition) diamond deposition on different materials requires surface treatment such as diamond particles seeding on the substrate dispersed in an appropriate solvent by using ultrasonic agitation. On the other hand, seeding process by electrostatic attraction of nanodiamond particle have produced films with higher nucleation density compared to that obtained from ultrasonic treatment. In addition, nucleation and growth of micro/nanocrystalline boron doped diamond films (BDD/BDND) on titanium (Ti) substrates represent a complex process, mainly due to the poor film adhesion related to the difference in the thermal expansion coefficients between the film and the substrate. Thus, the morphology of the substrate associated to the seeding process can be determinant for this adhesion. In this context, the adhesion of BDD and BDND films on Ti substrate was systematically considered in five different Ti surface roughnesses for two different seeding processes: ultrasonic agitation with 0.25  $\mu\text{m}$  diamond particle and electrostatic seeding with 4nm diamond particle in potassium chloride. Twenty different diamond film samples were grown by CVD technique for 20h, considering the combination of nucleation and growth of BDD and BDND, Ti roughness, and seeding methodologies. The samples were characterized by scanning electron microscopy, Raman scattering spectroscopy and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The adhesion tests were performed by the Rockwell C hardness test according to VDI 3198. The results showed that the BDD films grown with mechanical abrasion presented the best adhesion while for the BDND films the best result was obtained using electrostatic attraction, indicating that the seeding process has an important role in improving the mechanical properties of the diamond films for the two studied morphologies. From these results, BDD and BDND electrodes were grown in the same optimized parameters with greater surface area, characterized morphologically, structurally and electrochemically. These BDD and BDND electrodes were used in the bentazone electrochemical degradation. The results indicated that during the degradation several intermediates are formed and the formation of isosbestic points occurred, indicating that during the degradation there is formation of acid-base and/or tautomeric balance among the formed intermediates. BDND electrode was more effective in this electrolysis process of

bentazone compound, presenting the lowest energy consumption as well as the greatest reduction of total organic carbon.

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
<b>Figura 2.1</b> – Formas gerais dos cristais de diamante.....	5
<b>Figura 2.2</b> – Estruturas alotrópicas do Titânio.....	10
<b>Figura 2.3</b> – Fórmula estrutural da 2,2-dióxido de 3-isopropil(1H)-benzo-2,1,3-triazin-4-ona (Bentazona).....	14
<b>Figura 2.4</b> - Esquema proposto por Berberidou et al, 2017 para as formações dos intermediários da bentazona na degradação fotocatalítica com TiO <sub>2</sub> /UV-A.....	19
<b>Figura 3.1</b> – (a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, (b) com parte interna.....	23
<b>Figura 3.2</b> - Princípio do ensaio de endentação VDI 3198.....	24
<b>Figura 3.3</b> - Condição para a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma mesma distância d.....	27
<b>Figura 3.4</b> – Célula Eletroquímica.....	28
<b>Figura 3.5</b> – Voltamograma Cíclico.....	30
<b>Figura 4.1</b> – Imagens das superfícies dos substratos de Ti após a limpeza com acetona e antes do processo de semeadura feitas por microscopia ótica durante o processo do tratamento das superfícies.....	37
<b>Figura 4.2</b> - Imagens MEV-EC dos filmes de DDB crescidos com semeadura de diamante 0,25 µm em hexano.....	40
<b>Figura 4.3</b> - Imagens MEV-EC dos filmes de DDB crescidos com semeadura de diamante 4 nm em KCl.....	41
<b>Figura 4.4</b> - Imagens MEV-EC dos filmes de NDDDB crescidos com semeadura de diamante 0,25 µm em hexano.....	42
<b>Figura 4.5</b> - Imagens MEV-EC dos filmes de NDDDB crescidos com semeadura de diamante 4 nm em KCl.....	43
<b>Figura 4.6</b> – Espectros Raman dos filmes de DDB: (a) Semeadura com diamante 0,25 µm em hexano, (b) Semeadura com diamante 4 nm em KCl crescidos por 20h.....	48
<b>Figura 4.7</b> – Espectros Raman dos filmes de NDDDB: (a) Semeadura com diamante 0,25 µm, (b) Semeadura com diamante 4 nm crescidos por 20h.....	49

<b>Figura 4.8</b> – DRX dos filmes de DDB com diferentes sementeiras e superfícies de substrato, crescidos em um tempo de 20h de deposição em função dos diferentes tratamentos aplicados a superfície do substrato de Ti.....	53
<b>Figura 4.9</b> - DRX dos filmes de NDDDB com diferentes sementeiras e superfícies de substrato, crescidos em um tempo de 20h de deposição em função dos diferentes tratamentos aplicados a superfície do substrato de Ti.....	54
<b>Figura 4.10</b> - Intensidade relativa dos picos $I_{\langle 111 \rangle} / I_{\langle 220 \rangle}$ em função do tratamento da superfície de Ti e dos diferentes tipos de sementeira para os eletrodos de DDB e NDDDB.....	56
<b>Figura 4.11</b> – Imagens MEV-EC dos testes de endentação: <b>DDB</b> – Sementeira com diamante 0,25 $\mu\text{m}$ em hexano – A,C,E,G,I; <b>DDB</b> - Sementeira com diamante 4 nm em KCl – B,D,F,H,J.....	58
<b>Figura 4.12</b> – Imagens MEV-EC dos testes de endentação: <b>NDDDB</b> – Sementeira com diamante 0,25 $\mu\text{m}$ em hexano – A,C,E,G,I; <b>NDDDB</b> - Sementeira com diamante 4 nm em KCl – B,D,F,H,J.....	62
<b>Figura 5.1</b> - Janela de potencial dos eletrodos de DDB e NDDDB em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 500 $\text{mmol.L}^{-1}$ na velocidade de varredura de 50 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	67
<b>Figura 5.2</b> - VCs do comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB e NDDDB utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 $\text{mV.s}^{-1}$ .....	69
<b>Figura 5.3</b> - Gráficos de $I_{pa}$ em função das velocidades de varredura ao quadrado (a) e de $\Delta E_p$ em função das velocidades de varredura (b) dos eletrodos de DDB e NDDDB.....	70
<b>Figura 5.4</b> - Espectros comprimento de onda 230 nm do composto orgânico bentazona purificado e do padrão obtido por CLAE.....	73
<b>Figura 5.5</b> - VC do comportamento do eletrodo de DDB em 100 $\text{mmol.L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ antes (a) e após (b) a aplicação de um processo de óxido-redução do composto orgânico bentazona e (c) 50 ppm + 100 $\text{mmol.L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	74
<b>Figura 5.6</b> - VC do eletrodo de DDB: (a) adsorção do composto bentazona antes da adição do surfactante; (b) em 100 $\text{mmol.L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e (c) após a adição do surfactante.....	75

<b>Figura 5.7</b> - Espectro de absorção UV/Vis obtidos na degradação do composto bentazona nos eletrodos de DDB e NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm <sup>-2</sup> .....	77
<b>Figura 5.8</b> - (1) VC mostrando a janela de potencial em solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (2) VC da reversibilidade dos eletrodos de DDB em solução 1 mmol.L <sup>-1</sup> K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 0,5 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> antes (a) e após (b) a degradação eletroquímica do composto bentazona.....	79
<b>Figura 5.9</b> - (1) VC mostrando a janela de potencial em solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (2) VC da reversibilidade dos eletrodos de NDDB em solução 1 mmol.L <sup>-1</sup> K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 0,5 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> antes (a) e após (b) a degradação eletroquímica do composto bentazona.....	80
<b>Figura 5.10</b> - VC da Janela de potencial obtida antes da degradação do composto bentazona (a), após a degradação do composto bentazona (b) e após o tratamento com 1mmol.L <sup>-1</sup> NaOH do eletrodo de DDB (c).....	81
<b>Figura 5.11.</b> - Espectro de absorção UV/Vis obtidos nas degradações do composto bentazona nos eletrodos de DDB e NDDB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm <sup>-2</sup> .....	83
<b>Figura 5.12</b> - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm <sup>-2</sup> .....	86
<b>Figura 5.13</b> - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de 50 mA.cm <sup>-2</sup> .....	88
<b>Figura 5.14</b> - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm <sup>-2</sup> .....	90
<b>Figura 5.15</b> - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 50 mA.cm <sup>-2</sup> .....	92
<b>Figura 5.16</b> - Centros nucleofílicos e eletrofílicos de um grupo enaminona.....	94
<b>Figura 5.17</b> - Isômeros conformacionais e configuracionais devido ao efeito mesomérico em enaminonas e as configurações espaciais possíveis.....	95
<b>Figura 5.18</b> - Gráficos de pH obtido nas degradações do composto bentazona, a partir do pH original para os eletrodos de DDB e NDDB.....	98

<b>Figura 5.19</b> – Curva de calibração do composto bentazona purificado em $\lambda = 230$ nm no CLAE.....	100
<b>Figura 5.20</b> - Curva de decaimento da concentração do composto bentazona em função do tempo de degradação nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm <sup>-2</sup> para os eletrodos de DDB e NDDB.....	101

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
<b>Tabela 2.1</b> - Potencial de oxidação em água de alguns compostos.....	16
<b>Tabela 4.1</b> - Rugosidade Média dos filmes DDB.....	46
<b>Tabela 4.2</b> - Rugosidade Média dos filmes NDDB.....	47
<b>Tabela 5.1</b> - Porcentagem de mineralização na degradação eletroquímica do composto bentazona com os eletrodos de DBB e NDDB nas densidades de corrente aplicadas.....	101
<b>Tabela 5.2</b> - Consumo energético em função das densidades de correntes aplicadas na degradação do composto bentazona para os eletrodos de DDB e NDDB.....	102



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BOE	- <i>Buffered Oxide Etchants</i>
BEN	- <i>Bias Enhanced Nucleation</i>
CE	- Contra Eletrodo
CI	- Carbono Inorgânico
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	- Carbono Orgânico Total
CT	- Carbono Total
CVD	- <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DDB	- Diamante Microcristalino Dopado com Boro
DRX	- Difractometria de raios X
ER	- Eletrodo de Referência
ESND	- <i>Electrostatic Self Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond</i>
ET	- Eletrodo de Trabalho
FIB	- Feixe Focado de Íons
HFCVD	- <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i>
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais

LABEMAC	-	<i>Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos</i>
LAQUATEC	-	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnológicas
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EC	-	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
MD	-	Diamante Microcristalino
ND	-	Nanodiamante
NDDB	-	Diamante Nanocristalino Dopado com Boro
NDIR	-	<i>Nondispersive Infrared Sensor</i>
OMS	-	Organização Mundial da Saúde
PO	-	Perfilometria Óptica
POP	-	Poluente Orgânico Persistente
PDDA	-	<i>Poly (diallyldimethylammonium chloride)</i>
POA	-	Processo Oxidativo Avançado
POAE	-	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
PSS	-	<i>Poly Sodium Styrenesulfonate</i>
TPA	-	Transpoliacetileno
USEPA	-	<i>United State Environmental Protection Agency</i>
UFPR	-	Universidade Federal do Paraná
UND	-	Diamante Ultrananocristalino
UV/Vis	-	Radiação Ultravioleta/Visível
VC	-	Voltametria Cíclica

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Ampere
A	- Área
Ag	- Prata
Ag/AgCl	- Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata
Al	- Alumínio
Ar	- Argônio
B	- Boro
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Trióxido de Diboro
°C	- Grau Celsius
•CH <sub>3</sub>	- Radical metila
C – C	- Ligação simples entre carbonos
C = C	- Ligação dupla entre carbonos
CE	- Consumo Energético
CH <sub>3</sub> OH	- Metanol
CH <sub>3</sub> COOH	- Ácido Acético
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	- 3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dioxido
cm <sup>3</sup>	- Centímetro cúbico
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
Csp <sup>2</sup>	- Carbono com hibridização sp <sup>2</sup>
Ddp	- Diferença de potencial
Ep <sub>a</sub>	- Potencial de Pico Anódico

$E_{pc}$	-	Potencial de Pico Catódico
$E_{pi}$	-	Potencial de Inversão
Fe	-	Ferro
$FeTiO_3$	-	Minério Ilmenita
$g.cm^3$	-	Grama por centímetro cúbico
$g.L^{-1}$	-	Grama por litro
H	-	Hora
$\bullet HO_2$	-	Radical Hidroperoxila
$H_2SO_4$	-	Ácido Sulfúrico
$H_2$	-	Gás Hidrogênio
$I_p$	-	Corrente de Pico
$I_{pa}$	-	Corrente de Pico Anódico
$I_{pc}$	-	Corrente de Pico Catódico
J	-	Densidade de corrente
$k_{ap}$	-	Constante Aparente
KCl	-	Cloreto de Potássio
$k_d$	-	Constante de Distribuição de Adsorção
$K_4Fe(CN)_6$	-	Ferrocianeto de Potássio
Kgf	-	Quilograma força
$Kg.ha^{-1}$	-	Quilograma por hectare
KOC	-	Coeficiente de Partição do Carbono Orgânico
Min	-	Minuto

Mg	- Magnésio
mmol.L <sup>-1</sup>	- Concentração Molar (Molaridade)
MPa	- Mega Pascal
m.V <sup>-1</sup>	- Massa por volume
mV.s <sup>-1</sup>	- Milivolt por segundo
N	- Número de elétrons
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- Sulfato de Sódio
Ni	- Níquel
Nm	- Nanometro
•OH	- Radical Hidroxila
PbO <sub>2</sub>	- Dióxido de Chumbo
pH	- Potencial Hidrogeniônico
Ppm	- Partícula por milhão
Ppb	- Partícula por bilhão
R <sub>a</sub>	- Rugosidade Média
Sccm	- <i>Standard cubic centimeter per minute</i>
Si	- Silício
SiC	- Carbetto de Silício
SnO <sub>2</sub>	- Dióxido de Estanho
t <sub>1/2</sub>	- Tempo de meia vida
Ti	- Titânio
Ti6Al4V	- Liga de Titânio

TiC	- Carbeto de Titânio
TiH	- Hidreto de Titânio
TiH <sub>2</sub>	- Dihidreto de Titânio
TiN	- Nitreto de Titânio
TiO <sub>2</sub>	- Dióxido de Titânio
Torr	- Torricelli
V	- Volt
V	- Velocidade de varredura
W	- Watts
W	- Tungstênio
$\Delta E_p$	- Variação entre potenciais
$\Lambda$	- Comprimento de onda
$\Pi$	- Ligação química covalente
$\Sigma$	- Ligação química covalente
%	- Porcentagem
$\mu\text{m.L}^{-1}$	- Micrograma por litro

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Diamante.....	5
2.2 Deposição de diamante sobre substrato de Titânio.....	9
2.3 Agrotóxicos.....	13
2.4 Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico – POAE.....	15
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1 Preparo dos substratos de Ti.....	21
3.2 Crescimento dos filmes de DDB e NDDB.....	22
3.3 Teste de dureza Rockwell C.....	23
3.4 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes.....	24
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV- EC).....	24
3.4.2 Perfilometria óptica (PO).....	25
3.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	25
3.4.4 Difratometria de raios X (DRX).....	26
3.5 Técnicas Eletroquímicas.....	27
3.5.1 Voltametria Cíclica (VC).....	29
3.5.2 Degradação do Herbicida Bentazona.....	31

<b>3.6 Espectrofotometria de absorção no UV-Visível.....</b>	<b>32</b>
<b>3.7 Carbono Orgânico Total – COT.....</b>	<b>33</b>
<b>3.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.....</b>	<b>34</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1 Estudo da influência da rugosidade da superfície do substrato de Titânio na adesão de filmes de DDB e NDDB.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.1 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de DDB e NDDB.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.2 Teste de dureza Rockwell C.....</b>	<b>56</b>
<b>5. APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE DDB E NDDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO AGROTÓXICO BENTAZONA.....</b>	<b>66</b>
<b>5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Eletrodos de DDB e NDDB.....</b>	<b>66</b>
<b>5.2 Caracterização eletroquímica.....</b>	<b>66</b>
<b>5.3 Degradação eletroquímica do agrotóxico bentazona.....</b>	<b>72</b>
<b>5.3.1.Purificação do composto orgânico bentazona.....</b>	<b>72</b>
<b>5.3.2 Degradação do composto orgânico bentazona.....</b>	<b>73</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>126</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações mundiais atuais é o crescimento da poluição da água por compostos orgânicos que surgem de muitas atividades humanas industriais, agrícolas e urbanas. A grande maioria desses compostos são poluentes orgânicos persistentes. Devido à sua resistência a tratamentos convencionais, como coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação química e, como resultado, eles têm sido cada vez mais detectados em rios, lagos, oceanos e até mesmo na água potável. No mundo todo isso tem se constituído um grave problema de saúde ambiental, principalmente devido à sua toxicidade e potenciais efeitos perigosos a saúde de organismos vivos, incluindo os seres humanos (carcinogenicidade, mutagenicidade e bactericidade) [1,2].

O Ministério da Saúde em 2013 publicou um Boletim Epidemiológico da Secretaria de Vigilância em Saúde e em 2016 publicou o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Esses documentos destacam que o Brasil esta entre os maiores consumidores mundiais de agrotóxicos e enfatizam os riscos relacionados à exposição humana a substâncias químicas [3,4]. Entre 2007 e 2013, a relação de comercialização de agrotóxicos por área plantada aumentou em 1,59 vezes, passando de 10,32 quilos por hectare ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ) para 16,44  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Nesse período, o quantitativo de agrotóxicos comercializados no País passou de, aproximadamente, 643 milhões para 1,2 bilhão de quilos, e a área plantada total aumentou de 62,33 milhões para 74,52 milhões de hectares. Isso representa um aumento de 90,49% na comercialização de agrotóxicos e uma ampliação de 19,50% de área plantada. Segundo o relatório da Anvisa e da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (2012), o mercado nacional de agrotóxicos cresceu 190% entre 2000 e 2010, superando o crescimento mundial de 93% [4]. Dentre esses agrotóxicos, o composto bentazona é um herbicida para uso em pós-emergência seletivo para as culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, sendo recomendado no controle de diversas plantas daninhas dicotiledôneas. Quimicamente, a bentazona pertence à classe das benzotiadiazinonas com a fórmula molecular  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ , (3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dioxido). É um

produto não corrosivo e não inflamável pertencente à classe Toxicológica I (extremamente tóxico), e a classe Ambiental III (perigoso ao meio ambiente), pois apresenta alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas [5]. Portanto, a necessidade de remoção de agrotóxicos, como a bentazona tem aumentado o número de pesquisas nesta área.

Ao longo das últimas três décadas, muitos esforços de pesquisa foram realizados no desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para remover totalmente os poluentes orgânicos persistentes (POPs) das águas residuais. Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) adquiriram alta relevância. Os POAs são baseados na produção *in situ* de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) altamente reativos que reagem de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, sendo capaz de degradar compostos altamente recalcitrantes [6], ou seja, os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir POPs, como fotólise, fotocátalise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação, processo oxidativo avançado eletroquímico (POAE) entre outros. De acordo com os estudos realizados, os POAEs podem ser considerados tecnologias viáveis tecnicamente (permitem mineralização quase completa dos poluentes), economicamente (usam pouco ou nenhum reagente) e ambientalmente (utilizam energia elétrica) para aplicação industrial. O mecanismo de degradação por POAEs pode ser realizado por geração *in-situ* do radical  $\text{OH}\cdot$ , utilizando-se um forte oxidante ou pode ser realizado pela geração *in-situ* de espécies de cloro ativo. Esse mecanismo é fortemente influenciado pelo material do eletrodo, que é classificado como ativo e não ativo dependendo de suas características de adsorção de radicais  $\text{OH}\cdot$ . Os eletrodos que se ligam fortemente ao radical  $\text{OH}\cdot$  [ $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ , ânodos dimensionalmente estáveis DSA) etc.] são classificados como ânodo ativo e a degradação ocorre principalmente através de processos eletroquímicos de oxidação nestes eletrodos. Diamante dopado com boro (DDB),  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc., sobre o qual o radical  $\text{OH}\cdot$  é adsorvido fracamente são

classificados como ânodos não ativos [7]. Dentre esses eletrodos, o DDB tem sido o mais estudado por apresentar a vantagem de ter maior janela de potencial para o processo [8,9].

Estudos recentes feitos com eletrodos de DDB incorporados em polímero polieter éter cetona (PEEK), demonstraram que esses eletrodos podem ser utilizados na determinação do pesticida bentazona em águas de rios com um limite de detecção de 0,5 µm. Os resultados deste estudo podem indicar que a determinação eletroquímica de bentazona em águas residuais representa uma alternativa favorável a outras técnicas mais demoradas [10].

Considerando os aspectos descritos acima, a proposta deste trabalho é a produção, caracterização e aplicação de eletrodos de diamante microcristalinos dopados com boro (DDB) e nanocristalinos dopados com boro (NDDB), na degradação eletroquímica do herbicida bentazona. Neste sentido, investigou-se, primeiramente a influência da rugosidade e da sementeira na superfície do substrato de titânio (Ti) de modo a avaliar a aderência de filmes de diamante DDB e NDDB. Deve-se levar em conta que não existe na literatura nenhum estudo sistemático correlacionando diferentes rugosidades e processos de sementeira com a aderência dos filmes produzidos. Já na segunda etapa deste trabalho, as melhores condições de crescimento dos filmes de eletrodos de DDB e NDDB foram utilizadas para a obtenção de eletrodos maiores (2,5 x 2,5 x 0,11 cm<sup>3</sup>) para se estudar o comportamento dos mesmos durante o processo de degradação por POAE do agrotóxico bentazona.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica do diamante, deposição de diamante sobre o substrato de Ti, a importância dos agrotóxicos e seus agravos à saúde e POAs utilizados na degradação do herbicida bentazona.

O Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais utilizados para o crescimento dos filmes de DDB e NDDB, as análises utilizadas para os estudos de aderência dos filmes ao substrato de Ti, caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímica dos mesmos. Além disso, descreve a metodologia utilizada no estudo da degradação eletroquímica do herbicida bentazona.

O Capítulo 4 apresenta os resultados dos estudos realizados sobre a influência da rugosidade e sementeiras na adesão dos filmes de DDB e NDDDB ao substrato de Ti, através do teste de dureza Rockwell C, análise morfológica e estrutural. A partir da análise dos resultados a superfície do substrato de Ti Jateado apresentou a melhor aderência para ambos os filmes e foi escolhida para o crescimento dos eletrodos de DDB e NDDDB. Em relação às sementeiras a que apresentou o melhor resultado para os filmes de DDB foi a sementeira por abrasão mecânica com partículas de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  suspensas em hexano e para os filmes de NDDDB a sementeira por atração eletrostática com partículas de diamante 4 nm em solução de cloreto de potássio 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  (KCl) apresentou o melhor resultado. Dessa maneira foram crescidos os eletrodos de DDB e NDDDB para serem utilizados no estudo do comportamento desses eletrodos no processo de degradação do herbicida bentazona.

O Capítulo 5 apresenta a aplicação dos eletrodos DDB e NDDDB no estudo do comportamento desses eletrodos no processo de degradação eletroquímica do herbicida bentazona em duas diferentes densidades de correntes. As condições do estudo foram otimizadas avaliando-se os seguintes parâmetros de degradação: concentração do eletrólito suporte, densidade de corrente e temperatura de eletrólise. Nesta parte do estudo avaliou-se estes parâmetros a partir de técnicas de Espectrometria UV/Visível e medidas de Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

O Capítulo 6 apresenta as conclusões dos estudos realizados, bem com as perspectivas de trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

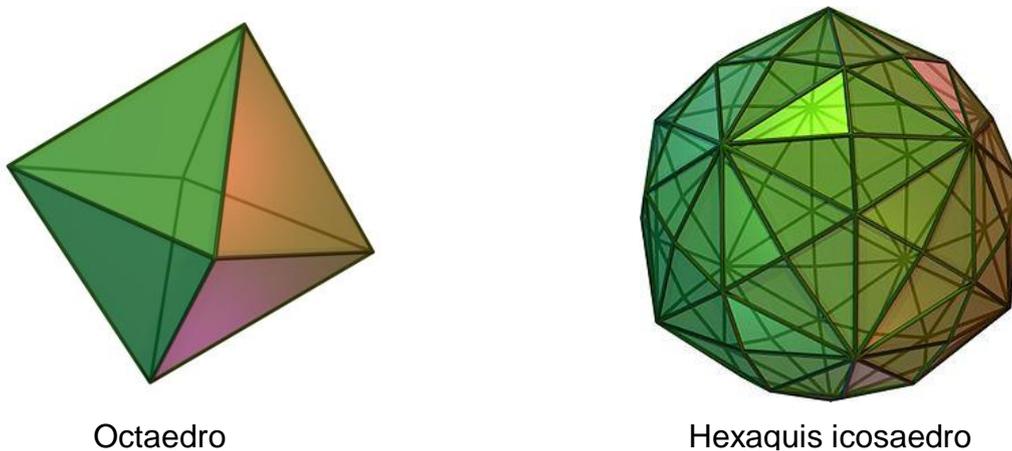
### 2.1 Diamante

O nome desta gema provém do grego *adamas*, que significa invencível e refere-se à sua extrema dureza [11].

Ao diamante foram atribuídas propriedades maravilhosas, como a de tornar invencível quem o possuía. No passado, sustentava-se que essa pedra era capaz de transpirar diante de um veneno, tornando improfícuas as tentativas de envenenamento. Os diamantes puros e transparentes, incolores e com cores pálidas são usados em gemologia e são as gemas mais cobiçadas. As variedades não gemológicas, assim como os diamantes sintéticos, têm grande importância para a indústria [11].

Os cristais de diamante têm em geral forma de octaedro ou de hexaquis icosaedro (48 faces triangulares). Nas faces do octaedro, é possível observar pequenas incisões triangulares denominadas trígono. Pela germinação de dois octaedros, podem aparecer cristais planos em forma de triângulos (Figura 2.1).

**Figura 2.1** – Formas gerais dos cristais de diamante.



Octaedro

Hexaquis icosaedro

Fonte: [11].

Através do processo de deposição química na fase vapor (CVD) é possível formar, sobre a superfície de um substrato, filmes finos de diamante policristalino. O processo CVD é o mais comum e economicamente viável para o crescimento de filmes de diamante de alta qualidade sobre substratos de Si, Ti, SiC, Ni, TiN, TiC, dentre outros [12-14]. Para estas deposições são utilizados reatores, sendo os mais comuns os de filamento quente e de plasma de micro-ondas [14,15].

Na maioria dos crescimentos de filme de diamante utiliza-se uma fonte de carbono e hidrogênio como mistura gasosa. Dependendo dessa mistura gasosa, das condições reacionais utilizadas e das propriedades do substrato, a concentração relativa de átomos de H, radicais  $\text{CH}_3$ , e espécies  $\text{C}_1$  (como C, CH e  $\text{CH}_2$ ) na superfície de crescimento determina a probabilidade de ocorrer a renucleação e, conseqüentemente, a morfologia do filme [16,17]. No crescimento de diamante microcristalino (MD) e nanocristalino (ND), uma mistura gasosa rica em  $\text{H}_2$  é utilizada. Porém, especificamente para ND, é necessária uma maior razão de  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  para elevar a densidade de nucleação ou uma menor temperatura de crescimento [18]. No caso do crescimento de MD, a concentração de  $\text{CH}_3$  é muito maior em relação a outras espécies  $\text{C}_1$ . Para filmes ND, a probabilidade de outras espécies  $\text{C}_1$  serem adicionadas na superfície de crescimento do diamante é maior em relação ao  $\text{CH}_3$ , o que cria um maior número de sítios para renucleação. O diamante ultrananocristalino (UND) tem sido crescido em uma mistura gasosa de  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  com excesso de Ar, o que favorece a formação de espécies  $\text{C}_1$  resultando em uma maior taxa de renucleação. Independente do tipo de diamante obtido, o mecanismo de crescimento pode ser generalizado, ou seja, em todos os casos a concentração de H atômico deve ser grande o suficiente para conduzir todas as reações de abstração de H e a razão  $[\text{H}]:[\text{CH}_3]$  na superfície do substrato é que vai indicar o tipo de filme que será crescido.

Como foi observado, na obtenção dos filmes de diamante MD ou ND, na maioria dos casos costuma ser utilizada a mistura gasosa de hidrogênio e metano [19-21]. Entretanto, na obtenção de filmes de ND, alguns autores têm usado outras composições contendo argônio, hidrogênio e metano [18,22,23] ou hélio, hidrogênio e metano [24,25]. Esses estudos mostram que um ajuste correto na

relação entre um gás nobre e gás  $H_2$  na mistura gasosa utilizada durante o crescimento leva a uma transição contínua do tamanho dos grãos de MD para ND.

Filmes de diamante sintético e puros não são condutores e, para se obter comportamento semicondutor ou metálico dos filmes de diamante, transportadores de carga devem ser incorporados nos grãos e nos limites de grãos dos cristalitos e dessa forma podemos obter filmes de diamante tipo p (apresentam lacunas como portadores majoritários de carga elétrica) ou tipo n (apresentam elétrons como portadores majoritários de carga elétrica) para aplicação eletrônica [25]. Um dos elementos químicos mais utilizados para a dopagem de filmes de diamante é o boro (B). Este elemento químico possui um pequeno raio atômico, quando comparado com os de outros dopantes como por exemplo: Nitrogênio e Enxofre. Dímeros de átomos de B podem ocupar posições do carbono ou entrar em posições intersticiais dependendo do nível de dopagem do filme de diamante. Portanto, a dopagem com B leva a mudança nos níveis de energia, bem como na estrutura da banda de filmes dopados, ampliando suas aplicações na indústria eletrônica e outras [25-28].

As propriedades físicas dos semicondutores ligeiramente dopados são bem descritas por cálculos de banda eletrônica e níveis de energia de impurezas [29]. Tais propriedades constituem a base da atual tecnologia de semicondutores. Se a concentração de *doping*  $n$  exceder um valor crítico  $n_c$ , o sistema passa por uma transição de isolante a metal e exibe comportamento metálico; isso é amplamente aceito como resultado de um nível de impurezas que se funde para formar bandas de energia [30]. No entanto, a estrutura eletrônica dos semicondutores dopados além de  $n_c$  ainda não foi explorada em detalhes. Portanto, a recente observação da supercondutividade emergente perto da transição isolante-metal [31] em diamantes dopados com B [32,33] estimularam uma discussão sobre a origem fundamental dos estados metálicos responsáveis pela supercondutividade. Foram adotadas duas abordagens para descrever este estado metálico: a introdução de portadores de carga nas bandas de impurezas [34] ou nas bandas de diamante intrínsecas [35,36].

Yokoya et al, 2005, em seus estudos mostraram que DDB com concentração de boro na ordem de  $2,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  não é metálico, porém se a concentração do B atinge  $1,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  o material é classificado como metálico [36-37]. De acordo com Takano, 2009, [38] a concentração limite quando ocorre a transição de um DDB de isolante para metal é de  $3,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Essa concentração de átomos de B no DDB também é considerada o limite máximo da gratificação do filme como consequência da dopagem com B [39], sendo que filmes de diamante tanto MD, quanto ND podem apresentar impurezas de  $\text{Csp}^2$  que podem variar de 0,1% a 50%, as quais se manifestam nas fronteiras de grão ou como defeitos nos cristalinos [40,41]. Filmes de NDDB apresentam propriedades como alta dureza, baixo coeficiente de desgaste, baixa rugosidade, alto módulo de Young e transparência óptica o que os tornam excelentes candidatos para as mais diversas aplicações tecnológicas [32,40,42,43].

Outro fator fundamental a ser considerado no crescimento de filmes de diamante é o processo de preparação da superfície do substrato para o crescimento e formação dos filmes de diamante, pois dessa etapa dependerá, juntamente com as demais condições já citadas, a melhor eficácia nas etapas de nucleação e crescimentos dos cristais. Estudos têm demonstrado que a etapa de nucleação é a etapa mais crítica [44] e influencia diretamente as propriedades do filme de diamante, como por exemplo: tamanho do grão, direção de crescimento e adesão do filme [45], porém sua compreensão ainda é muito limitada [46,47].

Existem diversos mecanismos que podem aumentar significativamente as taxas de nucleação. Um dos métodos de preparação de superfície do substrato mais utilizados consiste em fazer ranhuras com abrasivos de diamante utilizando-se um banho de ultrassom. Nesse método a densidade de nucleação pode atingir taxas da ordem de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  [48].

O método BEN (*Bias Enhanced Nucleation*), também é bastante utilizado e demonstrou ser mais eficiente que o método de abrasão no aumento da taxa de nucleação. O método consiste em aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre o substrato e a região de ativação, com isso íons são acelerados em direção ao substrato aumentando a densidade de nucleação [49]. Esse método apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a incorporação de núcleos grafíticos

na matriz do diamante que podem comprometer a qualidade do filme a ser crescido, no entanto a taxa de nucleação atinge entre  $10^8$  e  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$  [50].

Existe ainda o método de semeadura onde partículas de diamante 4 nm são espalhadas sobre o substrato. Desse modo pode-se atingir taxas da ordem de  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$ , dependendo do tipo de procedimento realizado no espalhamento das nanopartículas. Nessa metodologia a superfície do substrato é saturada com partículas de diamante 4nm, antes do processo de crescimento e, devido a interação eletrostática entre nanopartículas de diamante e o substrato, denominado de ESND (*Electrostatic Self Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond*) obtém-se um aumento da taxa de nucleação [51-53]. Outros estudos têm mostrado que o uso de nanopartículas de diamante preparadas com o uso de um potente ultrassom sônico (750W), proporciona densidade de nucleação bem mais elevada em comparação com o tratamento de partículas de tamanho maior ( $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ ) [54,55]. O preparo de soluções de nanopartículas com o uso de um potente ultrassom impossibilita a formação de aglomerados de nanopartículas, tornam a solução coloidal e possibilita uma maior homogeneidade na dispersão das partículas de nanodiamante no substrato [55].

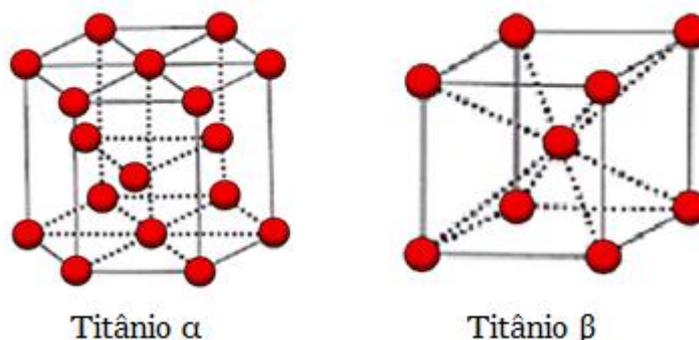
## **2.2 Deposição de diamante sobre substrato de Titânio**

O Titânio (Ti) foi descoberto como elemento químico em 1791 por William Gregor [56] no minério da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Trata-se de um elemento de transição que apresenta excelentes propriedades físicas, dentre as quais se destacam o seu elevado ponto de fusão ( $1668^\circ\text{C}$ ), o ponto de ebulição de  $3287^\circ\text{C}$ , a baixa massa específica de  $4,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e o módulo de elasticidade, acima de 103 GPa [57,58]. Dentre tais propriedades, destacam-se a massa específica e o módulo de elasticidade. A maioria dos aços apresenta massa específica da ordem de  $7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ou seja, o dobro da massa específica do Ti; somando-se a isto, tem-se o fato de que as propriedades mecânicas do Ti podem ser melhores que as das referidas ligas, visto que ele apresenta tensão específica e rigidez muito elevadas. Pelo fato do módulo de elasticidade deste metal ser muito maior do que de outros metais leves, como Magnésio (Mg) e Alumínio (Al), o Ti compete

com estes para aplicações estruturais espaciais e nanoaeroespaciais [59,60] uma vez que seu ponto de fusão é muito maior. O Magnésio, por exemplo, não pode ser usado acima de 121°C, enquanto que o Ti pode ser usado em temperaturas de até 426°C, ao ar. Temperaturas maiores do que estas provocam sua fragilização pelo oxigênio do ar. Dentre as propriedades químicas, destacam-se a alta reatividade deste metal, o que constitui uma desvantagem no seu processamento [61]. O Ti combina muito facilmente com outros elementos principalmente gases, como o Nitrogênio (N<sub>2</sub>) e o Oxigênio (O<sub>2</sub>), os quais se dissolvem rapidamente no metal líquido ou sólido acima de aproximadamente 400°C, provocando perda em ductilidade. Como consequência desta alta reatividade frente a gases, é comumente encontrado na crosta terrestre sob a forma de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), chamado rutilo, na concentração de 0,6% sendo com isso, o quarto elemento mais abundante dentre os metais estruturais, perdendo apenas para Al, Fe (Ferro) e Mg.

Em relação aos metais, o Ti apresenta limitada solubilidade, mas tem uma forte tendência de reagir com os mesmos formando compostos intermetálicos frágeis. O Ti apresenta alotropia [56], ou seja, à temperatura ambiente tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta, chamada de fase alfa ( $\alpha$ ), estável até 882°C; acima desta temperatura, a estrutura muda para cúbica de corpo centrado, um alótropo chamado de fase beta ( $\beta$ ) (Figura 2.2).

**Figura 2.2 – Estruturas alotrópicas do Titânio.**



Fonte: [56].

Outra propriedade química muito importante é sua elevada resistência à corrosão. O Ti é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos.

Além das propriedades já citadas, a atoxicidade do Ti confere-lhe excelente biocompatibilidade, o que justifica a utilização deste metal como biomaterial. Uma outra aplicação para o Ti revestido com diamante é a eletroquímica. O processo eletroquímico para tratamento de água, por exemplo, tem demonstrado ser uma nova tecnologia estratégica devido ao pouco ou nenhum efeito prejudicial ao ambiente [62-64]. Filmes de diamante crescidos sobre o Ti e suas ligas pela técnica da deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition* – HFCVD) têm sido produzidos com o objetivo de se obter filmes com boa aderência, melhorando assim, as propriedades do Ti. Fan et al., 1997 [65], conseguiram obter filmes de diamante com espessura de 1  $\mu\text{m}$  na liga Ti6Al4V a 790°C alcançando uma melhora de 30% na dureza do substrato. Askari et al., 2008 [66] depositaram MD e ND com boa aderência utilizando um método de deposição em duas etapas que consistia primeiramente na saturação com 10% de CH<sub>4</sub> na mistura gasosa por 1h, seguida pelo crescimento sob condições normais por 11h em temperaturas em torno de 600°C. O crescimento de diamante em Ti pode ser considerado um desafio pois a aderência dos filmes de diamante sobre substratos de Ti é prejudicada devido a certos fatores relacionados com a natureza da interface formada entre o filme e o substrato durante o crescimento de diamante. O hidrogênio e o carbono gasosos são espécies que podem facilmente se difundir no volume do Ti gerando uma camada intermediária, composta principalmente pelas fases hidreto de titânio (Ti<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), carbeto de titânio (TiC), carbono amorfo e grafite [67-69]. De forma a entender a natureza desta camada intermediária e sua influência na morfologia e propriedade dos filmes de diamante depositados sobre substratos de Ti, vários trabalhos recentes, têm sido desenvolvidos na literatura [70-73]. Alguns estudos têm associado a formação do TiH<sub>2</sub> à fragilização de substratos metálicos, porém outros estudos mostram que a formação de TiH pode melhorar algumas propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência a esforços cíclicos e ductibilidade desse tipo de substrato. Acredita-se também que essa intercamada influencia na adesão do filme de diamante ao substrato metálicos [74,75]. A formação subsequente da camada de TiC e do filme de diamante não inibem a formação do TiH<sub>2</sub>, mas o crescimento do filme de diamante diminui a taxa de crescimento do TiC. Alguns autores relatam que a camada de TiC pode melhorar a adesão do filme de

diamante no substrato de Ti pois minimiza a tensão térmica residual entre o filme e o substrato [71,76]. No entanto, outros fatores devem ser levados em conta como a espessura e a porosidade da camada de TiC, visto que, sob alta temperatura, esses fatores podem promover o desprendimento do diamante resultando em rachaduras e quebra [69].

Outro fator crítico para o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é a temperatura. Primeiro porque influencia na formação das camadas intermediárias e estes compostos atuam diretamente na modificação da microestrutura da superfície do substrato e do filme depositado. E, segundo por que contribui para o surgimento de uma grande tensão térmica residual na interface filme/metal, devido à diferença nos coeficientes de dilatação térmica do diamante e do Ti, o que pode causar a delaminação do filme [77,78]. A qualidade dos filmes, a adesão e ainda suas propriedades estruturais dependem diretamente dos parâmetros de crescimento, portanto a compreensão de tais condições de crescimento ainda é objeto de estudo na literatura e, também, desta tese de doutorado [71-73;79,80].

Para conhecer a interface de filmes crescidos sobre substratos de Ti, secções transversais devem ser preparadas, porém com substratos de Ti este procedimento é dificultado devido a alta dureza da amostra resultante. Dois métodos têm sido propostos. O método do embutimento mecânico, onde a amostra é revestida com resina epóxi, lixada e polida ao longo da direção perpendicular ao da superfície até que a interface seja exposta para análise, geralmente feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Porém, isso leva a uma diminuição da amostra e durante o procedimento de preparo a estrutura da interface pode sofrer modificações [78;80-85]. Outra técnica é do feixe focado de íons (FIB) [86-88], onde feixes de íons (geralmente de gálio) finamente direcionados são utilizados na ablação da secção transversal da amostra para expor a interface da amostra para posterior análise, geralmente também realizada por MEV. Está é uma técnica sofisticada, de elevado custo e inerentemente destrutiva para a amostra, uma vez que íons de alta energia serão implantados na superfície da amostra [86-88].

### 2.3 Agrotóxicos

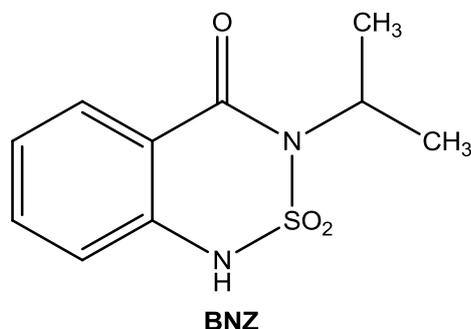
Na produção agrícola brasileira, os agrotóxicos possuem um papel de destaque, pois seu uso possibilita o aumento da produtividade de culturas temporárias e perenes e da qualidade da matéria prima obtida, se for realizado com o adequado gerenciamento integrado de ervas daninhas. Porém, seu uso indiscriminado, em muitos casos pode provocar a contaminação de reservatórios de água, dificultando o tratamento da água para consumo devido a necessidade do uso de tecnologias mais complexas do que as normalmente são utilizadas. Portanto, mesmo sendo fundamentais na produção agrícola, o uso incorreto dos agrotóxicos resulta no aumento da preocupação constante tanto da sociedade civil, quanto das Agências Reguladoras [90-93].

Dentre os variados tipos de agrotóxicos utilizados no Brasil, os herbicidas têm papel de destaque não somente pela quantidade utilizada, como também pela maneira como são aplicados nas áreas agrícolas. Na aplicação desses defensivos agrícolas grande quantidade não atinge o local desejado (deriva), podendo ocorrer evaporação, escoamento ou deslocamento para outras áreas, o que ocasiona o aumento dos custos de produção e a contaminação de regiões não agrícolas. As derivas podem provocar desde riscos potenciais para humanos e animais (selvagens e domésticos), a contaminação da água e de outras culturas agrícolas [94-96].

Muitos dos herbicidas utilizados nas diferentes culturas agrícolas são altamente tóxicos, como por exemplo o Basagran 600, cujo ingrediente ativo é o composto orgânico 2,2-dióxido de 3-isopropil(1H)-benzo-2,1,3-triadizin-4-ona (bentazona), na concentração de  $600 \text{ g.L}^{-1}$  (60% m.v<sup>-1</sup>), pertencente ao grupo químico das benzotriazinonas, sendo um herbicida pós-emergente seletivo às culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, recomendado no controle de diversas plantas daninhas [5,96] (Figura 2.3). A bentazona é um agroquímico da classe toxicológica I – extremamente tóxico e nocivo por ingestão e que pode causar sensibilização em contato com a pele. A longo prazo, pode causar efeitos danosos ao ambiente aquático, sendo pertencente à classe ambiental III – perigoso ao meio ambiente, por ser altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo e podendo atingir principalmente as águas

subterrâneas. Possui ainda característica de ser moderadamente persistente no meio ambiente, ou seja, de difícil degradação [98].

**Figura 2.3** – Fórmula estrutural da 2,2-dióxido de 3-isopropil(1H)-benzo-2,1,3-triadizin-4-ona (Bentazona)



O composto ativo do herbicida, a bentazona, depois de absorvido, interfere na fotossíntese, nas áreas das folhas tratadas, sendo o efeito localizado, isto é, não sistêmico. Porém, quando uma área foliar suficiente recebe tratamento, a paralisação na elaboração de carboidratos pode levar as plantas à morte, sendo elas particularmente sensíveis na fase inicial de desenvolvimento. São suscetíveis muitas espécies de ciperáceas (perenes e graminiformes), algumas monocotiledôneas e muitas espécies de dicotiledôneas. Algumas espécies de plantas têm a capacidade de fixar ou de inativar o produto absorvido, e por isso resistem ao tratamento. Às vezes aparecem alguns sintomas de fitotoxicidade, com amarelecimento ou mesmo necrose das folhas, mas completada a inativação do produto o desenvolvimento volta a ser normal, sem efeito negativo sobre a produtividade. São tolerantes ao produto as gramíneas em geral, leguminosas e algumas outras espécies de plantas [5,99]. O desaparecimento da bentazona no solo é dependente de fenômenos de derivação, porém, essa molécula é considerada moderadamente resistente à degradação ( $t_{1/2} = 2$  a 14 semanas) em solos minerais aeróbios. A baixa atenuação da toxicidade aliada à alta capacidade de lixiviação do pesticida, devido à sua baixa capacidade de adsorção em coloides do solo, resulta em fácil arraste aos mananciais e águas subterrâneas por enxurradas [100].

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2016), nenhum valor-guia foi estabelecido para a bentazona pois ela ocorre na água em

concentrações bem abaixo das quais os efeitos tóxicos podem ser observados. Já no Brasil a concentração aceitável é de  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$  (300 ppb), o qual foi regulamentado pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004 [101].

Segundo Eyheraguibel et al., 2009, um pesticida é capaz de contaminar os lençóis freáticos se a sua solubilidade em água for superior a  $30 \text{mg.L}^{-1}$ ; o seu coeficiente de partição do carbono orgânico (KOC), inferior a  $300 \text{mL.g}^{-1}$ ; a constante de distribuição de adsorção (Kd), inferior a  $5 \text{mL.g}^{-1}$  e seu tempo de meia-vida, maior do que três semanas. Para a bentazona o índice de solubilidade em água é  $570 \text{mg.L}^{-1}$ , tempo de meia vida no solo maior do que 940h, na água entre 65 e 96h, e o KOC igual a  $34 \text{mL.g}^{-1}$  [102]. Esses dados confirmam a periculosidade e toxicidade da bentazona para o meio ambiente.

#### **2.4 Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico – POAE**

Muitas das atividades humanas resultam na poluição da água por compostos orgânicos refratários, devido à sua resistência aos tratamentos convencionais como: coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação química. Como resultado, nas últimas décadas uma quantidade cada vez maior desses rejeitos tem sido detectada nas águas de rios, lagos, oceanos e até na água potável. Isso constitui um agravamento para os problemas de saúde ambiental, principalmente em consequência da toxicidade e potenciais efeitos perigosos (carcinogenicidade, mutagenicidade e bactericida), em organismos vivos, incluindo os seres humanos [103-105].

Existe um grande esforço no desenvolvimento de tecnologias limpas e mais eficazes para remover totalmente poluentes orgânicos recalcitrantes das águas residuais. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) têm adquirido alta relevância [107,108].

Os POAs se caracterizam por transformar a grande maioria dos compostos orgânicos contaminantes em dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou em compostos menos agressivos ao meio ambiente através de reações de óxido-redução que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os

radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Esses radicais possuem potencial de oxidação igual a 2,80V, menor apenas do que o do flúor que é de 3,03V. A Tabela 2.1 mostra alguns potenciais de oxidação em água de alguns compostos [109].

**Tabela 2.1** - Potencial de oxidação em água de alguns compostos.

Oxidante	Potencial (volts)
Flúor	3,03
$\bullet\text{OH}$	2,80
$\text{O}_2$	2,42
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{MnO}_4^-$	1,67
HBrO	1,59
$\text{ClO}_2$	1,50
HClO	1,49
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{Br}_2$	1,09
$\text{I}_2$	0,54

Fonte: [109]

Os radicais hidroxila podem ser formados por vários tipos de POAs, que estão classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação. A degradação dos compostos orgânicos via processo eletroquímico pode ocorrer de duas maneiras [6,110]:

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

O mecanismo mais aceito de degradação eletroquímica indireta ocorre através da oxidação dos compostos orgânicos por radicais hidroxila. A formação dos radicais acontece devido à descarga da água nos sítios ativos do anodo de óxido metálico [6,110].

O mecanismo proposto para os eletrodos de diamante inicia-se com descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas, que são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio, porém a natureza exata das interações entre os radicais hidroxila gerados eletroliticamente e a superfície do eletrodo ainda não são conhecidos. Considera-se, porém que esses radicais hidroxila são fisicamente adsorvidos na superfície do DDB [6,110].

As características eletroquímicas dos eletrodos DDB estão diretamente ligadas ao nível de dopagem de B necessário para tornar o material semicondutor. Em elevados níveis de dopagem os eletrodos de DDB exibem grandes quantidades de sítios de carbono com hibridização  $sp^2$ , o que melhora a adsorção de compostos orgânicos e a corrente de fundo, porém reduzem a janela de potencial [111-114]. Desta maneira, os eletrodos DDB constituem excelente alternativa para superar as limitações de muitos eletrodos convencionais, como por exemplo, ampla janela de potencial, maior estabilidade eletroquímica e maior eficiência na remoção de poluentes [115-119]. Além disso, os eletrodos DDB podem ser considerados ecologicamente corretos, pois podem ser usados para substituir o mercúrio (Hg) como um eletrodo de trabalho em inúmeras análises como, por exemplo, a voltamperografia, voltametria do pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada, sendo que, atualmente, cada vez mais métodos analíticos sensíveis são necessários para quantificar pesticidas em água [120].

Alguns trabalhos da literatura descrevem a utilização de eletrodos constituídos por uma heterojunção de  $\text{TiO}_2$  – DDB e  $\text{TiO}_2$  – NDDDB na degradação de pesticidas via POAs fotoeletroquímicos. Nestes tipos de semicondutores, uma junção p-n estabelecida entre o DDB e o  $\text{TiO}_2$  pode responder em uma região onde os elétrons estão praticamente esgotados, formando um campo eletrostático ocasionado pelas cargas na região de depleção, onde será criado o que impulsiona os elétrons dos semicondutores tipo n para os semicondutores tipo p. Dessa maneira, os pares de elétrons - buracos excitados, isto é, reagentes óxido-redutores ativos, podem migrar para as superfícies fotocatalisantes, se não sofrerem recombinação. Os pares de elétrons – buracos na superfície dos fotocatalisador podem formar espécies que incluem  $\text{O}_2$ , água e íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) [121-124].

Por outro lado, estudos do comportamento somente dos eletrodos de DDB e NDDDB no processo de degradação de herbicidas, que é um dos objetivos dessa tese são pouco relatados [120,125]. Dentre os trabalhos encontrados pode-se destacar o estudo de Abdessalem et al., 2010 [126,127], os quais utilizaram POA para degradar uma mistura de três pesticidas, incluindo a bentazona, utilizando como anodo o eletrodo de DDB e o feltro de carbono, onde atingiram resultados de mais de 90% na remoção do carbono orgânico total. A degradação da bentazona via POA fotocatalítico também tem sido investigada na presença de suspensões aquosas de  $\text{TiO}_2$ , na ausência e na presença de radiação UV e luz solar [108,128,129], sendo que, nos estudos de Gkika et al., 2001 [129], a degradação resultou na formação de seis diferentes intermediários e na pesquisa de Berberidou et al., 2017 [108], vinte um intermediário foram identificados, incluindo dímeros, derivados de hidroxila e/ou de cetobentazona, e foram propostos os seguintes caminhos de transformação para esta degradação (Figura 2.4).

**Figura 2.4** - Esquema proposto por Berberidou et al, 2017 para as formações dos intermediários da bentazona na degradação fotocatalítica com TiO<sub>2</sub>/UV-A.

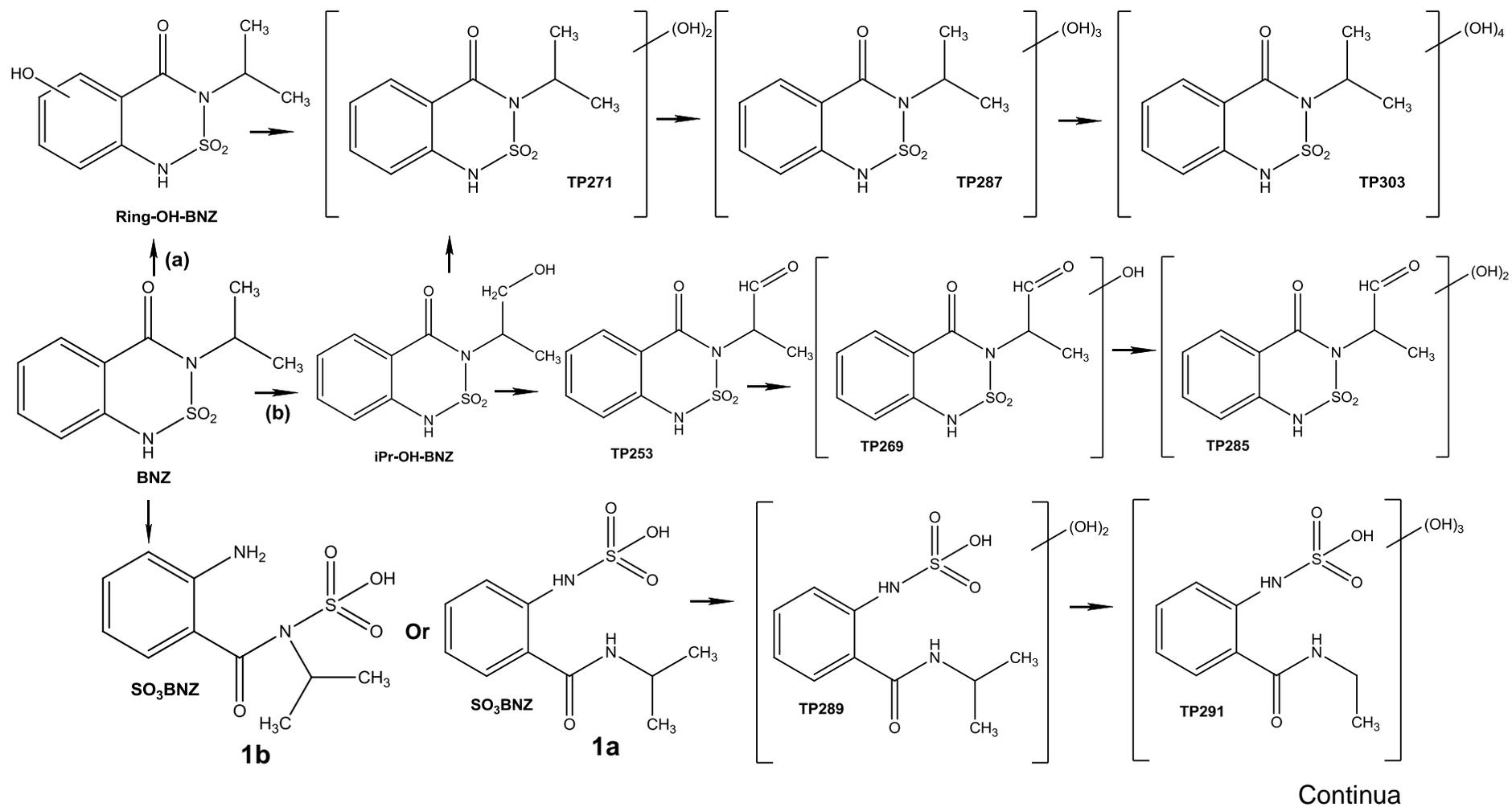
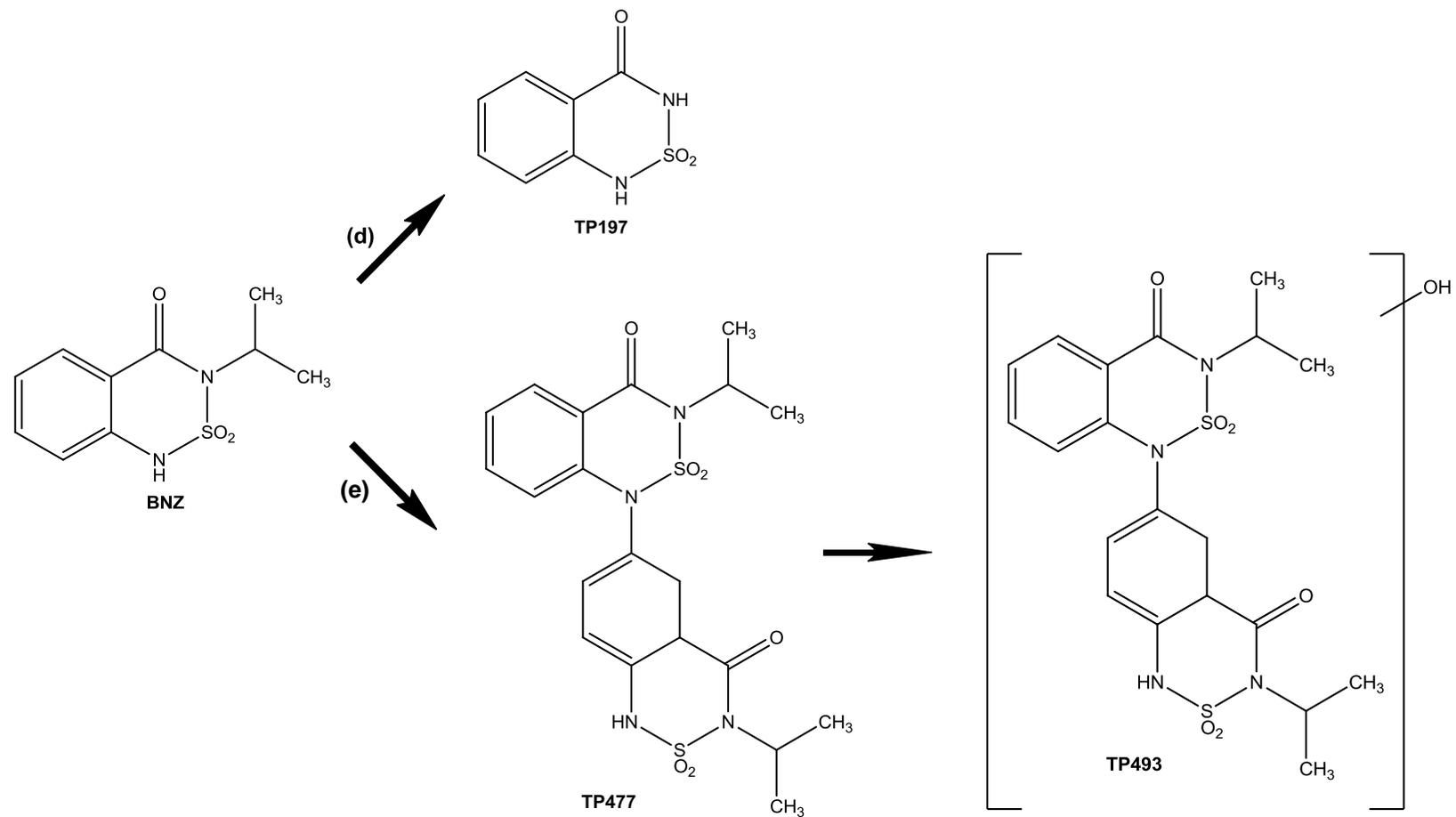


Figura 2.4 - Conclusão.



Fonte: [108].

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Preparo dos substratos de Ti

Para o crescimento dos filmes de DDB e NDDB em função da rugosidade do substrato, foram utilizadas nesta parte do trabalho, chapas de Ti comercialmente puro (Ti CP) adquiridas da empresa Tungstek Brasil e cortadas nas dimensões 1,0 x 1,0 x 0,11 cm<sup>3</sup>. As superfícies dos substratos de Ti foram preparadas com os seguintes métodos:

- Substrato de Ti Jateado por incisão mecânica com pérolas de vidro, cujo o objetivo foi aumentar a rugosidade do substrato;
- Substrato de Ti Não Jateado (estado natural);
- Substrato de Ti submetido a lixamento com lixa de gramatura 80;
- Substrato de Ti submetido a lixamento com lixa de gramatura 600;
- Substrato de Ti submetido a lixamento com lixa de gramatura 2000.

O processo de lixamento dos substratos de Ti, com exceção dos substratos Jateado e Não Jateado, foram realizados manualmente e por via úmida para evitar a formação de poeira e modificação da temperatura. O lixamento foi iniciado em lixas d'água de granulação menor, mudando de direção (90°) em cada mudança de lixa até desaparecerem os traços da lixa anterior.

As superfícies assim tratadas foram limpas com acetona em banho de ultrassom e preparadas para o crescimento por dois métodos diferentes de semeadura:

1. Semeadura por ancoragem mecânica - Semeadura com pó de diamante (0,25 µm) suspenso em hexano e submetido a banho de ultrassom por 1h;
2. Semeadura por atração eletrostática com diamante 4 nm – A superfície do substrato foi limpa em solução BOE (*Buffered Oxide Etchantes* – mistura de Fluoreto de Amônio e Ácido Fluorídrico) por 2s, sendo em seguida funcionalizada por imersão em polímero catiônico PDDA [*Poly(diallyldimethylammonium chloride)* – cloreto de poli(dialil dimetil amônio)] 10% v/v por 30 min, e por fim imersa em solução coloidal de diamante 4 nm em KCl 1,0 mmol.L<sup>-1</sup> por 10 min [130,131].

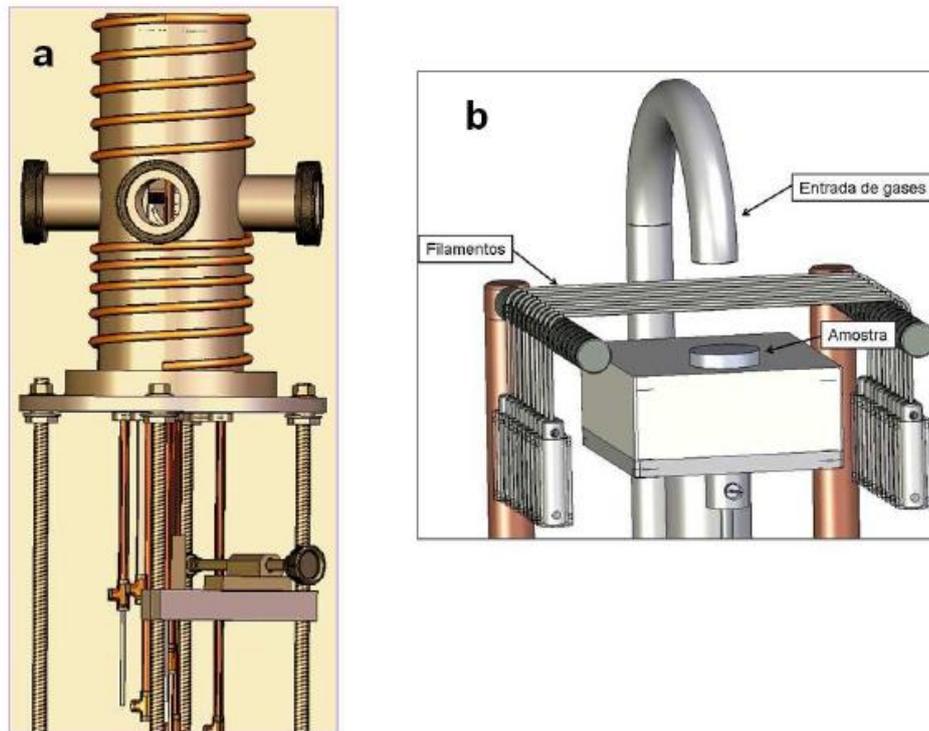
Os melhores resultados de aderência dos filmes DDB e NDDB sobre a superfície do substrato de Ti, foram utilizados para a obtenção dos eletrodos de diamante em substratos de Ti nas dimensões 2,5 x 2,5 x 0,11 cm<sup>3</sup>, para serem empregados, posteriormente, no estudo do comportamento desses eletrodos na degradação eletroquímica do herbicida bentazona.

### 3.2 Crescimento dos filmes de DDB e NDDB

Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica de HFCVD. A Figura 3.1 mostra o esquema do reator utilizado no crescimento dos filmes. Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa padrão constituída por 198 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) de H<sub>2</sub> e 2 sccm de CH<sub>4</sub> para o DDB e 184 sccm de H<sub>2</sub> e 16 sccm de CH<sub>4</sub> para o NDDB em um fluxo total dos gases de 200 sccm no reator. A temperatura e pressão no reator foram mantidas em 650°C e 30 Torr, respectivamente. A distância entre o filamento e o substrato foi de 5 mm, tendo sido utilizados 7 filamentos de W (Tungstênio) com 0,85 µm de diâmetro para os filmes DDB e 4 filamentos de W com 125 µm de diâmetro para os filmes NDDB. O tempo de deposição foi de 20h. O desligamento do reator foi realizado baixando-se lentamente a corrente na fonte a uma velocidade de, aproximadamente, 0,5 A a cada 10 min. Esse procedimento é necessário para evitar que ocorra a delaminação do filme de diamante.

Para a dopagem dos filmes, foi utilizada uma solução de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido em CH<sub>3</sub>OH (metanol) com 30.000 ppm de átomos de B em relação aos átomos de carbono do CH<sub>3</sub>OH. O B se volatiliza e mistura-se à fase gasosa, sendo co-depositado com o carbono oriundo do CH<sub>4</sub>, resultando em dopagens da ordem de 10<sup>21</sup> átomos de B.cm<sup>-3</sup> [132]. Esta solução de dopagem foi introduzida no reator através da passagem de gás H<sub>2</sub> de uma linha adicional a uma pressão de 750 Torr, por um borbulhador mantido a 30°C contendo óxido bórico (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dissolvido em CH<sub>3</sub>OH. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 30 sccm.

**Figura 3.1** – (a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, (b) com parte interna.



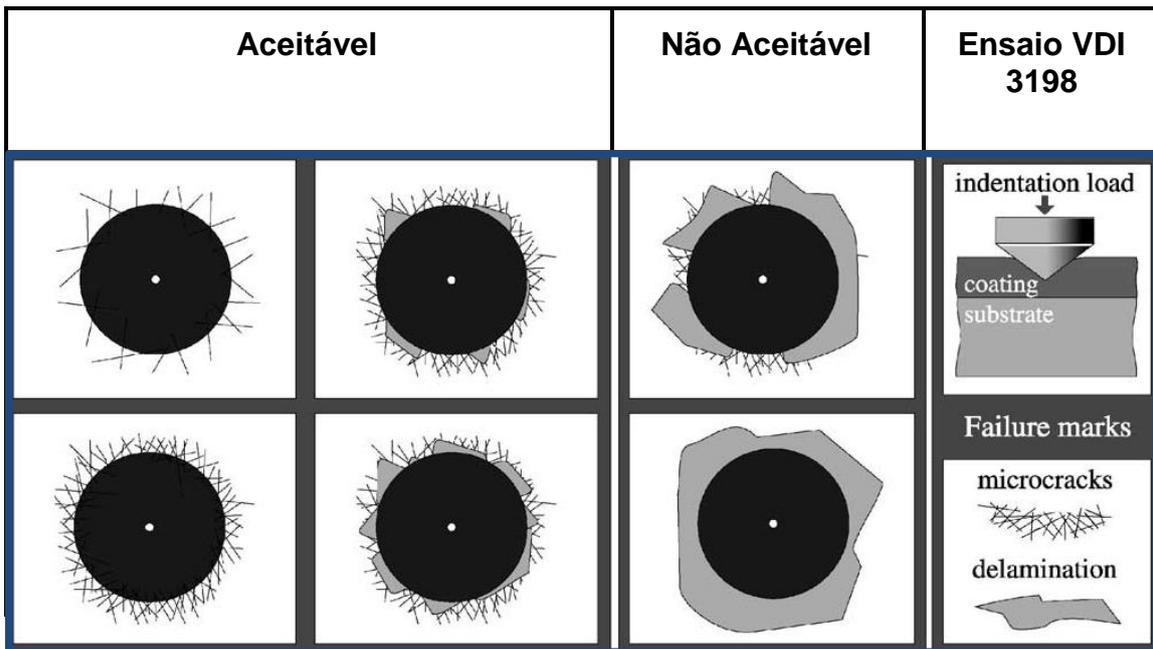
Fonte: [133].

### 3.3 Teste de dureza Rockwell C

Após o crescimento dos filmes de diamante, estes foram submetidos ao teste de dureza Rockwell C [134] para se determinar as melhores condições de aderência dos filmes ao substrato de Ti.

Conforme a Norma VDI 3198 [135], o ensaio de dureza Rockwell C pode ser utilizado para verificar com rapidez a deformação plástica e a adesão de revestimentos à superfície do substrato, sendo que a amostra pode ser avaliada por microscopia convencional. A Figura 3.2 mostra, segundo a norma VDI 3198 os resultados aceitáveis e não aceitáveis nos ensaios de dureza Rockwell C.

**Figura 3.2** - Princípio do ensaio de endentação VDI 3198.



Fonte: [135].

Neste experimento de dureza foi utilizado um endentador de cone diamante 120° colocado em um Durômetro Rokwell de bancada-mecânico-20-70 HRC/HR-15<sup>a</sup>, localizado na Divisão de Engenharia Mecânica (Departamento de Materiais e Processos) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). A carga inicial aplicada ou a pré-carga de 10 kgf foi aplicada e, em seguida dessa, uma segunda carga de 50 kgf foi aplicada, conforme a norma VDI 3198.

### 3.4 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes

#### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

A microscopia eletrônica de varredura como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. Os microscópios utilizados são sofisticados, mais simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e da interface [136]. A imagem é

obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV. As análises morfológicas foram feitas com o microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo da marca Tescan Mira 3, localizado no LAS/INPE.

### **3.4.2 Perfilometria óptica (PO)**

A Perfilometria Óptica, também conhecida como “perfilometria digital” ou “perfilometria sem contato” (*non-contact profilometry*), é baseada no princípio da interferometria, onde a luz refletida de um espelho de referência (feixe de referência) é combinada com a luz refletida da amostra (feixe de medição) para produzir franjas de interferência. A melhor franja de contraste ocorre no melhor foco. Esses sinais de intensidade de interferência vindos da superfície da amostra são captados por uma câmera quadro a quadro. Os dados de intensidade a partir de um determinado pixel desses quadros formam um interferograma para os pontos da superfície com resolução vertical de 3 nm. Essa varredura descreve a topografia da amostra tridimensionalmente e viabiliza a execução de perfis em posições paralelas que varrem uma determinada área da amostra.

Esta técnica é muito útil para análise de rugosidade, pois, mesmo tendo uma resolução vertical e horizontal menor que a Microscopia de Força Atômica, é mais simples, fornecendo dados de rugosidade de áreas maiores (milimétricas), o que confere maior representatividade dos dados coletados na amostra. As análises de PO foram feitas com Perfilômetro WYKO NT 1100, fabricado pela Veeco localizado no laboratório de Tribologia, pertencente ao LAS/INPE.

### **3.4.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

Para o diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, essa técnica tem-se constituído em um dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da técnica para a grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar desta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do

laser pode ser de até 5  $\mu\text{m}$ , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto a interface formada com o substrato. O equipamento utilizado foi um Micro-Raman da Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de Argônio e comprimento de onda  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ , localizado no LAS/INPE.

Os espectros estendidos foram obtidos numa faixa de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , onde foi possível obter informações sobre o diamante, carbono amorfo e nível de dopagem dos filmes.

#### **3.4.4 Difratomia de raios X (DRX)**

Difração por raios X é uma técnica analítica eficiente que tem sido amplamente usada para identificar e caracterizar materiais cristalinos. O extenso uso desta técnica é devido a simplicidade do método, por ser não destrutiva, dispensar métodos complexos de preparação das amostras e pela possibilidade da análise de materiais constituídos de uma mistura de fases. Feixes de raios X monocromáticos são usados para determinar os espaçamentos interplanares dos filmes em análise. Quando as condições de Bragg (Equação 3.1) para interferência construtiva são obtidas, um máximo de intensidade é produzido. Nos espectros obtidos pela técnica de DRX, as posições, intensidades e larguras dos picos fornecem informações importantes sobre a estrutura do material a ser analisado. O esquema de um espectrômetro de difração por raios X é representado na Figura 3.3.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Onde:

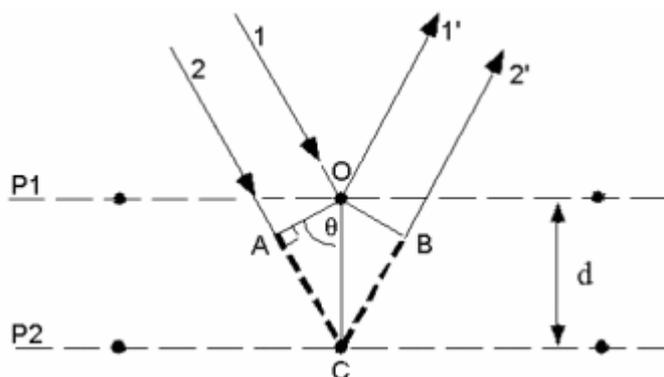
n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-x incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

**Figura 3.3** - Condição para a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma mesma distância  $d$ .



Fonte: [137].

Sobre outra perspectiva, mudanças na posição dos picos podem representar tanto a variação na composição como da tensão interna das superfícies. Devido a que os difratogramas dos filmes finos depositados num substrato podem algumas vezes serem encobertos pela contribuição do substrato, uma variante da técnica de DRX.

Os difratogramas deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, modelo Xpert Pro, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , localizado no LAS/INPE. Os espectros foram coletados com um passo de  $0,02^\circ$  e 2,0 de integração. Os valores de  $2\theta$  utilizados na varredura variaram de  $25^\circ$  a  $100^\circ$ . A análise dos espectros obtidos foi feita tomando-se como referências, a literatura e os padrões coletados na base de dados de difração do pó JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Esta técnica foi importante para analisar estruturalmente os substratos de Ti, caracterizar a estrutura do filme de diamante e estudar a composição da camada intermediária, bem como a sua evolução durante o processo de deposição de diamante em diferentes métodos de preparação de superfície do substrato de Ti e de dois diferentes processos de semeadura.

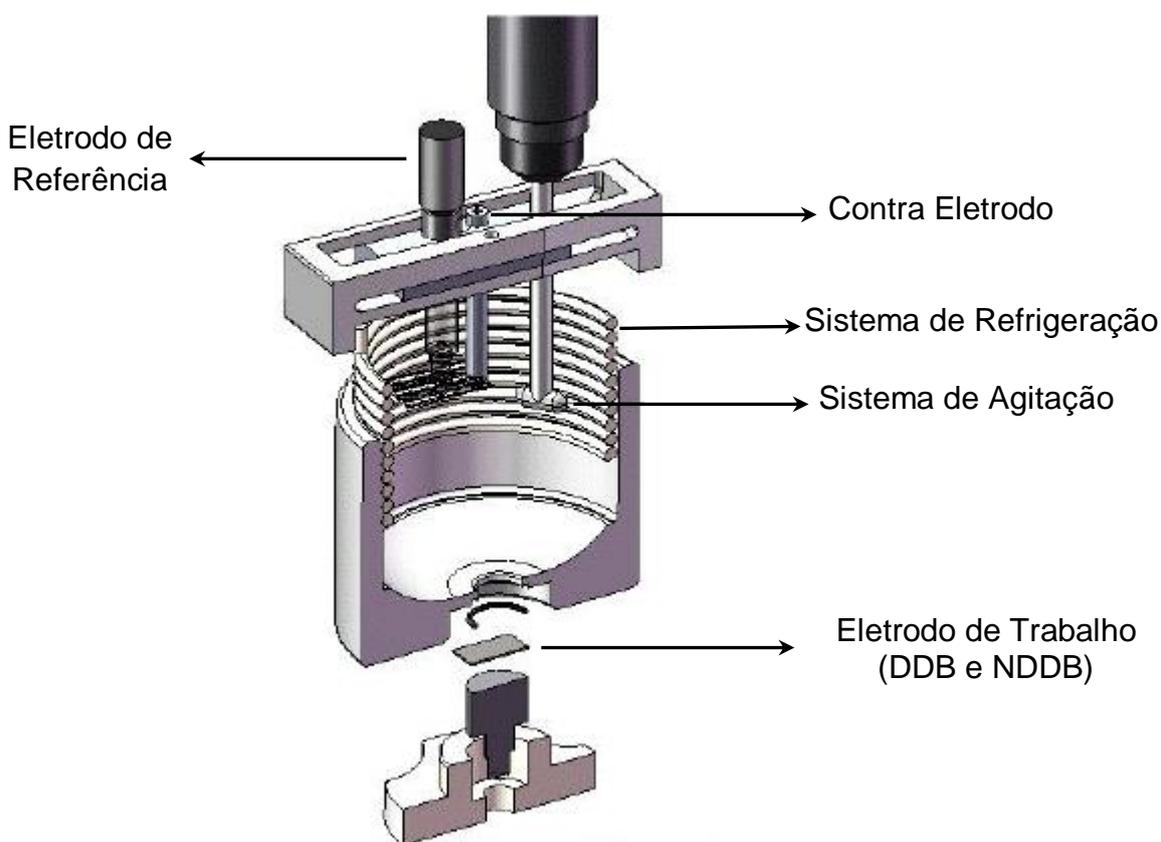
### 3.5 Técnicas Eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302,

conectado a um microcomputador para aquisição de dados operados pelo software Nova 10.1. Esse equipamento encontra-se localizado no LAS/INPE.

Nestes experimentos foram utilizadas em duas células eletroquímicas com formato cilíndrico de polipropileno com diâmetro interno de 10 cm e altura interna de 7,0 cm, que foi adaptada de uma célula eletroquímica utilizada para o estudo de eletrodos de difusão gasosa [138], de capacidade volumétrica de 400 mL. A Figura 3.4 apresenta a forma esquemática, da célula eletroquímica utilizada nos tratamentos eletroquímicos.

**Figura 3.4 – Célula Eletroquímica.**



Fonte: [138].

As células possuem um sistema de refrigeração Marconi MA-184, sendo possível controlar a temperatura durante os experimentos. Os filmes DDB e NDDB foram utilizados como eletrodo, sendo a exposição da área geométrica do eletrodo de  $0,39 \text{ cm}^2$  nos estudos de caracterização eletroquímica e de  $4,15 \text{ cm}^2$  nos estudos

de degradação eletroquímica da bentazona. A área geométrica maior do eletrodo nos experimentos de degradação resultará na obtenção de dados mais precisos durante a degradação, uma vez que a área eletroquímica do eletrodo será maior, permitindo um volume maior do eletrólito a ser estudado. Como contra eletrodo foi utilizado uma rede de platina e um eletrodo de Ag/AgCl (Metrohm) como eletrodo de referência. Um sistema de agitação da solução Fisatom Modelo 710 foi utilizado durante os procedimentos de degradação eletroquímica, garantindo homogeneidade durante todo o tempo das degradações da bentazona. De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, é no eletrodo de trabalho que ocorrem os processos em estudo, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência, onde se aplica o potencial do eletrodo de trabalho.

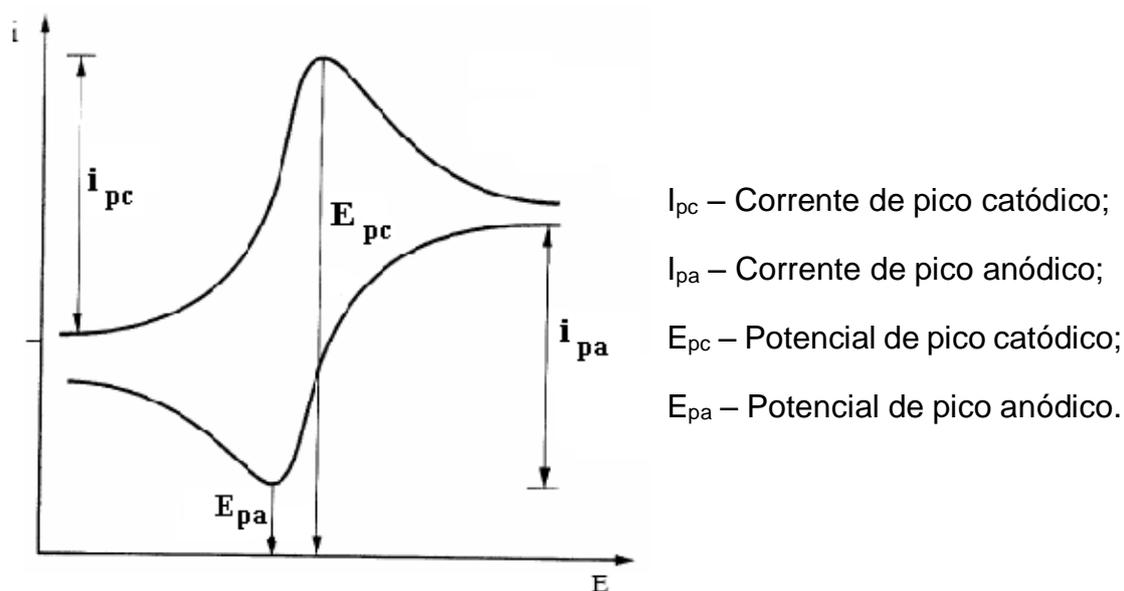
### **3.5.1 Voltametria Cíclica (VC)**

Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como, por exemplo, uma diferença de potencial entre eletrodos de uma cela eletroquímica. Essas medidas, denominadas de sinais eletroanalíticos podem, então, ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie [139,140].

Dentre os métodos eletroanalíticos, a voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos [139,140]. Um experimento voltamétrico, inicia-se com a varredura do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à

concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos de mecanismo de reações eletroquímicas. Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos ainda podem ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos. A Figura 3.5 mostra as informações que podem ser obtidas de um voltamograma cíclico.

**Figura 3.5 – Voltamograma Cíclica.**



Fonte: [141].

O voltamograma cíclico é caracterizado por vários parâmetros importantes. Quatro desses observáveis diretamente, as duas correntes de pico e dois potenciais de pico, fornecem a base para o diagnóstico desenvolvido por Nicholson e Shain, 1964, [142] para analisar a resposta voltamétrica cíclica, sendo que a corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevcik (Equação 3.2):

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{2/3} \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad (3.2)$$

Onde:

n - é o número de elétrons;

A - a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

C - a concentração ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

D - o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ );

v – a velocidade de varredura ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Conseqüentemente, a corrente é diretamente proporcional a concentração e aumenta com a raiz quadrada da taxa de varredura. Tal dependência da taxa de varredura é indicativa da reação dos eletrodos controlada por transporte de massa.

O estudo de janela de potencial foi realizado na configuração da célula eletroquímica descrita no item 3.5 desta tese, utilizando-se um eletrólito suporte de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O estudo com relação à reversibilidade do sistema foi realizada em meio de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

### 3.5.2 Degradação do Herbicida Bentazona

Para o processo de degradação eletroquímica, o composto orgânico bentazona foi purificado a partir do herbicida comercial Basagran® 600 Herbicida [Composição: 3-isopropyl-1 H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide (Bentazona) -  $600 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $60,0\% \text{ m}\cdot\text{v}^{-1}$ ) e outros ingredientes -  $630 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $63,0\% \text{ m}\cdot\text{v}^{-1}$ )], obtido de uma das fazendas da região de Pindamonhangaba. A metodologia de purificação foi adaptada do método descrito por Garrido et al. [143]. Para o processo de purificação, utilizou-se 25 mL do produto comercial. O sal dissódico da bentazona presente na alíquota foi precipitado na sua fórmula ácida pela adição lenta de 1,6 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Ácido Acético P.A.). O precipitado obtido foi filtrado à vácuo utilizando-se um funil de vidro sinterizado, lavado com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  diluído 1:10 e seco em estufa a  $40^\circ \text{C}$  por três dias. Para verificação de sua pureza o composto purificado foi comparado com o padrão analítico Bentazona PESTANAL®, adquirido da Sigma – Aldrich.

A eficiência do processo oxidativo na degradação da bentazona foi avaliada utilizando-se as técnicas de Espectrometria no UV/Visível, Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os experimentos de degradação eletroquímica da bentazona utilizando os eletrodos de DDB e NDDDB foram realizados em célula (volume de 400 mL e área geométrica para o eletrodo de 4,15 cm<sup>2</sup>) de três eletrodos como mostrado no item 3.5 dessa tese de doutorado. Foram utilizados os valores de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente para os dois tipos de eletrodos e uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 mmol.L<sup>-1</sup>, contendo 0,02% de Triton X-100 (surfactante) e 50 ppm de bentazona purificado. Em todos os ensaios realizados o tempo total da eletrólise foi de 5 horas, sendo que foram retiradas alíquotas de 5,5 mL nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min.

### **3.6 Espectrofotometria de absorção no UV-Visível**

A espectrofotometria compreende um grupo de métodos analíticos baseados nas propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética em uma determinada região do espectro eletromagnético. Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. Além disso, constitui-se em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações.

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos está relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula. Nos inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições *d-d* depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados [144].

Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas

alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível [144].

A eficiência do processo oxidativo na degradação do herbicida bentazona foi avaliada utilizando-se um espectrofotômetro da Varian Cary 50 Scan na faixa de 190 a 400 nm e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm para a leitura das amostras. Essa técnica permitiu a determinação dos espectros de absorção da bentazona, sendo que através da mesma foi possível obter informações do decaimento da concentração do herbicida em função do tempo de cada degradação. Esse equipamento encontra-se disponível no LAS/INPE.

### **3.7 Carbono Orgânico Total - COT**

O carbono orgânico na água e nas águas residuais é composto por uma variedade de compostos orgânicos, onde pode apresentar vários estados de oxidação. Alguns destes compostos de carbono podem ser mais oxidados através de processos biológicos ou químicos. A medida do COT é de vital importância para acompanhar o tratamento de água e o tratamento de resíduos. Métodos COT podem utilizar alta temperatura, catalisadores e oxigênio, ou temperaturas mais baixas (100°C) com irradiação ultravioleta, oxidantes químicos ou combinações desses oxidantes para converter carbono orgânico em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O CO<sub>2</sub> pode ser purgado da amostra, seco e transferido como gás e transportador para um analisador infravermelho não dispersivo ou um titulador colorimétrico. Neste estudo, as medidas de COT foram realizadas no Analisador de Carbono Total TOC-VCPN Shimadzu, localizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do INPE.

O Analisador de Carbono Total TOC-VCPN, promove a oxidação do carbono presente na amostra aquosa, convertendo-o em CO<sub>2</sub> através de combustão, pela adição de oxidante apropriado, por oxidação via ultravioleta ou outra forma de radiação. O CO<sub>2</sub> produzido pode ser quantificado diretamente, através de um sensor infravermelho não dispersivo (*nondispersive infrared sensor* – NDIR)

[145]. A quantidade de CO<sub>2</sub> na amostra é diretamente proporcional à concentração de carbono contido na amostra.

### **3.8 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE**

A cromatografia fundamenta-se na migração diferencial dos componentes de uma mistura, o que ocorre devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, sendo uma fase fixa que tem uma grande área superficial chamada fase estacionária, e a outra um fluido que se move através da fase estacionária sendo chamada de fase móvel. A CLAE é um tipo de cromatografia líquida que emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade [146-148].

Métodos baseados na CLAE são adequados para uma variedade de compostos orgânicos que apresentam polaridade mais alta e volatilidade mais baixa ou ainda elevada instabilidade térmica. As forças físicas e químicas que atuam entre os solutos e as duas fases são responsáveis pela retenção dos solutos sobre a coluna cromatográfica. A diferença na magnitude dessas forças é o que determina a resolução do método e, portanto, a separação dos solutos individuais.

A partir dos resultados da CLAE, foi possível monitorar a redução na concentração da bentazona e o aparecimento de alguns intermediários da degradação durante os processos eletroquímicos, bem como verificar que durante a degradação ocorre o aparecimento de pontos isobésticos indicando que duas ou mais espécies são isômeros possuindo a forma básica e ácida iguais. As análises de CLAE foram realizadas no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência HPLC (*High performance liquid chromatography*) Flexar, da Perkin Elmer, que consiste em detector UV/Vis e fluorescente. Foi utilizada uma coluna C18 como fase estacionária, fase móvel constituída de 60% Metanol (C H<sub>3</sub>OH) + 39% H<sub>2</sub>O deionizada + 1% CH<sub>3</sub>COOH, fluxo de eluição de 0,7 mL.min<sup>-1</sup> e comprimento de onda (λ) de 230 nm. A aquisição dos dados do HPLC

Flexar foi realizada através do *software* Chromera, que é também responsável pela configuração e controle de todos os instrumentos do equipamento [149]. Esse equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do INPE.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste Capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes de DDB e NDDB associados ao estudo de adesão dos mesmos em substratos de Ti nas dimensões 1,0 x 1,0 x 0,11 cm<sup>3</sup>. Serão apresentados e discutidos os filmes de diamante nos dois tipos de crescimento descritos anteriormente em cinco tipos de rugosidades de Ti, onde ainda foram submetidas em dois processos distintos de pré-tratamento considerando dois tipos de sementeira com pó de diamante, conforme descrito no item 3.1 desta tese. Esses resultados foram determinantes para a escolha dos parâmetros experimentais para produção de filmes DDB e NDDB, em maiores áreas, visando a aplicação dos mesmos em POAE.

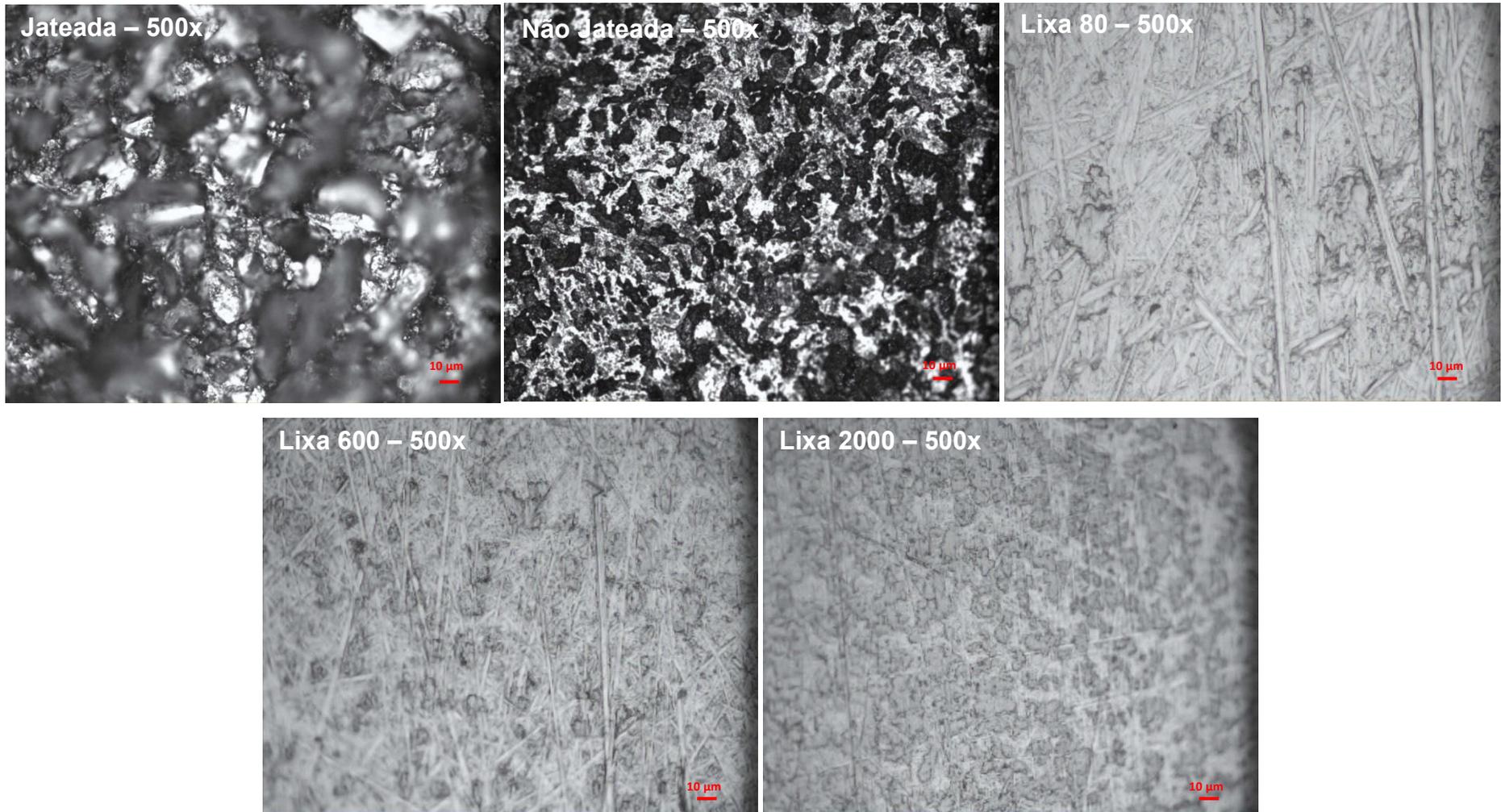
### **4.1 Estudo da influência da rugosidade da superfície do substrato de Titânio na adesão de filmes de DDB e NDDB.**

#### **4.1.1 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante DDB e NDDB**

Os substratos de Ti após os respectivos preparos de superfície são apresentados na Figura 4.1 pelas imagens de microscopia ótica realizada em um microscópio Olympus BX51M.

O processo de lixamento dos substratos de Ti, com exceção dos substratos Jateado e Não Jateado, foram realizados manualmente e por via úmida para evitar a formação de poeira e modificação da temperatura. O lixamento foi iniciado em lixas d'água de granulação menor, mudando de direção (90°) em cada mudança de lixa até desaparecerem os traços da lixa anterior.

**Figura 4.1** – Imagens das superfícies dos substratos de Ti após a limpeza com acetona e antes do processo de semeadura feitas por microscopia ótica durante os métodos de preparação das superfícies.



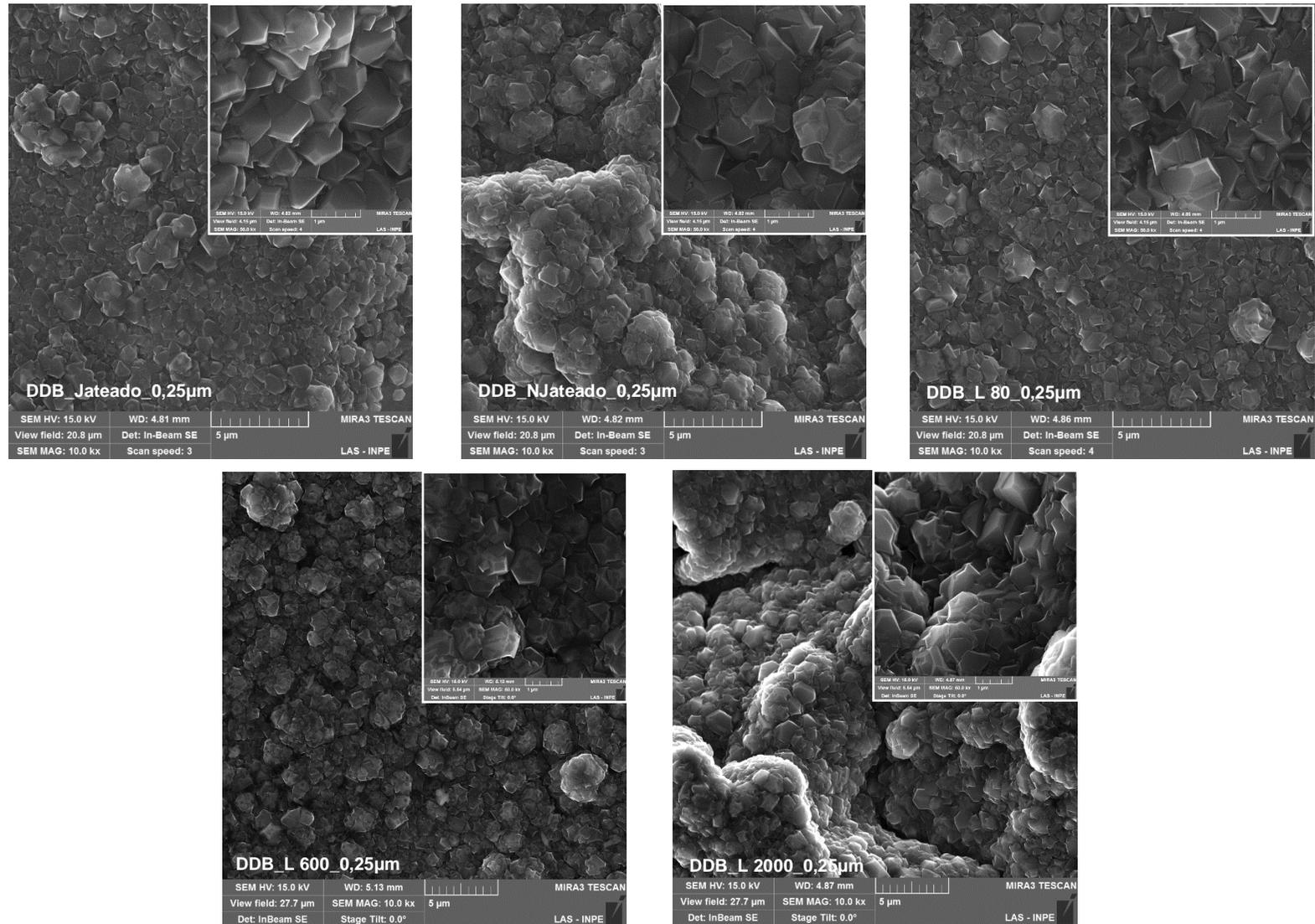
Primeiramente, é importante considerar que a amostra não jateada representa a superfície de Ti conforme recebida, sem nenhum tipo de tratamento superficial. Pode-se observar pela imagem que a mesma já apresenta uma rugosidade superficial onde se podem observar planos mais profundos em coloração mais escura. Por outro lado, para a amostra jateada, essa rugosidade apresenta um aumento significativo, onde nesta magnificação já se observa diferentes profundidades de foco considerando a superfície de topo comparada com a profundidade de planos mais profundos. Para as amostras lixadas com diferentes gramaturas, a morfologia certamente foi alterada, passando para uma rugosidade mais uniforme, o qual diminui com o aumento da gramatura da lixa, conforme esperado.

Para o crescimento dos filmes de DDB e NDDB, esses substratos foram preparados conforme o descrito no item 3.2.1 desta tese. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as imagens MEV-EC dos filmes de DDB crescidos com sementeira de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano e aqueles crescidos após tratamento do Ti com diamante 4 nm em KCl, respectivamente. Para os nanodiamantes, NDDB, a Figura 4.4 mostra as imagens dos filmes crescidos com sementeira de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano, enquanto as imagens da Figura 4.5 representam aqueles crescidos após tratamento do Ti com diamante 4 nm em KCl. Todos os filmes foram crescidos com o tempo de 20h. Para melhor visualização nos filmes DDB a magnificação das imagens *insets* são de 50000x (com barra de 1  $\mu\text{m}$ ), enquanto para os de NDDB as mesmas são de 100000x (com barra de 500 nm). As imagens MEV-EC mostram que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras. Esta observação é muito importante, pois o crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre o coeficiente de dilatação térmica destes dois materiais, stress térmico provocado pelo resfriamento após a deposição do filme [69] e outros ainda relacionados com a formação de fases intermediárias de Carbeto de Ti, que podem possuir diferentes fórmulas  $\text{TiC}_x$  estequiométricas e não estequiométricas. Além de ser atribuído a camada intermediária de TiC a melhoria no processo de densidade nucleação e da adesão interfacial [73].

O aspecto morfológico dominante dos filmes DDB é que estes são formados por grãos microcristalinos facetados e aleatoriamente orientados, devido a diferença da velocidade de crescimento nos diferentes planos cristalinos. A orientação preferencial se dá no plano (111), que pode ser determinada por difração de raios X. Nas Figuras 4.2 e 4.3 é possível verificar que o tamanho dos grãos crescidos com sementeira 0,25 µm em hexano, mostraram-se no geral, maiores do que os grãos crescidos por sementeira por atração eletrostática com diamante 4 nm em KCl. Essa tendência pode ter ocorrido devido ao tamanho da partícula de diamante utilizada nas diferentes sementeiras. Também é possível observar que, o aumento da gramatura das lixas utilizadas no preparo da superfície do Ti não influenciou na morfologia dos grãos microcristalinos.

Conforme mostram as imagens MEV-EC das Figuras 4.4 e 4.5, o aspecto morfológico dominante dos filmes NDDB é mantido em todas as amostras com aglomerados de grãos distribuídos em toda a superfície, apresentando a estrutura *ballas-like* típica de crescimento de diamante nanocristalino [150], porém em ambos os tipos de sementeira as *ballas-like* mostraram-se facetadas. Nos filmes crescidos com sementeira por atração eletrostática com diamante 4 nm em KCl, os filmes são aparentemente mais uniformes. Isso se deve provavelmente a maior densidade de nucleação proporcionada pela sementeira 4 nm que preenche todos as covas.

Figura 4.2 - Imagens MEV-EC dos filmes de DDB crescidos com sementeira de diamante 0,25 µm em hexano.



**Figura 4.3 - Imagens MEV-EC dos filmes de DDB crescidos com semente de diamante 4 nm em KCl.**

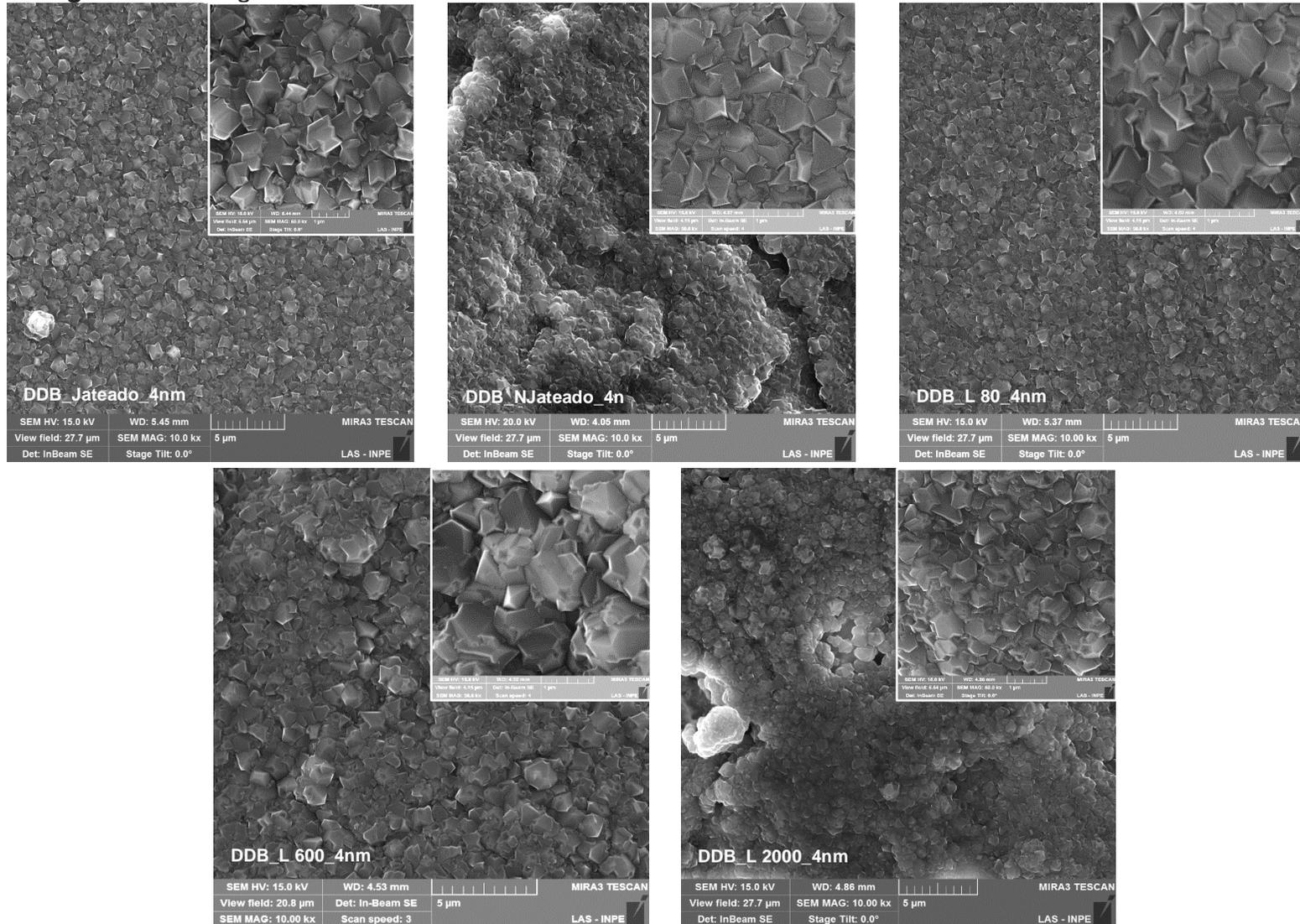
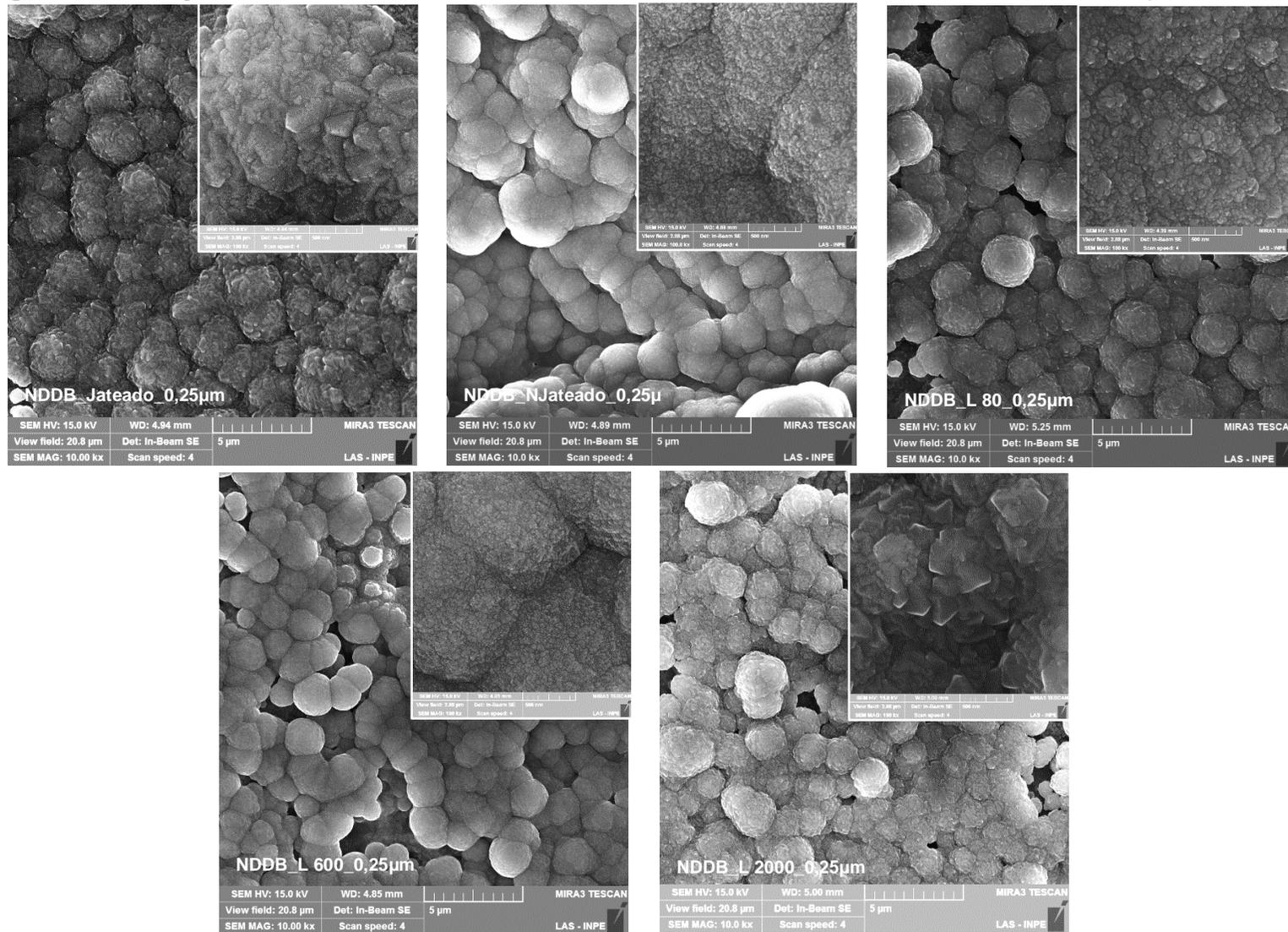
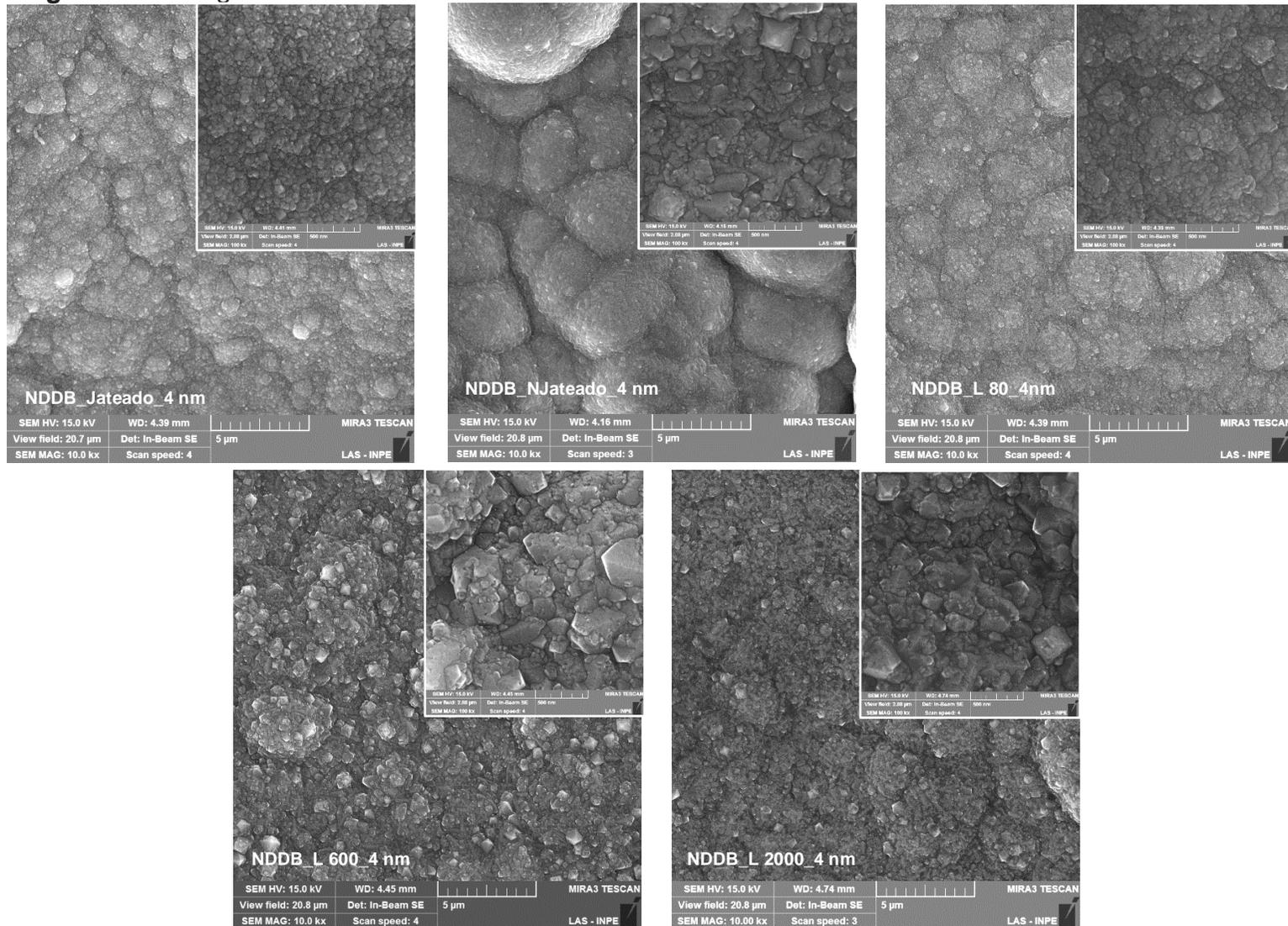


Figura 4.4 - Imagens MEV-EC dos filmes de NDDB crescidos com sementeira de diamante 0,25 µm em hexano.



**Figura 4.5 - Imagens MEV-EC dos filmes de NDDB crescidos com sementeira de diamante 4 nm em KCl**



A Perfilometria Óptica foi utilizada para verificar a topografia e a rugosidade dos filmes estudados. As análises foram realizadas em 3 pontos diferentes de cada filme. As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram as rugosidades médias ( $R_a$ ) obtidas para todas as superfícies com os diferentes métodos de preparação antes e após o crescimento dos filmes de diamante DDB e NDDB. Esta é uma técnica de não contato que permite analisar a rugosidade de superfícies e degraus com até 2 mm de altura. O diferencial dessa metodologia em relação à Perfilometria de contato é a maior precisão na leitura de uma área mais representativa e não apenas de um ponto. Ressalta-se, no entanto, que após o crescimento dos filmes de diamante DDB e NDDB, quando comparadas as rugosidades de cada tipo de método de preparação e semeadura, que as rugosidades médias obtidas resultaram em valores próximos. Esses resultados mostram que o filme, independentemente do tamanho de grão, seguiu a morfologia do substrato, ou seja, o aumento na gramatura da lixa utilizada no preparo da superfície resultou em menor rugosidade do filme.

**Tabela 4.1 - Rugosidade Média dos filmes DDB.**

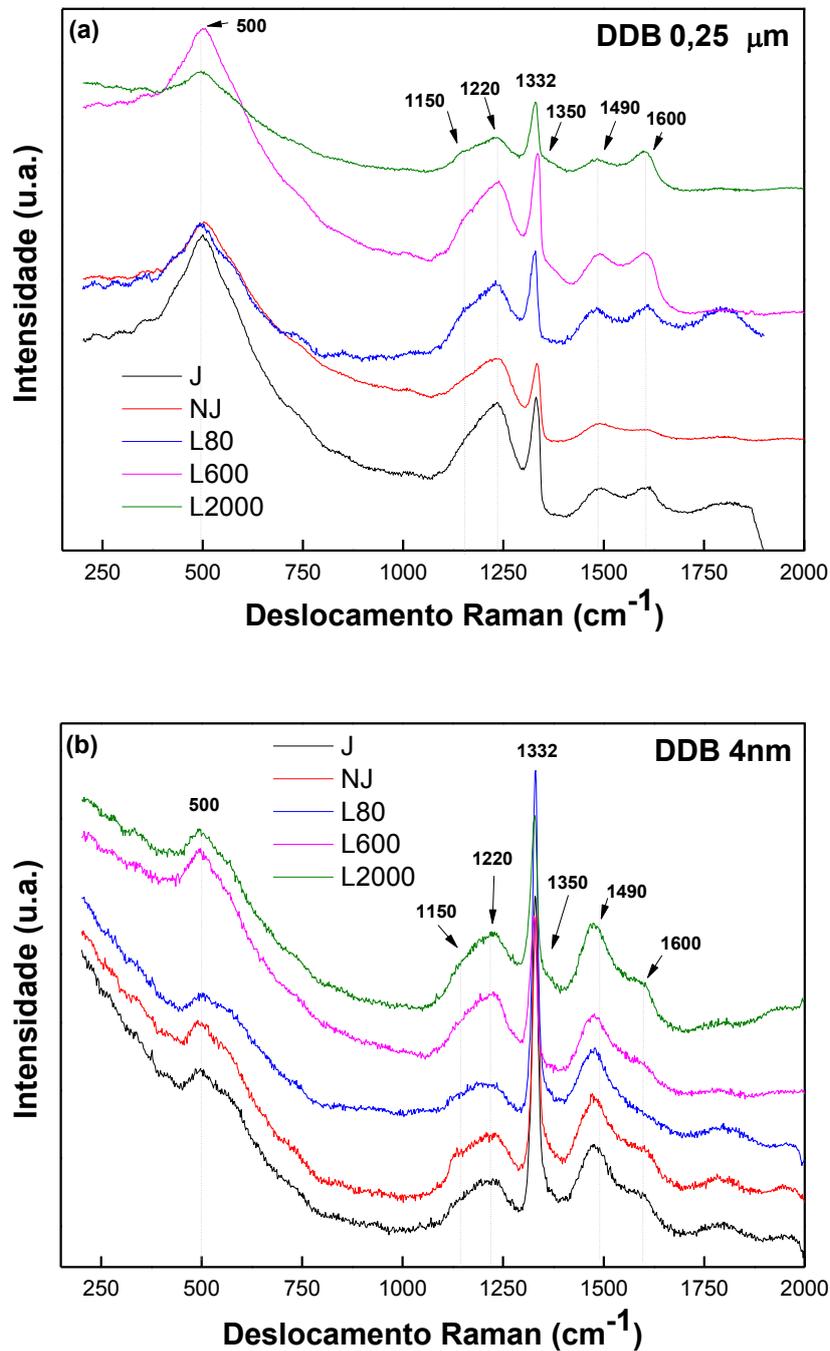
<b>Substrato Ti</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>DDB – Semeadura com diamante 0,25 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>DDB – Semeadura com diamante 4 nm</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Jateado	3,70 $\pm$ 0,21	Jateado	3,68 $\pm$ 0,10	Jateado	3,09 $\pm$ 0,44
Não Jateado	1,38 $\pm$ 0,15	Não Jateado	1,55 $\pm$ 0,28	Não Jateado	1,42 $\pm$ 0,38
Lixa 80	0,51 $\pm$ 0,025	Lixa 80	0,75 $\pm$ 0,033	Lixa 80	0,68 $\pm$ 0,022
Lixa 600	0,43 $\pm$ 0,055	Lixa 600	0,56 $\pm$ 0,059	Lixa 600	0,50 $\pm$ 0,026
Lixa 2000	0,085 $\pm$ 0,0024	Lixa 2000	0,45 $\pm$ 0,028	Lixa 2000	0,43 $\pm$ 0,058

**Tabela 4.2 - Rugosidade Média dos filmes NDDB.**

<b>Substrato Ti</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>NDDB – Semeadura com diamante 0,25 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>NDDB –Semeadura com diamante 4 nm</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Jateado	3,70 $\pm$ 0,21	Jateado	3,68 $\pm$ 0,39	Jateado	3,48 $\pm$ 0,25
Não Jateado	1,38 $\pm$ 0,15	Não Jateado	1,55 $\pm$ 0,28	Não Jateado	1,56 $\pm$ 0,29
Lixa 80	0,51 $\pm$ 0,025	Lixa 80	0,75 $\pm$ 0,019	Lixa 80	0,57 $\pm$ 0,026
Lixa 600	0,43 $\pm$ 0,055	Lixa 600	0,56 $\pm$ 0,021	Lixa 600	0,51 $\pm$ 0,031
Lixa 2000	0,085 $\pm$ 0,0024	Lixa 2000	0,50 $\pm$ 0,025	Lixa 2000	0,41 $\pm$ 0,050

As Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b) mostram os espectros Raman dos filmes DDB com as diferentes sementeiras crescidos por tempo de 20h. Os espectros de espalhamento Raman dos filmes DDB com as diferentes sementeiras, mostraram a presença do pico característica do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Foi observado também o surgimento de bandas em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , associado a desordem (banda D) e em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  que estão associadas a carbono  $sp^2$  e se relacionam a grafite ou carbono amorfo (banda G). A banda em torno de  $1220\text{ cm}^{-1}$  é devido a incorporação de B no filme diamante [151], que causa distorção da rede. Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , esta banda pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de B, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante e indicam que os filmes apresentam alta dopagem [152]. A banda em torno de  $1490\text{ cm}^{-1}$  foi observada em todos os filmes independentemente do tipo de sementeira utilizada, assim como seu par correspondente em torno de  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que esta convoluída com a banda  $1220\text{ cm}^{-1}$ . A origem dessas bandas tem sido atribuída a presença de oligômeros de transpoliacetileno (C-C de carbono  $sp^2$ ) presentes nos contornos de grão [153-155]. Esses oligômeros possuem uma mistura de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$  [155]. Essas bandas, embora comum em filmes de nanodiamante, também podem ser observadas nos filmes microcristalinos crescidos sobre Ti, devido a temperatura de crescimento ser inferior a  $800^\circ\text{C}$  e propiciar uma grande quantidade de  $sp^2$  no contorno de grão assim como a nucleação de pequenos cristalitos de diamante.

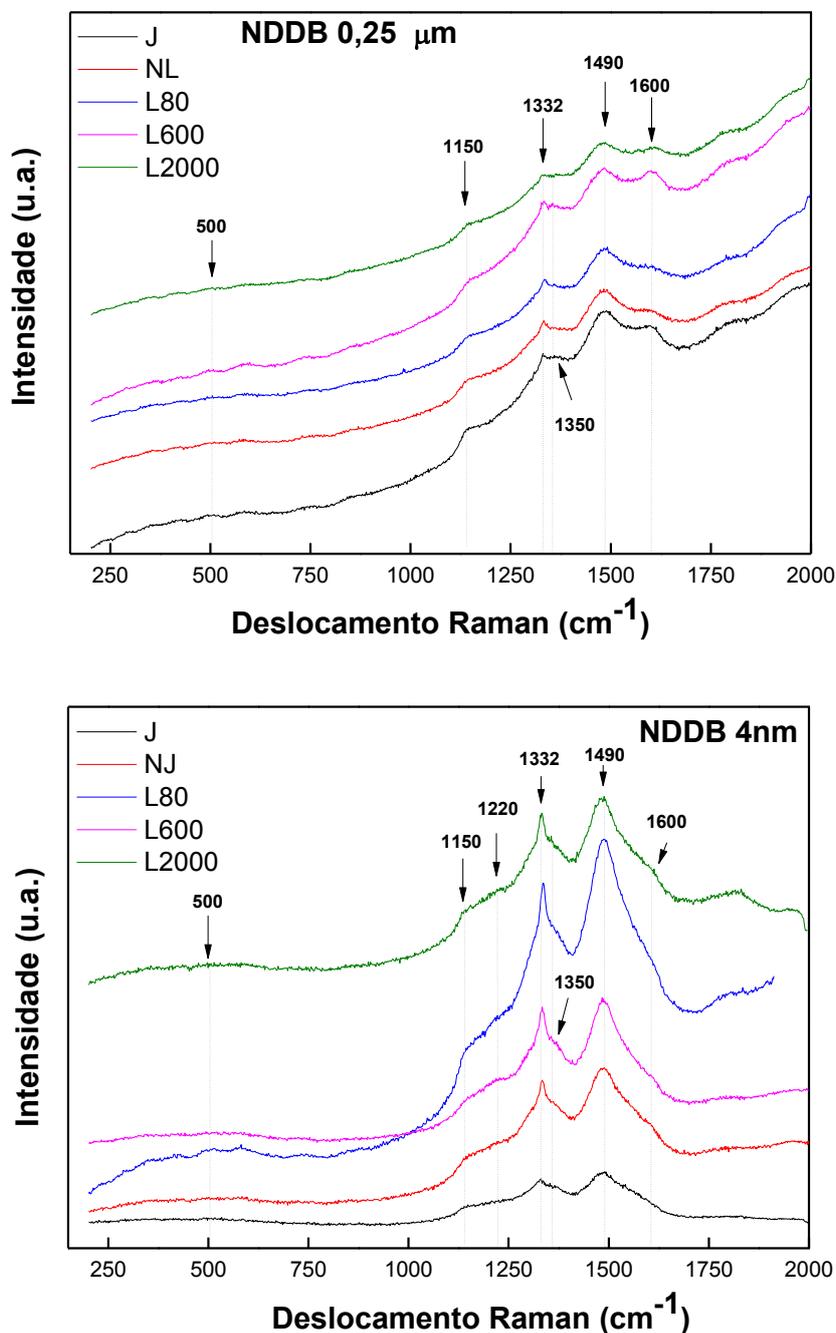
**Figura 4.6** – Espectros Raman dos filmes de DDB: (a) Semeadura com diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano, (b) Semeadura com diamante 4 nm em KCl crescidos por 20h.



As Figuras 4.7 (a) e 4.7 (b) mostram os espectros Raman dos filmes NDDB com as diferentes semeaduras crescidos pelo tempo de 20h. Nestes espectros foram observados que o pico característico do diamante ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) encontra-se sobreposto pela banda D em  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas em torno de 1150 e 1490

$\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão, também aparecem em todos os filmes NDDB com as diferentes sementeiras, o que tem sido discutido na literatura para filmes de diamante nanocristalinos [153,155]. Em ambos os filmes se observa um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo  $\text{sp}^2$ , pela presença evidente das bandas D e G, que são características desses filmes quando utilizada a espectroscopia Raman com incidência de luz visível (514 nm).

**Figura 4.7** – Espectros Raman dos filmes de NDDB: (a) Semeadura com diamante 0,25  $\mu\text{m}$ , (b) Semeadura com diamante 4 nm crescidos por 20h.



Conforme mencionado, o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é sempre um desafio quanto a aderência dos mesmos, que está relacionado não somente a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica entre o Ti e o diamante [157], bem como com a formação de fases intermediárias como hidreto e carbeto de Ti [158-160]. Neste contexto, a análise dos filmes por DRX torna-se uma ferramenta muito importante. Os difratogramas dos filmes DDB e NDDB para ambos os tipos de semeadura estão apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

Os picos em  $2\theta$  igual a  $44^\circ$  e  $75,5^\circ$  correspondentes as difrações dos planos (111) e (220) do diamante é confirmada em todos os filmes, independentemente dos diferentes tipos de preparo de superfície de Ti, diferentes tipos de semeadura e diferentes morfologias cristalinas, DDB ou NDDB. Cabe ressaltar, que o plano (311) não foi observado em todos os filmes. A variação da intensidade entre esses planos pode estar relacionada a morfologia superficial do filme e com as condições utilizadas nos crescimentos dos mesmos. Os DRX também mostram as fases de Ti relacionadas com os planos (100), (002), (101) (110) e (103); TiH (114) e TiH<sub>2</sub> (200) nos filmes DDB crescidos com semeadura de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano, DDB com semadura 4 nm em KCl e nos filmes de NDDB crescidos com semeadura 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano em todas os diferentes tipos de preparo da superfície de Ti. Somente os filmes de NDDB crescidos nas diferentes condições, porém com semeadura de diamante 4 nm em KCl, apresentaram a formação da fase TiC (111), (200) e (220). Esta fase TiC é oriunda da difusão do carbono presente na atmosfera reacional para a matriz de Ti. Muitos estudos relataram que o grau de nucleação de diamante e adesão de filmes de diamante em substrato de titânio usando o método HFCVD está relacionado à formação de carboneto de titânio. Antes da deposição de diamante, um intermediário de carboneto de titânio é formado primeiro. Esta camada TiC desempenha papéis importantes e complexos no processo de nucleação e crescimento do diamante [161-163]. Jofferau et al., 1988 [164] relatou que a nucleação de diamante requer uma concentração crítica de carbono na superfície e a camada de TiC é necessária para impedir que o carbono se difunda profundamente no substrato. Por outro lado, existe uma competição entre a nucleação, o crescimento de cristais de diamante e a

formação de TiC [165]. A morfologia e a espessura da camada TiC são influenciadas pelas condições de crescimento dos filmes de diamante. A camada TiC pode ser tão espessa quanto 150  $\mu\text{m}$  [166] ou muito fina para ser detectada [167], como o ocorrido no crescimento dos filmes de DDB com os diferentes tipos de sementeira e para os filmes NDDDB com sementeira 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano. Esta camada pode ser porosa ou aparecer na forma de um denso cristal. Uma camada intercalar TiC espessa e porosa pode reduzir a adesão da película de diamante ao substrato. Além disso, a estabilidade dos filmes de diamante em substratos de Ti é diretamente afetada pelo alto estresse térmico entre o filme de diamante e a superfície do substrato de Ti. Portanto, não é fácil depositar filmes de diamante de alta qualidade em substrato de Ti. Os DRX de todos os filmes crescidos nos diferentes métodos de preparo da superfície de Ti e diferentes tipos de sementeira, também apresentaram as fases de  $\text{TiH}_2$  (110) e  $\text{TiH}$  (114). Fu et al., 1999 [168], em seus estudos sobre a deposição de diamante sobre a superfície de Ti concluíram que:

(1) A nucleação e o crescimento de cristais de diamante no substrato de Ti podem ser separados em diferentes estágios: (a) A fixação superficial de hidrogênio plasmático e a formação de hidreto de Ti; (b) Competição entre a formação de TiC, a difusão de átomos de carbono e nucleação do diamante; (c) crescimento de cristais de diamante e cobertura pela camada de TiC.

(2) Durante a deposição da cobertura do diamante, átomos de hidrogênio podem difundir no substrato de Ti e reagir com Ti formando hidreto de titânio levando a uma profunda modificação da microestrutura e conseqüente uma severa perda de resistência ao impacto. Os resultados também mostraram que pré-riscamento da superfície do substrato de Ti por um curto período de tempo aumentou significativamente a densidade de núcleos de cristais de diamante.

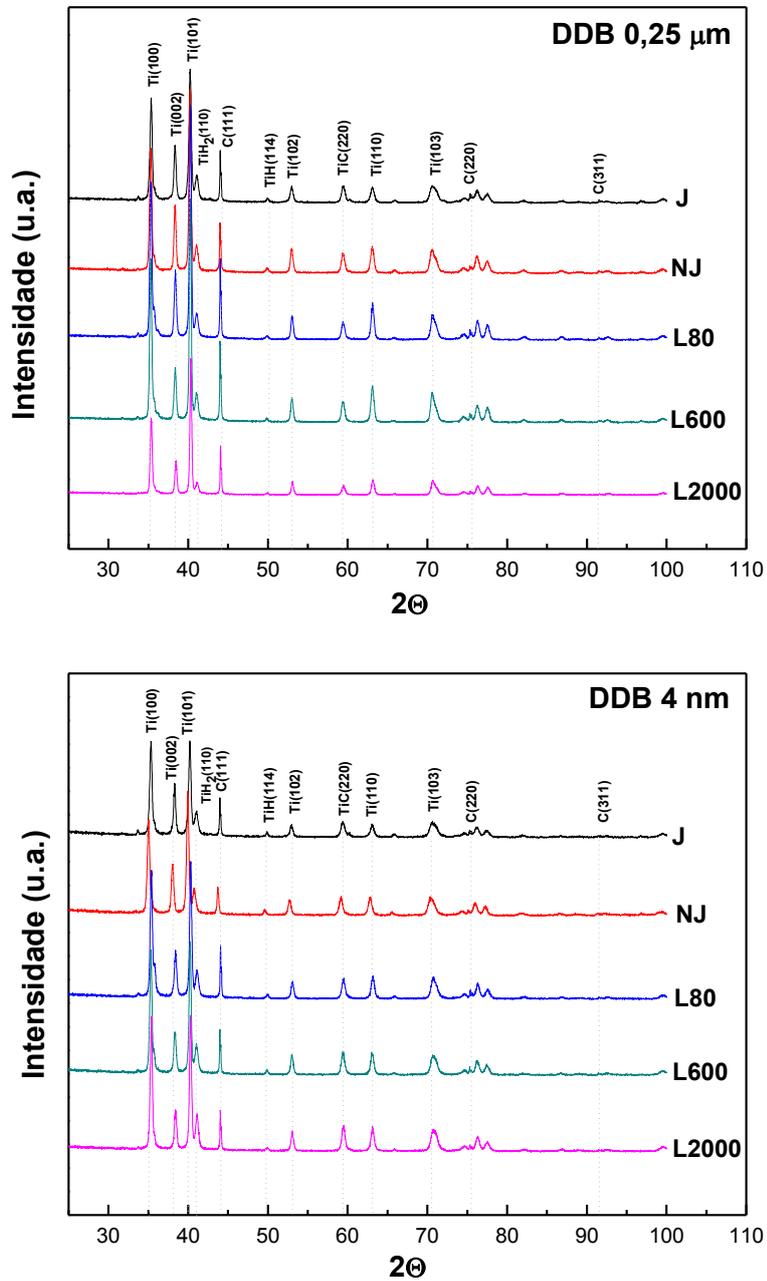
(3) A potência do plasma e a pressão total do gás tiveram efeito sobre as propriedades do diamante depositado, que podem ser mostrados a partir da força de adesão, morfologia da cobertura de TiC, etc.

(4) Uma proporção maior de  $\text{CH}_4$  aumentou a densidade de núcleos de cristais de diamante, mas resultou em uma pobre morfologia da cobertura do tipo

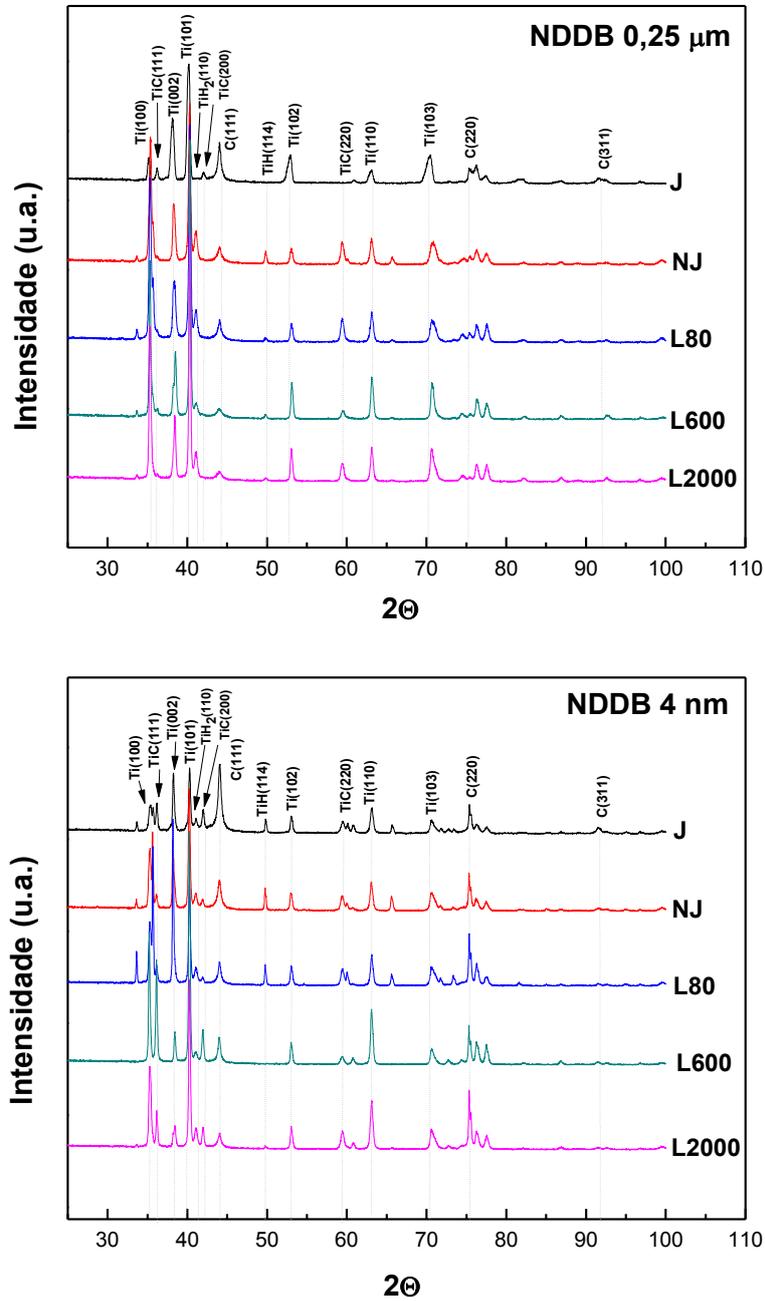
*cauliflower*. Uma proporção mais baixa de  $\text{CH}_4$  na mistura de gases produziu um diamante de alta qualidade cristais, no entanto, a densidade de núcleos e a taxa de crescimento decresceu drasticamente.

É importante ressaltar que além da presença do dopante B há também grande quantidade de  $\text{O}_2$  proveniente do  $\text{B}_2\text{O}_3$  utilizado como fonte de dopante. Issaoui et al., 2011 [169], realizou o estudo das taxas de crescimento das diferentes orientações dos cristais de diamante em função da concentração de B na fase gasosa, utilizando um modelo de cristal geométrico 3D para prever a morfologia do cristal. Concluindo que maiores concentrações de B, aparentemente favorecerem um crescimento na direção  $\langle 110 \rangle$ . No mesmo trabalho foi analisada a influência do  $\text{O}_2$ , sendo constatado que este acaba inibindo o crescimento na direção  $\langle 110 \rangle$ .

**Figura 4.8** - DRX dos filmes de DDB com diferentes sementeiras e superfícies de substrato, crescidos em um tempo de 20h de deposição em função dos diferentes tratamentos aplicados à superfície do substrato de Ti.

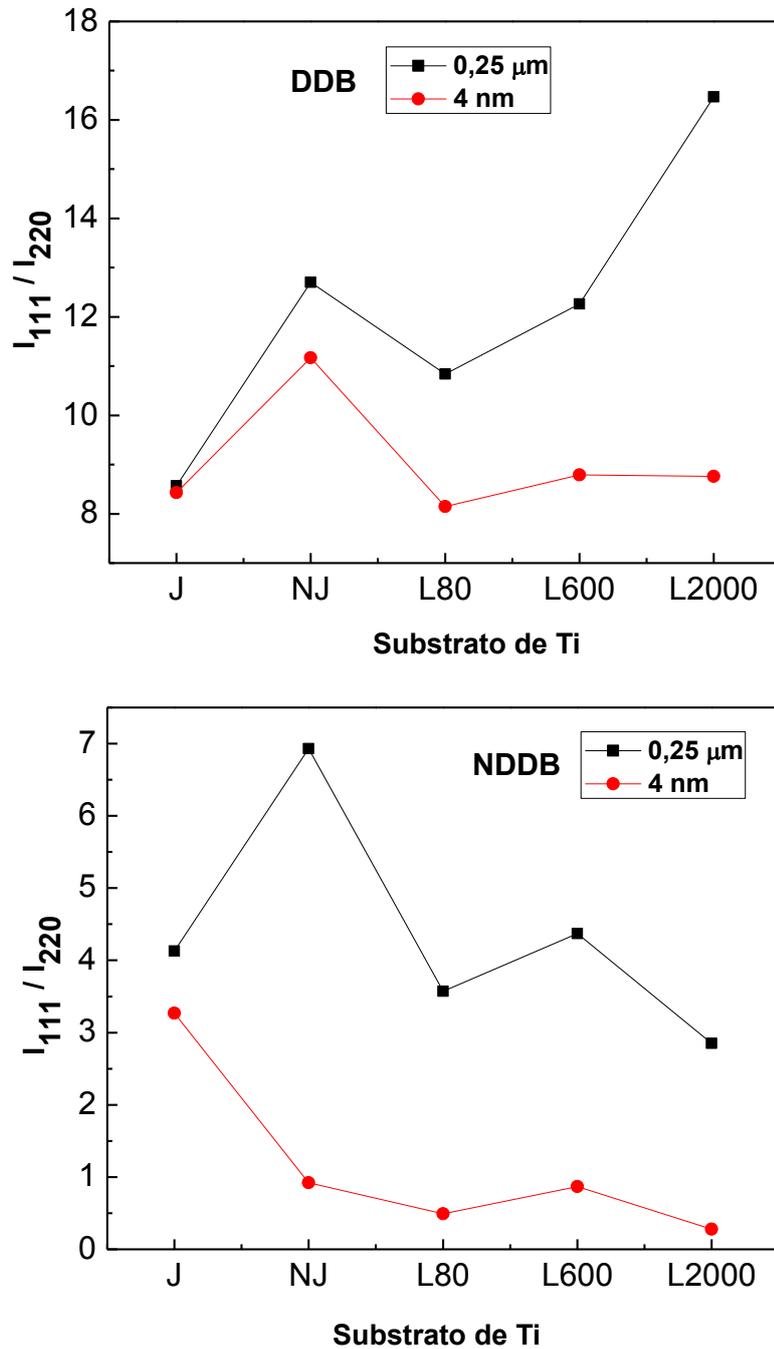


**Figura 4.9** - DRX dos filmes de NDDB com diferentes sementeiras e superfícies de substrato, crescidos em um tempo de 20h de deposição em função dos diferentes métodos de preparo aplicados à superfície do substrato de Ti.



Para avaliar a influência na textura cristalográfica dos filmes de diamante em função do método de preparo da superfície de Ti e dos diferentes tipos de sementeira, foram analisadas as intensidades relativas das principais fases de crescimento de diamante apresentada pelos eletrodos de DDB e NDDB, isto é, as fases (111) e (220), conforme mostradas nos difratogramas. A Figura 4.10 apresenta a intensidade relativa dos picos de diamante na direção  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 220 \rangle$  ( $I_{111}/I_{220}$ ) para os eletrodos de DDB e NDDB. De acordo com a literatura [170], para diamante com orientação aleatória, a razão  $I_{111}/I_{220}$  deve ser 4. Portanto, é possível observar que nos filmes DDB o crescimento preferencial ocorreu no plano (111) e a razão  $I_{111}/I_{220}$  variou entre 8,6 (J) e 16,5 (L2000) para os filmes crescidos com sementeira de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano e entre 8,4 (J) e 11,2 (NJ) para os filmes crescidos com sementeira de diamante 4nm em KCl. Os valores de razão  $I_{111}/I_{220}$  encontrados para as amostras DDB 4 nm são um pouco menores do que para o DDB 0,25  $\mu\text{m}$ , indicando um aumento da textura (220) que, conseqüentemente, aumenta a presença de carbono não diamante [171] como observado pelos espectros Raman, além do aparente menor tamanho de grão das amostras crescidas com sementeira 4 nm como já reportado nas imagens obtidas por MEV-EC. Nos filmes NDDB com sementeira 0,25  $\mu\text{m}$ , a orientação pode ser considerada aleatória para as amostras J, L80 e L600 pois apresentaram valores de razão  $I_{111}/I_{220}$  próximos a 4. A amostra NJ com sementeira 0,25  $\mu\text{m}$ , apresentou crescimento preferencial no plano (111), pois a razão entre os planos foi de aproximadamente 7 e as demais amostras NDDB tiveram crescimento preferencial no plano (220) pois apresentaram valores de razão  $I_{111}/I_{220}$  menores que 4. De forma geral, os filmes NDDB apresentaram valores menores de razão  $I_{111}/I_{220}$  em comparação aos filmes de DDB devido à diminuição no tamanho de grão, o que eleva a quantidade de contornos de grão e também carbono não diamante.

**Figura 4.10** - Intensidade relativa dos picos  $I_{\langle 111 \rangle} / I_{\langle 220 \rangle}$  em função dos métodos de preparo da superfície de Ti e dos diferentes tipos de sementeira para os eletrodos de DDB e NDDB.



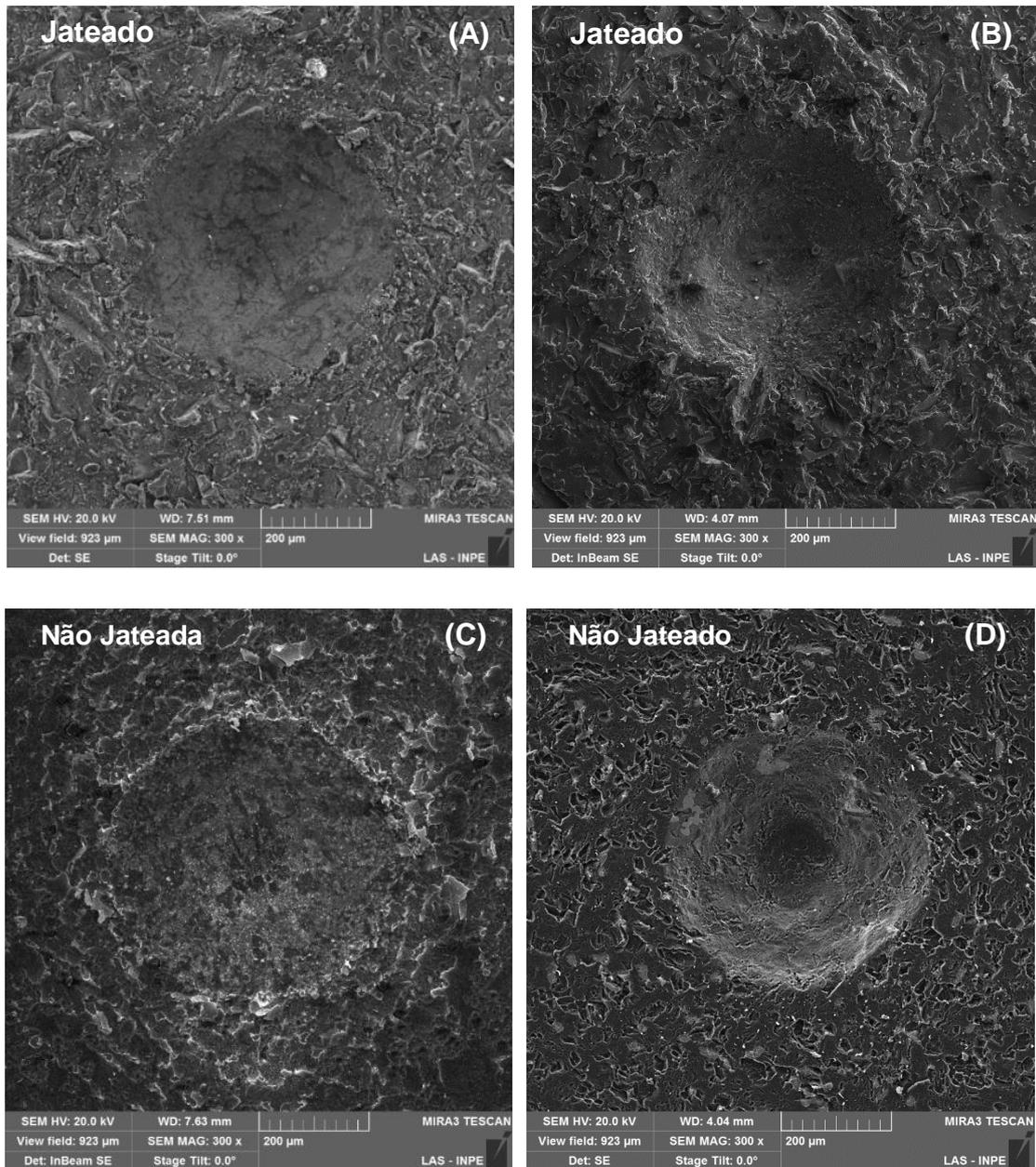
#### 4.1.2 Teste de dureza Rockwell C

O teste de dureza Rockwell C é um ensaio destrutivo que pode exibir rigorosamente propriedades distintas de um material revestido: a adesão interfacial, a fragilidade e a coesão de um filme de revestimento. Além de fornecer uma análise comparativa, esse teste minimiza custo e tempo. Para

avaliação dos resultados foi utilizada a norma VDI 3198, que estabelece os parâmetros comparativos para o teste de dureza Rockwell C.

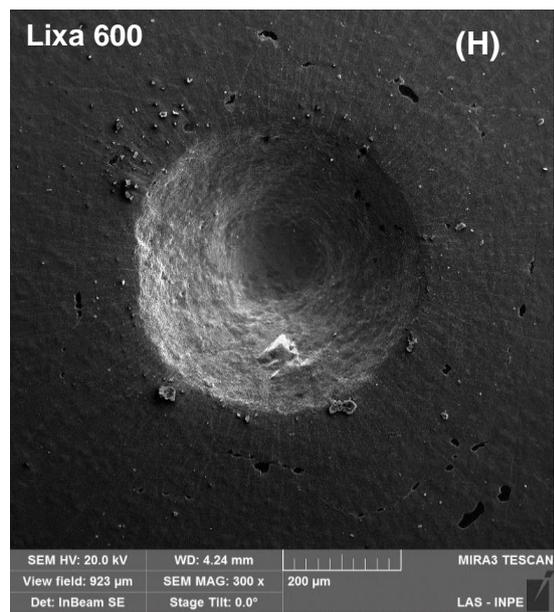
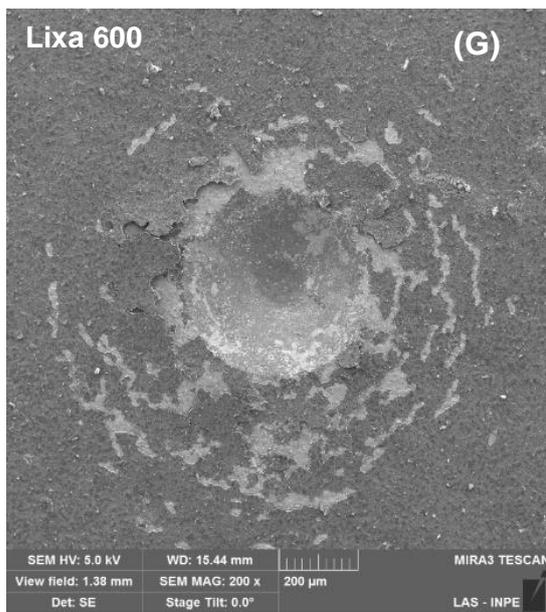
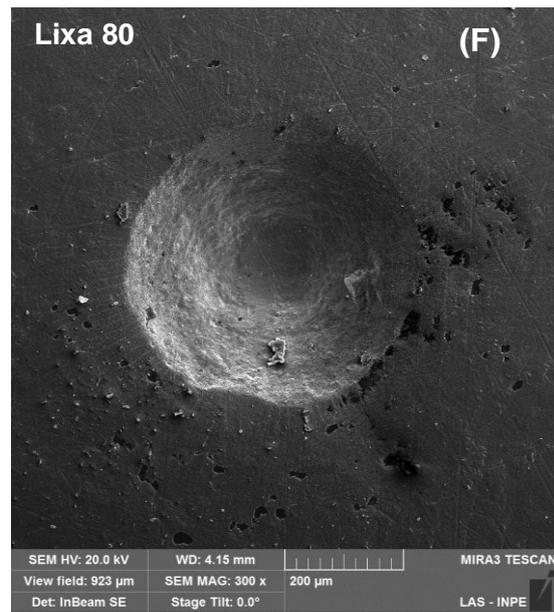
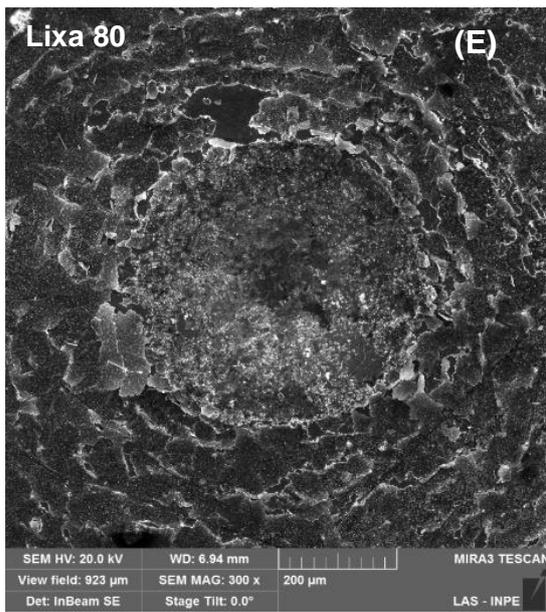
A Figura 4.11 (A a J) mostra as imagens MEV-EC obtidas dos filmes DDB após o teste de dureza Rockwell C. As imagens MEV-EC dos filmes crescidos com sementeira por abrasão mecânica com partículas de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano e por atração eletrostática com partículas de diamante 4 nm em KCl, nos diferentes tipos de preparo de superfície do substrato de Ti foram colocadas lado a lado. Pode-se observar que não ocorreram fissuras e/ou delaminações nos filmes de DDB crescidos sobre os substratos de Ti Jateado e Não Jateado, indicando que ocorreu uma forte adesão interfacial. Quando comparamos filmes crescidos sobre os substratos de Ti submetidos ao processo de lixamento com as lixas de gramatura 80, 600 e 2000, verifica-se que os filmes de DDB crescidos com sementeira 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano apresentaram uma crescente delaminação com o aumento da gramatura das lixa. Esse comportamento indica que a adesão interfacial nesses filmes diminui com a diminuição da rugosidade provocada pelo processo de lixamento. Nos filmes de DDB crescidos com sementeira de diamante 4 nm ocorreu a formação de um grande aumento na quantidade de microfissuras com o aumento da gramatura das lixas utilizadas, porém não ocorreu delaminação dos mesmos indicando que o processo de sementeira para os DDB crescidos por atração eletrostática influencia o mecanismo químico da adesão e coesão interfacial.

**Figura 4.11** – Imagens MEV-EC dos testes de endentação: **DDB** – Semeadura com diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano – A,C,E,G,I; **DDB** - Semeadura com diamante 4 nm em KCl – B,D,F,H,J.



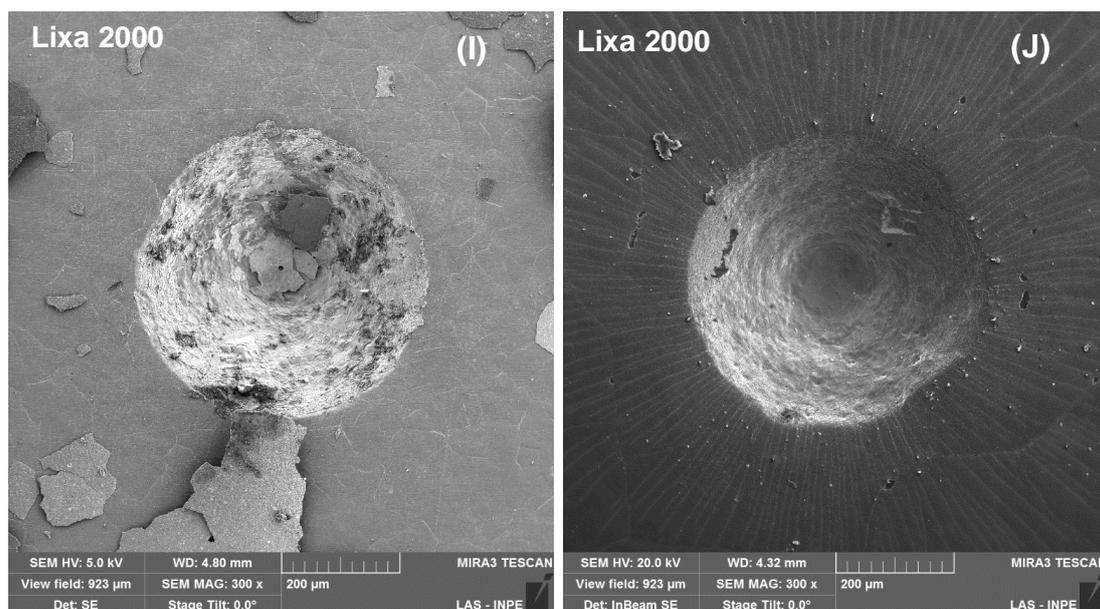
Continua

Figura 4.11 – Continuação.



Continua

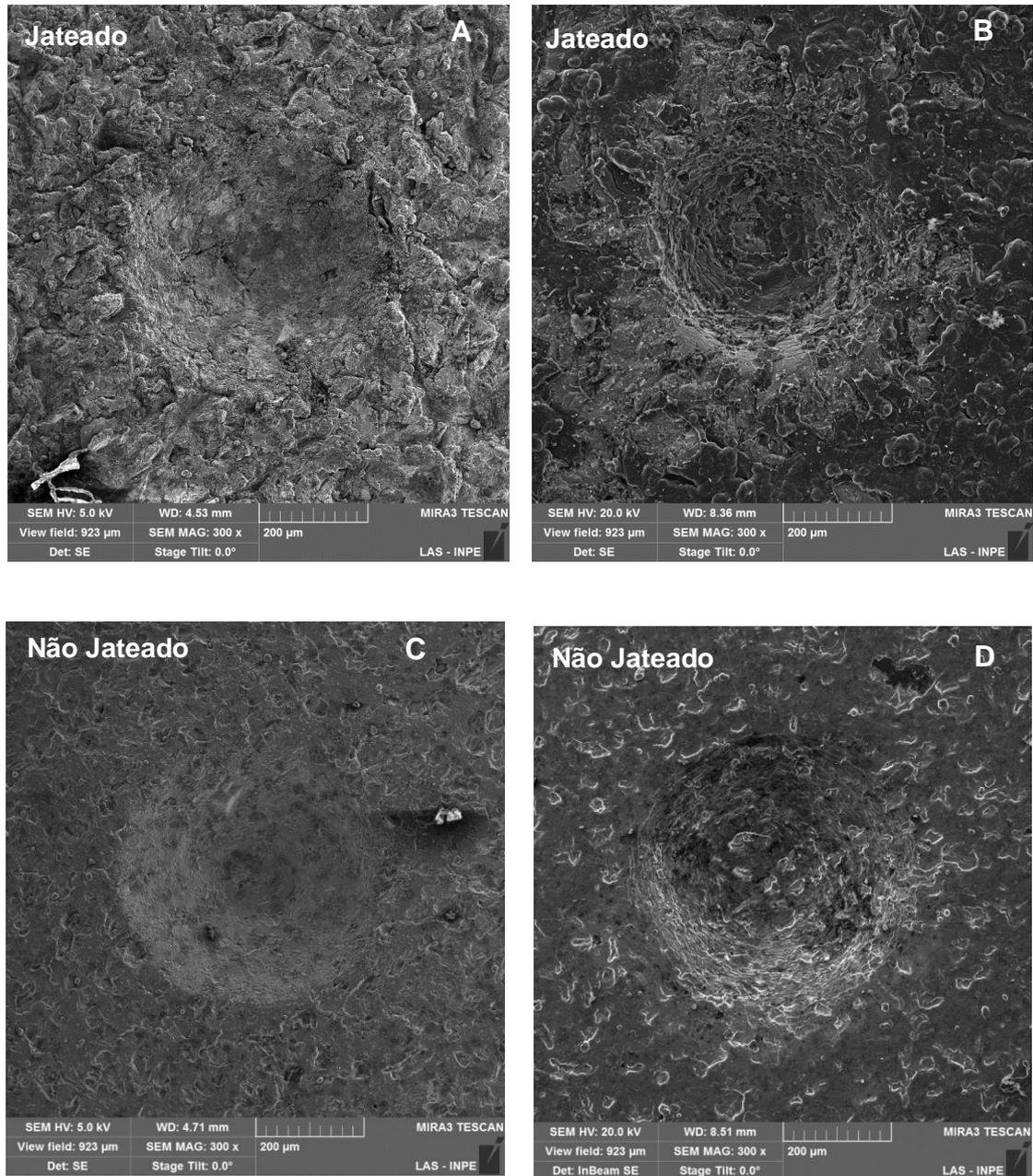
**Figura 4.11 - Conclusão.**



A Figura 4.12 (A a J) mostra as imagens MEV-EC obtidas dos filmes NDDB após o teste de dureza Rockwell C. De forma similar à Figura 11, as imagens MEV-EC dos filmes crescidos com sementeira por abrasão mecânica de diamante 0,25  $\mu$ m em hexano e por atração eletrostática de diamante 4 nm em KCl, nos diferentes tipos de preparo de superfície do substrato de Ti, foram colocadas lado a lado. Pode-se observar que não ocorreram fissuras e/ou delaminações nos filmes de NDDB crescidos sobre os substratos de Ti Jateado e Não Jateado, indicando que ocorreu uma forte adesão interfacial, bem como o que ocorreu com os filmes DDB nas mesmas condições de sementeira. Quando são comparados filmes crescidos sobre os substratos de Ti submetidos ao processo de lixamento com as lixas de gramatura 80, 600 e 200 pode-se verificar que os filmes de NDDB crescidos com sementeira 0,25  $\mu$ m em hexano apresentaram uma crescente delaminação com o aumento da gramatura das lixa, indicando que a adesão interfacial nesse filmes diminui com a diminuição da rugosidade provocada pelo processo de lixamento. No entanto, comparando-se as imagens

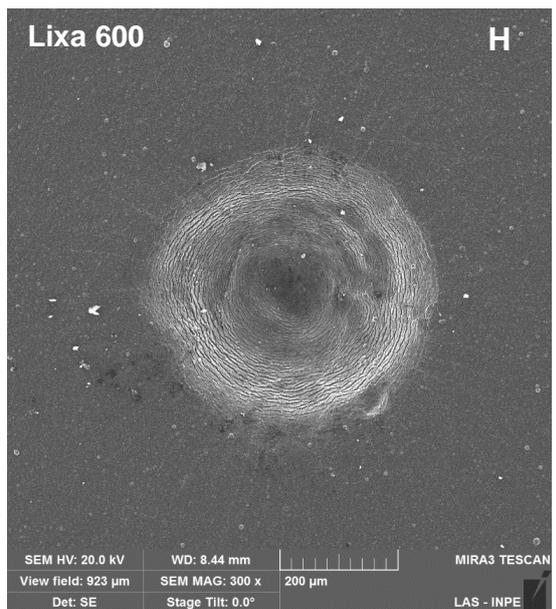
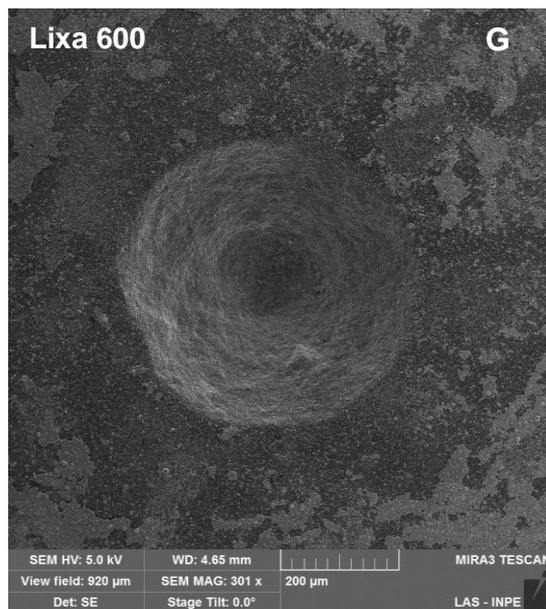
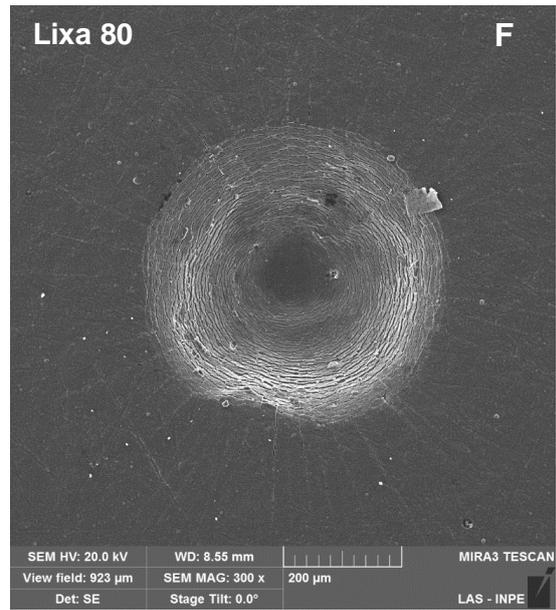
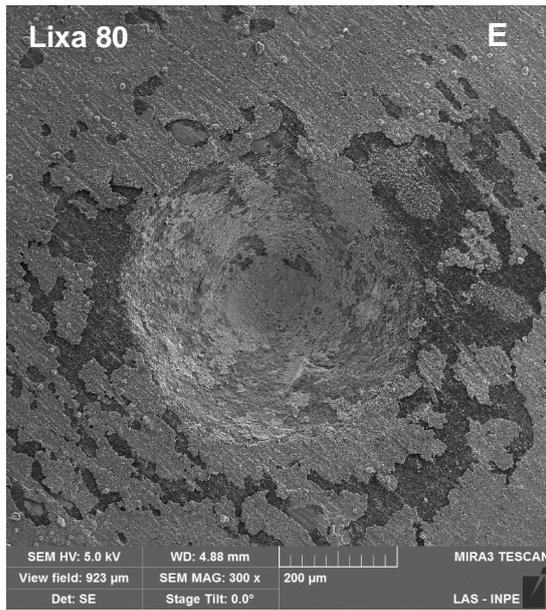
dos filmes NDDB com os filmes DDB nas mesmas condições de sementeira, pode-se verificar que a delaminação dos filmes foi bem mais intensa nos filmes DDB, possivelmente devido a diferença da morfologia existente entre os tipos de crescimento de micro e nanodiamante. Nos filmes de NDDB crescidos com sementeira de diamante 4 nm em KCl, ocorreu a formação de um grande aumento na quantidade de microfissuras com o aumento da gramatura das lixas utilizadas, porém não ocorreu delaminação dos mesmos, indicando que a adesão dos filmes de NDDB crescidos em substratos com sementeira por atração eletrostática influencia o mecanismo físico e químico da adesão e coesão interfacial. Quando a adesão dos filmes NDDB e DDB crescidos sobre sementeira por atração eletrostática é comparada, pode-se verificar que aparentemente esse tipo de sementeira foi mais eficiente na adesão dos filmes de NDDB em todas os tipos de superfície de Ti utilizadas.

**Figura 4.12** – Imagens MEV-EC dos testes de endentação: **NDDB** – Semeadura com diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano – A,C,E,G,I; **NDDB** - Semeadura com diamante 4 nm em KCl – B,D,F,H,J.



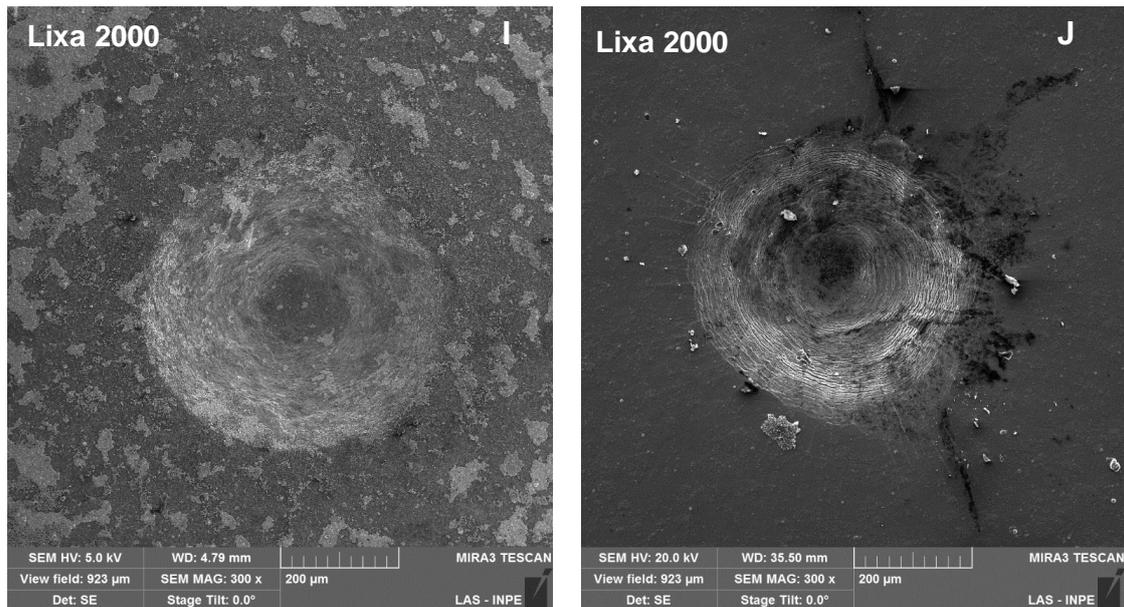
Continua

Figura 4.12 – Continuação.



Continua

**Figura 4.12 – Conclusão.**



Gerger et al., 2007 [172], demonstraram em seus estudos que o nível de dopagem com B pode interferir na adesão do filme de diamante ao substrato de Ti no sentido que quanto maior a concentração de boro menor a aderência do filme. Ocorre a formação de camadas intermediárias de  $Ti_xB_y$ , TiC e  $TiH_x$ , dependendo do teor de B, porém quanto maior o nível de boro mais fina será a camada intermediária de TiC. Wei et al., 2012 [173], confirmaram os resultados de Gerger et al, além de concluir em seus estudos que altas concentrações de B na dopagem de eletrodos de diamante, além de interferir na morfologia e microestrutura do filme também afetam a estabilidade do eletrodo durante os processos eletroquímicos, porém aumentam sua condutividade. Portanto, é fundamental garantir um processo de adesão dos filmes de diamante ao substrato de Ti, que possa promover a dopagem de altos níveis de B e, conseqüentemente, tornar mais eficaz a condutividade dos filmes durante os processos eletroquímicos.

Após o teste de dureza Rockwell C os melhores métodos de preparo da superfície dos substratos de Ti para o crescimento dos filmes DDB e NDDB a serem utilizados como eletrodos com a dimensão 2,5 x 2,5 x 0,11 cm<sup>3</sup> foram escolhidas. Tanto os filmes de diamante crescidos sobre substrato de Ti Jateado e Ti Não Jateado apresentaram resultados satisfatórios para o teste de dureza Rockwell C nos dois tipos de sementeira utilizados, porém os filmes apresentaram rugosidades diferentes,

sendo que os filmes crescidos sobre o substrato de Ti Jateado a rugosidade foi maior, portanto a área eletroquímica seria conseqüentemente maior. Quando as imagens MEV-EC são observadas, podemos verificar que a morfologia dos filmes DDB crescidos com sementeira 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano apresentam melhor aspecto morfológico dos grãos e nos filmes NDDB crescidos com sementeira 4 nm em KCl demonstraram melhor morfologia. Considerando essas observações foi escolhido para os eletrodos DDB o substrato de Ti Jateado com sementeira por ancoramento mecânico com diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano e para os eletrodos de NDDB o substrato de Ti Jateado com sementeira por atração eletrostática com diamante 4 nm em KCl.

## **5. APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE DDB E NDDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO AGROTÓXICO BENTAZONA**

Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos na utilização dos eletrodos DDB e NDDB nas dimensões 2,5 x 2,5 x 0,11 cm<sup>3</sup> que foram crescidos nas melhores condições de semeadura e preparo de superfície do substrato de Ti estabelecidas no capítulo anterior, no estudo do comportamento desses eletrodos na degradação eletroquímica do composto bentazona.

### **5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Eletrodos de DDB e NDDB**

As mesmas análises de caracterização morfológica e estrutural realizadas para os eletrodos de DDB e NDDB crescidos nas dimensões 1,0 x 1,0 x 0,11 cm<sup>3</sup>, foram também realizadas para os eletrodos de DDB e NDDB crescidos nas dimensões 2,5 x 2,5 x 0,11 cm<sup>3</sup>. Os resultados das análises se mostraram totalmente análogos, pois os parâmetros de crescimento foram exatamente os mesmos.

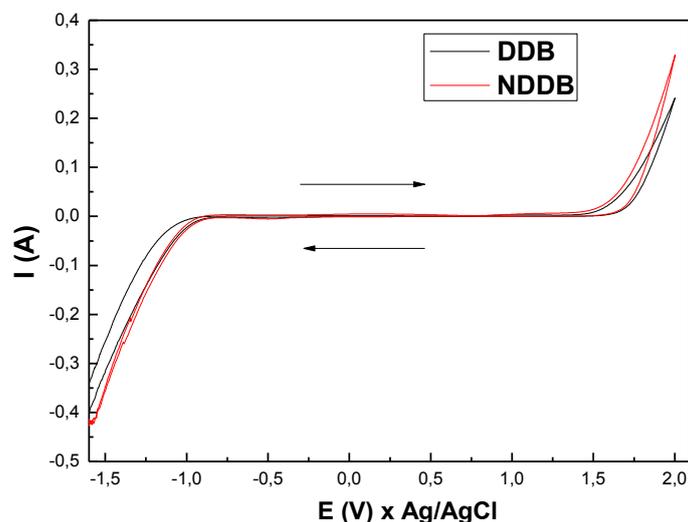
### **5.2 Caracterização Eletroquímica**

Primeiramente os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de VC em eletrólito suporte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup> e célula eletroquímica com três eletrodos e capacidade de 400 mL com área geométrica para o eletrodo de 0,39 cm<sup>2</sup>. O principal objetivo foi analisar a faixa de potencial de trabalho de cada eletrodo estudado neste eletrólito. Estes resultados estão apresentados na Figuras 5.1 para o eletrodo de DDB e NDDB.

O valor da janela de potencial de trabalho do eletrodo obtido no voltamograma da Figura 5.1 foi de aproximadamente 2,5V x Ag/AgCl, tanto para o eletrodo de DDB, quanto para o eletrodo de NDDB. Este valor é compatível com aqueles descritos na literatura para estes mesmos eletrodos [179]. Os eletrodos de diamante permitem a detecção de substâncias que possuem potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Essa ampla janela de potencial mostra que tanto o eletrodo de DDB, quanto o eletrodo de NDDB podem ser aplicados na detecção de compostos que possam sofrer oxidação e redução sem a interferência

de outros processos. Por exemplo, a adsorção/dessorção de H<sub>2</sub>, como observado sobre platina policristalina ou ainda a oxidação da superfície do eletrodo, como observado sobre ouro (Au) policristalino [180].

**Figura 5.1** – VC da Janela de potencial dos eletrodos de DDB e NDDB em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> na velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



Para verificar a resposta dos eletrodos de DDB e NDDB de acordo com os critérios de reversibilidade, isto é, a capacidade de um eletrodo fazer com que na interface eletrodo/eletrólito ocorram os processos de redução e oxidação das espécies eletroativas após a aplicação de um potencial, o par redox (redução e oxidação) do Ferrocianeto de Potássio [K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>], na concentração de 1 mmol.L<sup>-1</sup> dissolvidos em eletrólito suporte de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizado. O K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> costuma ser muito utilizado devido a sua sensibilidade ao Csp<sup>2</sup> presente no contorno de grão [181]. Os picos anódicos e catódicos surgem de acordo com a seguinte reação de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação de ciclo do potencial (Equação 5.1):



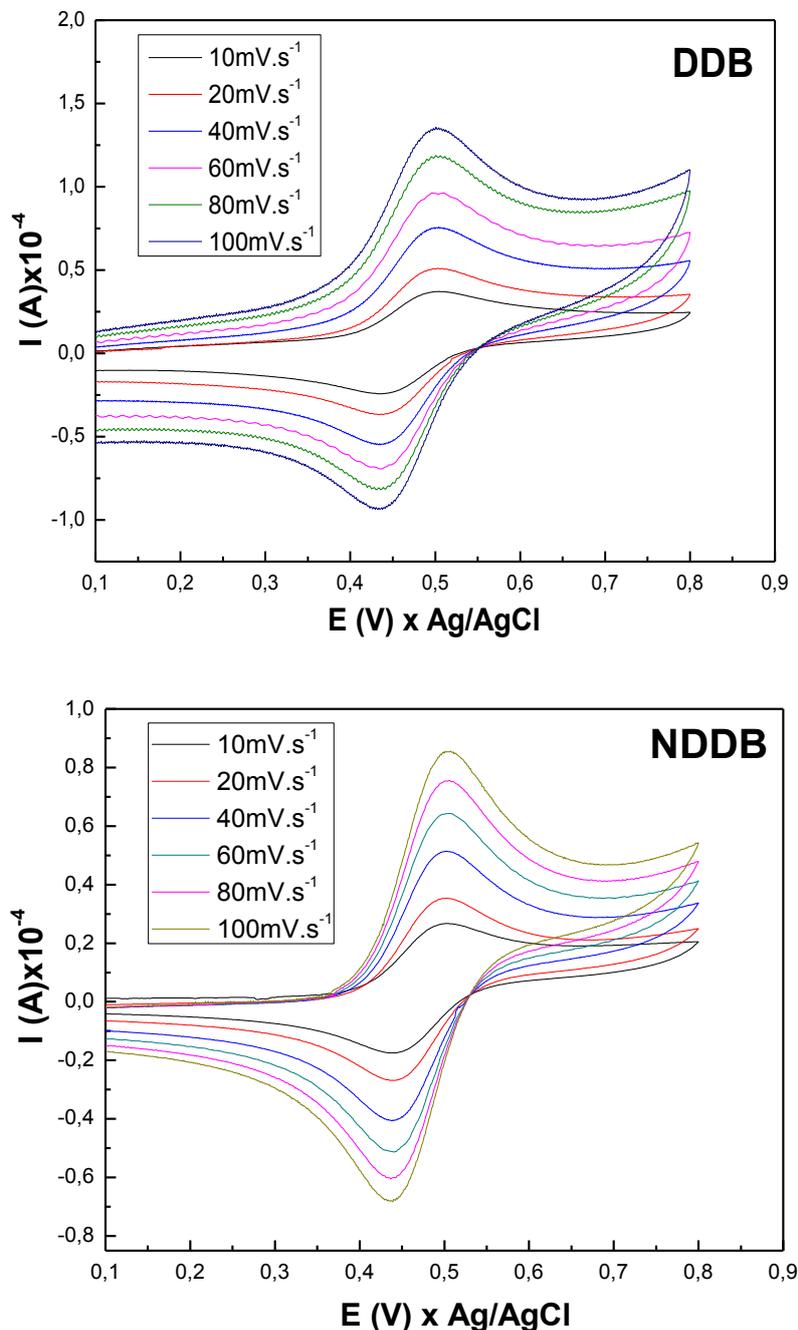
Na Figura 5.2 são mostradas os voltamogramas cíclicos do comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB e NDDB do sistema redox em solução de

ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}]$  nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Quando a reação de redução no eletrodo pode ser invertida, como é o caso do par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ , o voltamograma cíclico será quase simétrico em relação ao potencial do par. O pulso de potencial tem início com o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  presente na solução. Quando o potencial se aproxima do potencial padrão do par redox, o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  nas vizinhanças do eletrodo é oxidado e a corrente começa a circular. À medida que o potencial continua a se alterar, essa corrente anódica diminui, pois todo o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  nas proximidades do eletrodo foi oxidado e a corrente atingiu seu valor limite. O potencial então retorna linearmente ao seu valor inicial, e a série de eventos é a inversa, com o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  formado na etapa inicial sendo reduzido. O pico da corrente localiza-se no outro lado do potencial padrão, de maneira que, pela posição dos dois picos da curva será possível identificar a espécie ativa e o seu respectivo potencial padrão.

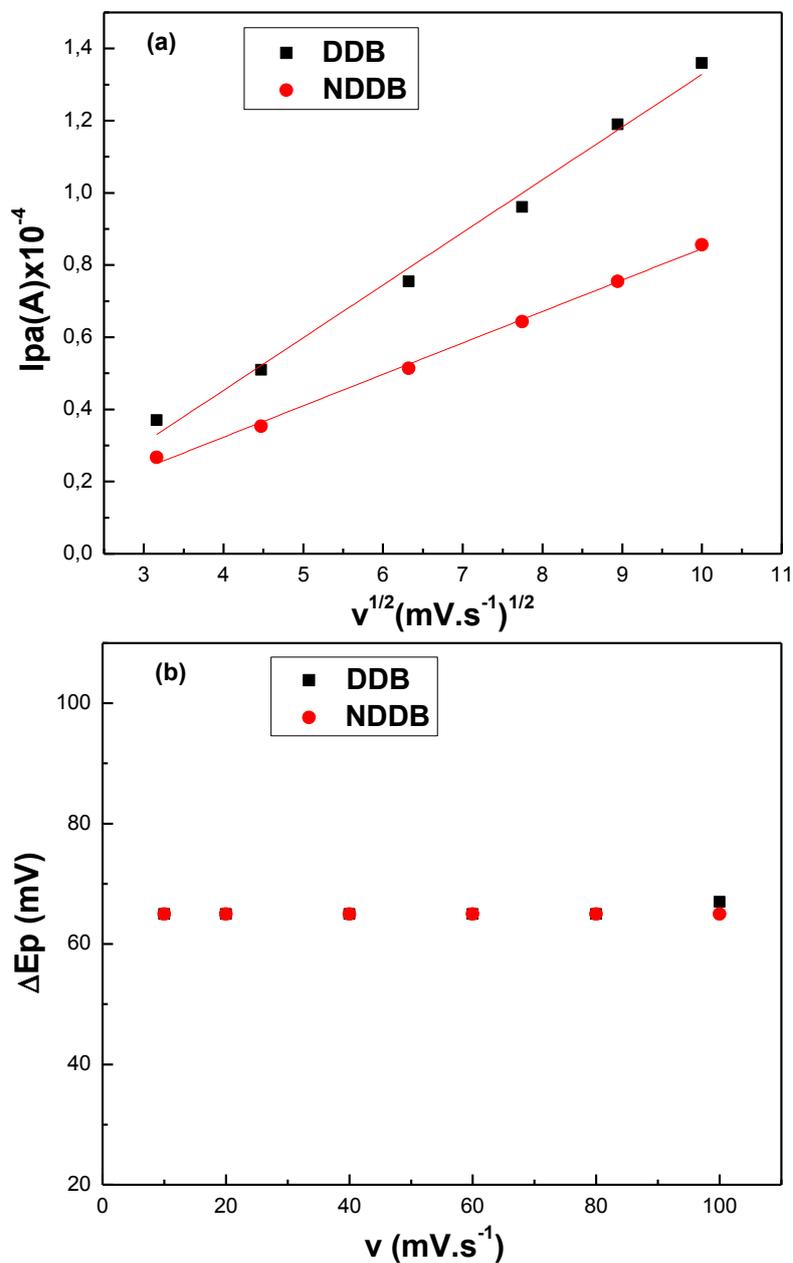
Esses resultados mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento na intensidade de corrente. Além disso, observa-se uma corrente de pico anódico um pouco maior no eletrodo de DDB ( $1,34 \times 10^{-4} \text{ A}$ ), em relação à obtida para o eletrodo de NDDB ( $8,50 \times 10^{-5} \text{ A}$ ) na velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Isso se deve provavelmente à diferença de área eletroquímica em cada eletrodo, bem como de outras características dos eletrodos como rugosidade e/ou terminações na superfície. Pode-se ainda especular sobre a variação do número de portadores entre os filmes micro e nanocristalinos, que embora tenham sido crescidos em condições experimentais similares o processo de incorporação de B na rede cristalina pode ser diferente. Assim, o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB e NDDB em velocidades de varredura maiores é dependente destas características [182].

**Figura 5.2** - VCs do comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB e NDDB utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de DDB e NDDB no sistema diamante/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  foram analisados os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), e as intensidades das correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) em função da velocidade de varredura ( $v$ ). A Figura 5.3 apresenta os gráficos de  $I_{pa}$  em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e do  $\Delta E_p$  em função da velocidade de varredura para os eletrodos de DDB e NDDB.

**Figura 5.3** - Gráficos de  $I_{pa}$  em função das velocidades de varredura ao quadrado (a) e de  $\Delta E_p$  em função das velocidades de varredura (b) dos eletrodos de DDB e NDDB.



Estudos mostram que em processos reversíveis a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, bem como a razão da corrente de pico anódico e catódico é igual a unidade e independente de  $v$ , a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial e a razão  $I_p \cdot v^{-1/2}$  constante e independente de  $v$  [183]. Quando o comportamento do eletrodo é reversível, ocorrerá a transferência de elétrons limitada por difusão. Esse processo reversível

passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão [184]. Nos sistemas irreversíveis, a velocidade de transferência de elétrons é maior que a transferência de massa, a transferência de elétrons é lenta, e insuficiente para manter o equilíbrio na interface (sistema não-nernstiano). Em baixas velocidades de varredura, a transferência eletrônica ocorre de maneira mais rápida que a transferência de massa e o voltamograma é semelhante a um processo reversível. Em altas velocidades de varredura, a transferência eletrônica é lenta e observa-se uma maior separação dos picos de oxidação e redução e os sistemas totalmente irreversíveis não apresentam o pico reverso [183]. Porém, quando em processos quase reversíveis, a diferença de potencial aumenta com velocidade de varredura. O valor de  $\Delta E_p$  fica em torno de  $60.n^{-1}.mV^{-1}$  a medida que  $v$  é diminuído, a  $I_p$  aumenta com  $v^{-1/2}$ , mas a relação não é proporcional, o módulo de  $I_{pa}.I_{pc}^{-1}$  é igual a 1, quando  $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$  e na região quase-reversível, as correntes anódicas e catódicas contribuem para o valor da corrente total [183].

O gráfico obtido dos  $\Delta E_p$  em função das velocidades de varredura mostra que o comportamento dos eletrodos de DDB e NDDDB foram bem similares, isto é, aumentando-se a velocidade de varredura, o  $\Delta E_p$  permaneceu praticamente constante, no valor de 65 mV. Embora os eletrodos de NDDDB possuam altos teores de  $C_{sp^2}$ , os resultados indicam que estes carbonos não promoveram significativa adsorção que levassem a diminuição dos  $\Delta E_p$ . A presença das altas taxas de carbono  $sp^2$  não altera a resposta eletroquímica do sistema redox utilizado [185]. Em conjunto, os resultados confirmam que, embora a morfologia e a microestrutura dos filmes DDB e NDDDB sejam distintas, ambos os tipos de eletrodos dopados com B apresentaram respostas eletroquímicas similares e considerando-se os critérios de reversibilidade.

Segundo a equação de Randles-Sevcik (Equação 5.2), existe uma relação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, em sistemas reversíveis e quase-reversíveis com transferência de massa controlada por difusão.

$$I_p = (2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0) v^{1/2} \quad (5.2)$$

Sendo,  $I_p$  a corrente de pico (em Ampere),  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação redox,  $A$  a área do eletrodo ( $cm^2$ ),  $D$  o coeficiente de difusão (para a solução

de ferrocianeto é igual a  $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $v$  a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Se rearranjarmos a equação de Randles-Sevcik, isolando-se a área na equação 5.2, podemos obter informações a respeito da área efetiva do eletrodo, isto é, a área onde ocorrem as reações de óxido-redução (Equação 5.3). Observa-se que o primeiro termo da equação se refere ao coeficiente angular da reta obtida do gráfico de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ .

$$A = \frac{I_p}{v^{1/2}} \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0} \quad (5.3)$$

Aplicando-se a equação rearranjada para os eletrodos de DDB a área eletroquímica calculada foi de  $6,64 \text{ cm}^2$  e de  $4,62 \text{ cm}^2$  DDB e NDDB, respectivamente, onde o eletrodo de morfologia microcristalina apresentou uma área eletroquímica de aproximadamente 1,4 vezes maior do que o eletrodo de NDDB.

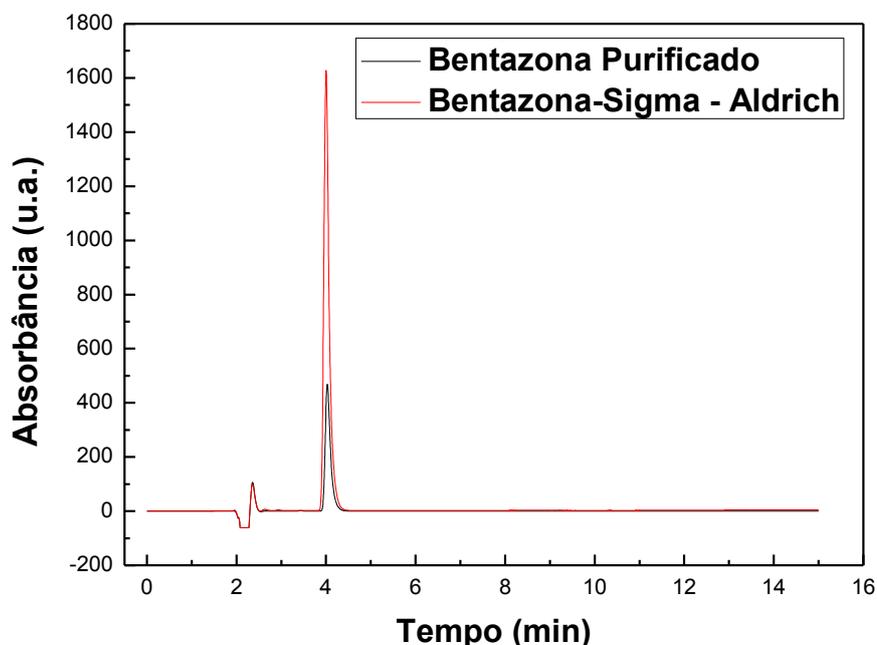
### 5.3 Degradação eletroquímica do agrotóxico bentazona

#### 5.3.1. Purificação do composto orgânico bentazona

Após a purificação do composto bentazona, realizado conforme o descrito no item 3.5.3 desta tese, o composto orgânico foi comparado com o padrão analítico Bentazon PESTANAL<sup>®</sup>, adquirido da Sigma – Aldrich, através de CLAE no comprimento de onda 230 nm, que foi o comprimento de onda de maior absorção desse composto. A Figura 5.4 mostra os espectros obtidos do padrão e do composto orgânico purificado. As amostras foram injetadas na concentração de 50 ppm de bentazona dissolvidas e  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  com 0,02% de Triton X-100. As condições do CLAE foram: Coluna C18, fase móvel constituída de 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 39%  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada + 1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , velocidade de eluição de  $0,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . O tempo de retenção do composto bentazona em ambos os casos foi de 4 min, confirmando que ambos os compostos orgânicos apresentam a mesma fórmula molecular, porém observa-se que o valor da absorbância no padrão em relação ao composto purificado foi de aproximadamente 3,5 vezes maior, provavelmente porque o padrão sofre o

processo de liofilização (retirada completa de moléculas H<sub>2</sub>O absorvidas e adsorvidas) e o composto purificado não foi liofilizado. O cromatograma obtido também indicou que o método de purificação utilizado foi eficiente.

**Figura 5.4** - Espectros comprimento de onda 230 nm do composto orgânico bentazona purificado e do padrão obtido por CLAE.

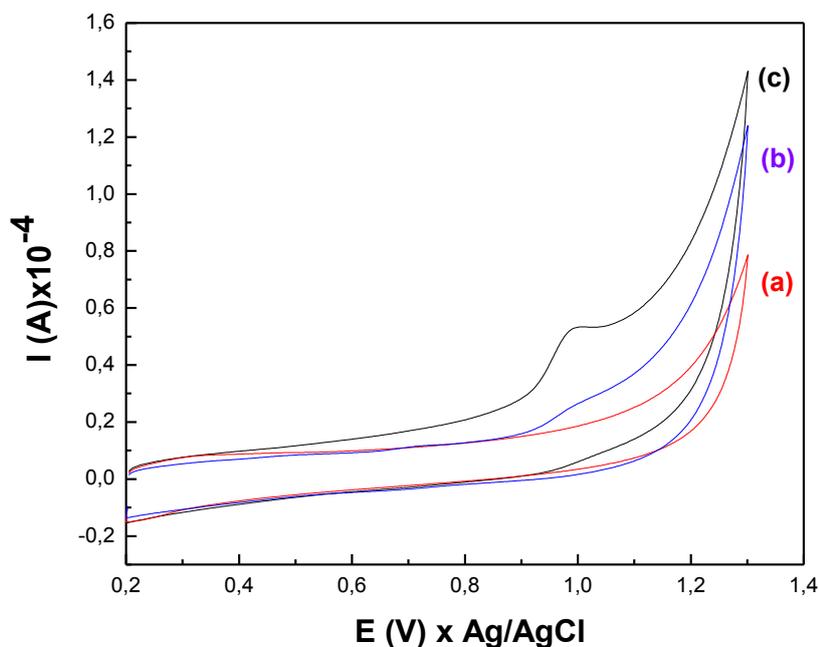


### 5.3.2 Degradação do composto orgânico bentazona

Antes de iniciar o processo de degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona foram realizados estudos para verificar o comportamento do eletrodo através de VC, antes e após a aplicação de um processo eletrolítico do bentazona. Nessa etapa foi primeiramente utilizada uma solução de 50 ppm do composto bentazona, a escolha desta concentração foi baseada na literatura [108] e 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como eletrólito suporte e eletrodo de DDB. O eletrodo de DDB foi primeiramente submetido a VC em 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e depois submetido a VC em 50 ppm bentazona + 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>s</sub>SO<sub>4</sub> e novamente submetido a VC em 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>, para que fosse verificado pico de oxidação do composto bentazona e, também para verificar se esse composto não seria adsorvido à superfície do eletrodo de DDB. A Figura 5.5 mostra os voltamogramas cíclicos do comportamento do eletrodo de DDB em 100 mmol.L<sup>-1</sup>

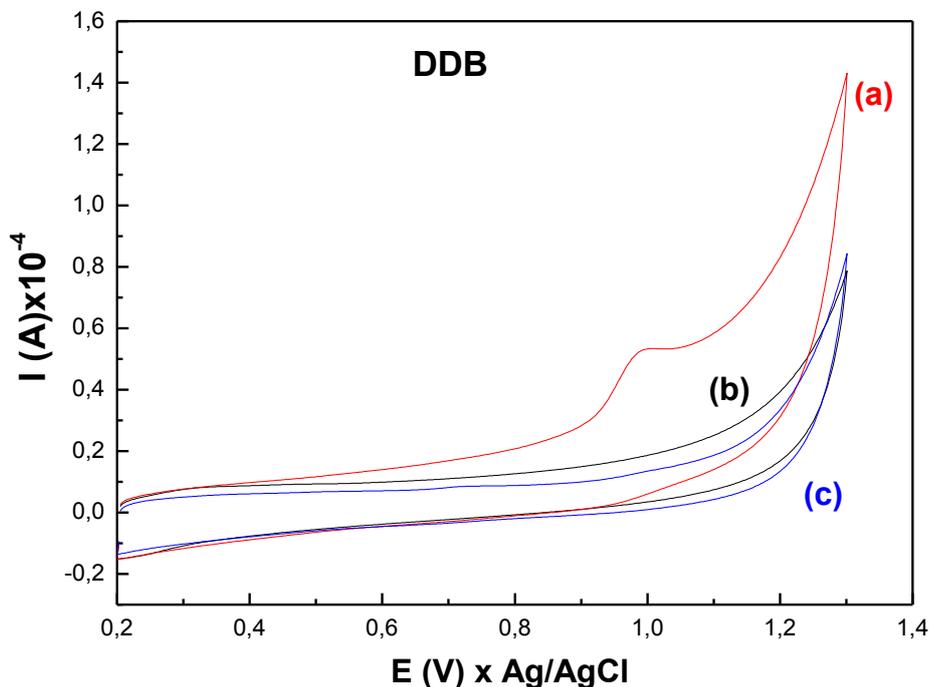
$\text{Na}_2\text{SO}_4$  antes (a) e após (b) a aplicação de um processo de óxido-redução do composto orgânico bentazona.

**Figura 5.5** - VC do comportamento do eletrodo de DDB em  $100 \text{ mmol.L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  antes (a), após (b) a aplicação de um processo de óxido-redução do composto orgânico bentazona e (c)  $50 \text{ ppm}$  bentazona +  $100 \text{ mmol.L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Na Figura 5.5 (a) observa-se que ocorreu uma modificação na superfície do eletrodo devido ao aparecimento de um ombro anódico em aproximadamente  $1,0\text{V} \times \text{Ag}/\text{AgCl}$ , indicando que o composto bentazona ficou adsorvido à superfície do eletrodo. Para melhorar o desempenho do eletrodo durante a degradação eletroquímica, foi utilizado o surfactante Triton X-100 na concentração de  $0,02\%$  adicionado ao eletrólito suporte [186]. Uma substância surfactante tem como objetivo em medidas eletroquímicas evitar a adsorção de compostos de oxidação na superfície do eletrodo, evitando assim que ocorra passivação do eletrodo e perda da resposta eletroquímica. A Figura 5.6 (b) e (c) mostra as VCs do comportamento do eletrodo de DDB na ausência e na presença do surfactante Triton X-100 na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

**Figura 5.6** - VC do eletrodo de DDB: (a) adsorção do composto bentazona antes da adição do surfactante; (b) em 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (c) após a adição do surfactante.



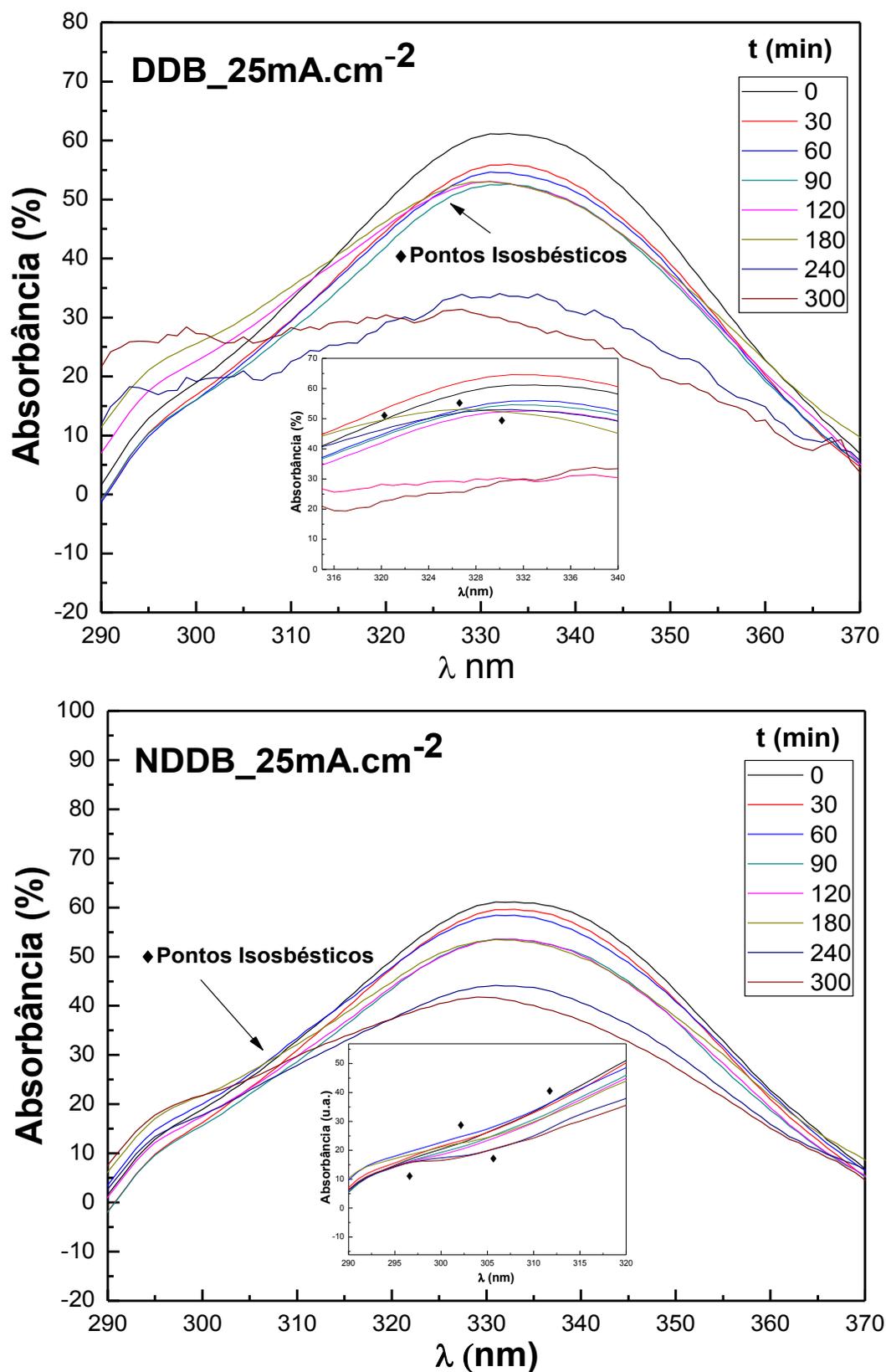
Como pode ser observado na Figura 5.6, o uso do surfactante Triton X-100 na concentração 0,02% foi satisfatório e, que também ocorreu um aumento na corrente de pico, quando comparado com VC da Figura 5.5, indicando uma melhor condição para a degradação eletroquímica do composto bentazona. Sendo assim todos os experimentos a partir desse resultado foram realizados na presença de 0,02% de Triton X-100 para minimizar a adsorção de compostos orgânicos à superfície dos eletrodos.

Após esta etapa foram definidos os parâmetros de temperatura e pH baseados na literatura [108,143;187-189]. Experimentos realizados previamente com as densidades de corrente de 25, 50, 75 e 100 mA.cm<sup>-2</sup>, 25°C, pH original (medido após cada solução preparada) e eletrodo de DDB, indicaram que as densidades de corrente 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup> seriam suficientes para avaliarmos o comportamento dos eletrodos de DDB e NDDB durante a degradação eletroquímica do composto bentazona, pois a análise UV/Vis obtidas nessas densidades de corrente mostraram uma modificação nítida do comportamento dos eletrodos durante a degradação o que será discutido mais detalhadamente em itens posteriores. Dessa forma, os parâmetros escolhidos foram: 50 ppm do composto bentazona purificada,

temperatura de 25°C controlada por banho termostatizado, pH original da solução, densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup> e tempo de 5h. O valor do pH original variou entre 4,3 e 4,6; tendo sido acompanhado durante as degradações eletroquímicas através de um pHmetro de Bancada Digital Microprocessado, Tecnopon, Modelo MPA-210 acoplado à célula eletroquímica. Alíquotas de 5,5 mL foram retiradas nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min, sendo que nesses mesmos intervalos de tempo foi verificada a variação do pH original. As amostras coletadas foram avaliadas primeiramente por UV/Vis e posteriormente por CLAE.

A Figura 5.7 mostra os espectros de absorção UV/Vis obtidos da degradação eletrolítica do composto bentazona (50 ppm bentazona + 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup>, realizados no intervalo de comprimento de onda de 290 a 370 nm para os eletrodos de DDB e NDDB. Nesses espectros podemos observar que o pico de absorção do composto bentazona ocorre em torno de 333 nm para os dois eletrodos, porém os espectros apresentaram diferenças durante o decorrer da degradação eletrolítica. Para o DDB, verifica-se que ocorre a formação de pontos isobésticos no intervalo de comprimentos de onda entre 320 a 330 nm, que podem ser melhor observados no aumento dos espectros de absorção ao redor desses comprimentos de onda inseridos na Figura 5.7. Pontos isobésticos, ocorrem quando dois ou mais compostos apresentam o mesmo comprimento de onda em um espectro de absorção UV/Vis. Para o eletrodo de NDDB os pontos isobésticos ocorreram no intervalo de comprimento de onda de 302 a 320 nm. Os espectros obtidos indicaram que durante a degradação eletroquímica do composto bentazona ocorre a formação de intermediários, que assim como o composto bentazona poderão ser adsorvidos ao eletrodo independentemente da presença do surfactante Triton X-100, pois um estudo da melhor concentração do surfactante teria que ser realizado com cada um dos intermediários formados, porém não foi possível a realização desse estudo devido a não identificação desses intermediários. Dessa maneira, para uma melhor avaliação da estabilidade dos eletrodos de DDB e NDDB após o uso dos mesmos na degradação eletrolítica do composto bentazona foram realizados ensaios de janela de potencial e reversibilidade através de VC.

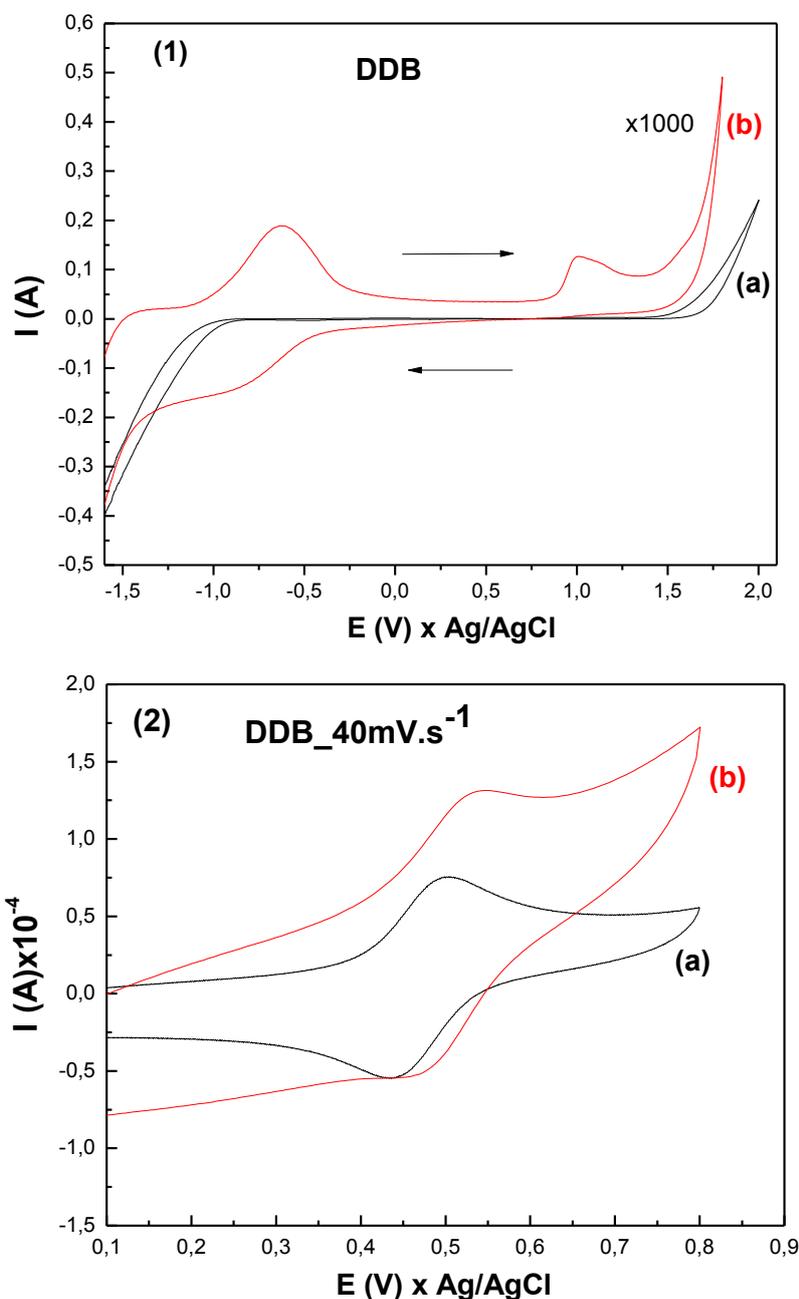
Figura 5.7 - Espectro de absorção UV/Vis obtidos na degradação do composto bentazona nos eletrodos de DDB e NDDB na densidade de corrente de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



A Figura 5.8 mostra a janela de potencial e a reversibilidade dos eletrodos de DDB antes e após a degradação eletroquímica do composto bentazona. Como podemos verificar, o eletrodo de DDB sofreu uma modificação severa na superfície durante o processo de degradação eletroquímica do composto bentazona. Comparando-se os voltamogramas de janela do potencial antes e depois do processo verifica-se que a corrente de pico de evolução do oxigênio (aproximadamente 1,8V) diminuiu cerca de 500 vezes (de 0,2 para  $0,48 \times 10^{-3}$  A), surgiram ombros largos e marcantes em torno dos potenciais -0,85, -0,62 e 1,02V x Ag/AgCl; sendo que o pico de oxidação do composto bentazona ocorreu, nas condições das realizações dos experimentos (50 ppm + 100 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,02% Triton X-100) em torno de 1,0V x Ag/AgCl.

A análise da reversibilidade foi realizada nas mesmas condições mencionadas anteriormente, porém somente na velocidade de varredura de 40 mV.s<sup>-1</sup>. Observa-se na Figura 5.8 (2) que a corrente de pico anódico aumentou de  $0,77 \times 10^{-4}$ A para  $1,31 \times 10^{-4}$ A, ou seja, aproximadamente 1,5 vezes após a degradação eletroquímica e o potencial de pico catódico antes da degradação foi de +0,43V x Ag/AgCl, porém após a degradação não ocorreu a formação do pico catódico, pois o eletrodo se tornou resistivo.

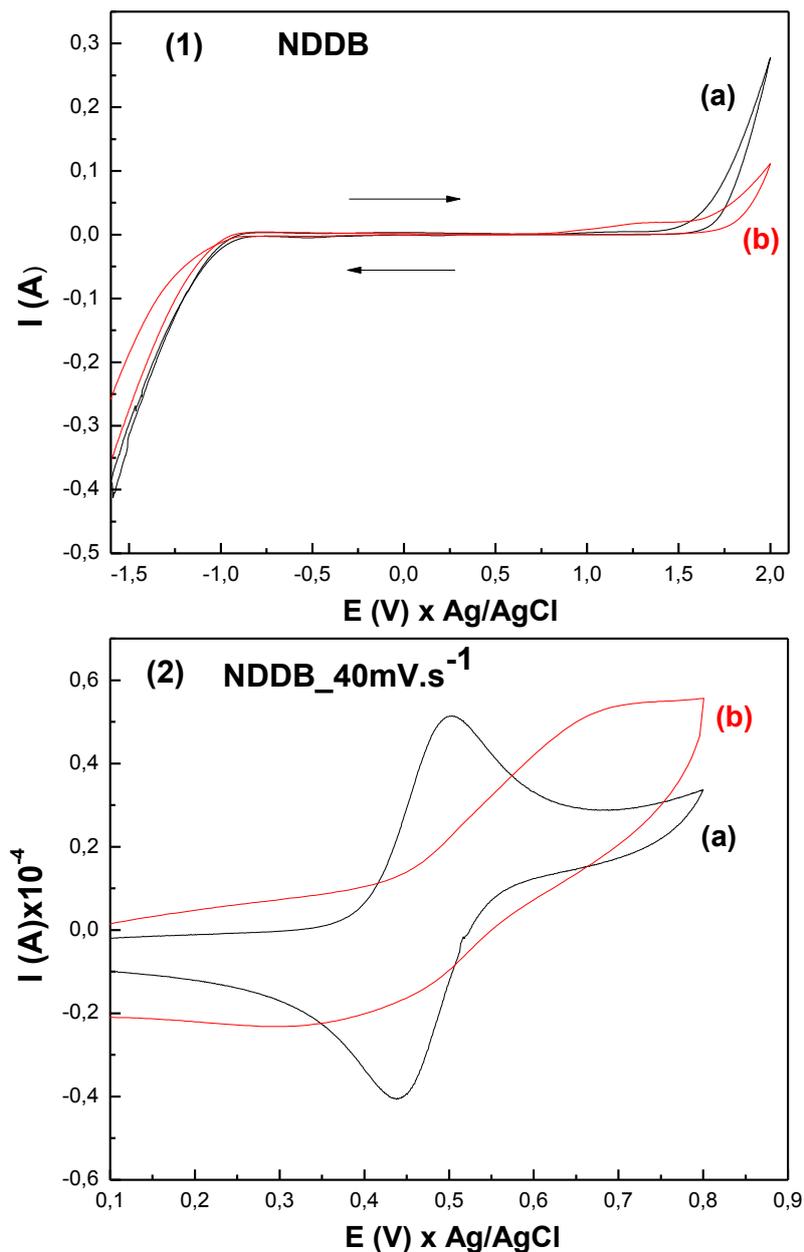
**Figura 5.8** - (1) VC mostrando a janela de potencial em solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  e (2) VC da reversibilidade dos eletrodos de DDB em solução  $1 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  antes (a) e após (b) a degradação eletroquímica do composto bentazona.



Os resultados da Figura 5.9 mostram que também ocorreu uma modificação significativa na superfície do eletrodo de NDDB. Comparando-se o voltamograma da janela de potencial antes (a) e após (b) a degradação do composto bentazona verificamos que a corrente de pico de evolução do oxigênio em aproximadamente 2,0V diminuiu aproximadamente 2,5 vezes, um largo ombro aparece em torno do

potencial de oxidação de 1,3V x Ag/AgCl e o eletrodo se tornou irreversível como pode ser observado no formato do voltamograma obtido da reversibilidade dos eletrodos de NDDB antes e após a degradação eletroquímica do composto bentazona [Figura 5.9 (2)].

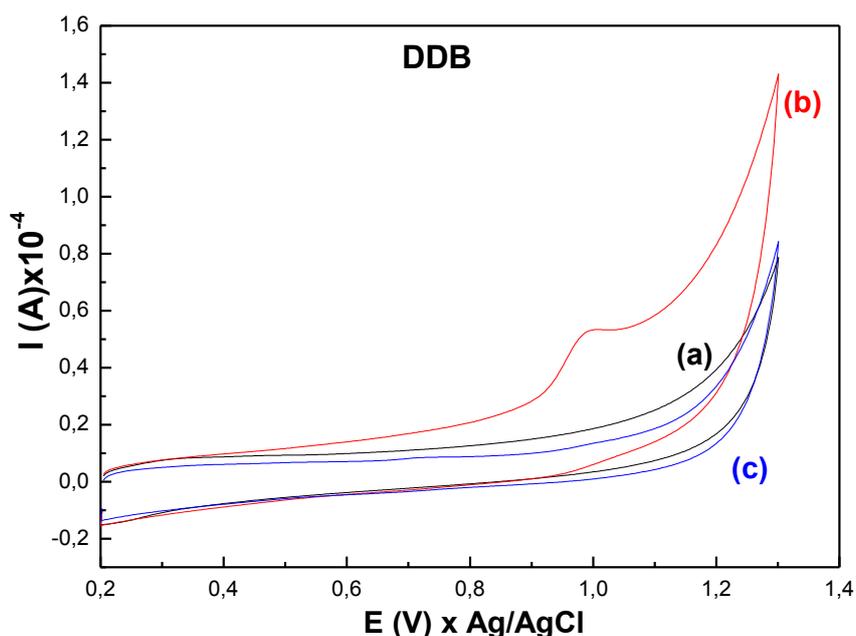
**Figura 5.9** - (1) VC mostrando a janela de potencial em solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (2) VC da reversibilidade dos eletrodos de NDDB em solução 1 mmol.L<sup>-1</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + 0,5 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes (a) e após (b) a degradação eletroquímica do composto bentazona.



Devido aos resultados obtidos nas VC das janelas de potenciais e reversibilidades dos eletrodos de DDB e NDDB um procedimento de limpeza foi elaborado.

Primeiramente, o eletrodo foi lavado em banho de ultrassom com solução  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaOH por 30 minutos, uma vez que durante os experimentos de purificação do composto bentazona verificamos que esse composto é muito solúvel em meio alcalino. Após esse procedimento o eletrodo foi novamente submetido a uma VC para obtenção da janela de potencial no intervalo de potencial entre 0,2 e 1,3V x Ag/AgCl que é o intervalo onde se encontra o potencial de pico anódico do composto bentazona. A Figura 5.10 mostra a janela de potencial obtida antes e após o tratamento com  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaOH, realizada nas mesmas condições descritas anteriormente. Cabe ressaltar que esse procedimento foi realizado primeiramente no eletrodo de DDB, uma vez que esse foi o eletrodo que sofreu maior modificação após a degradação eletroquímica do composto bentazona.

**Figura 5.10** – VC da Janela de potencial obtida antes da degradação do composto bentazona (a), após a degradação do composto bentazona (b) e (c) após o tratamento com  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaOH do eletrodo de DDB.

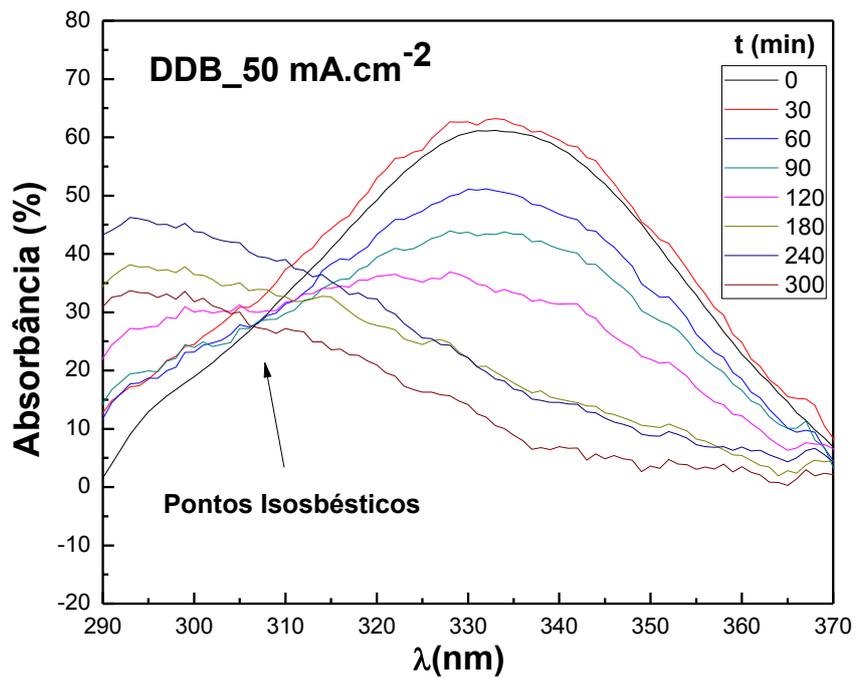
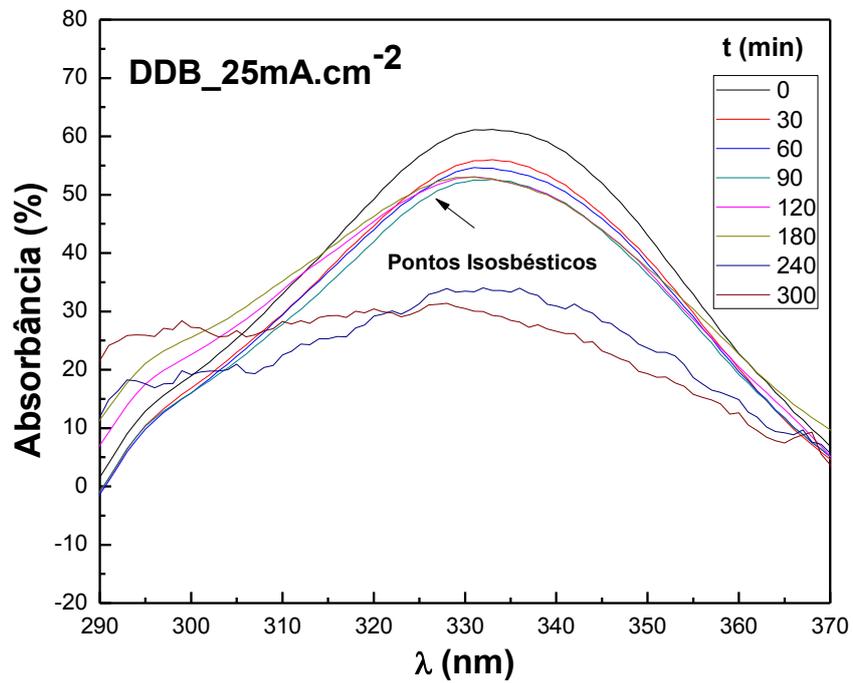


Como pode ser verificado no gráfico da janela de potencial, o tratamento se mostrou aparentemente eficaz, porém o eletrodo repetiu o mesmo comportamento de janela de potencial e reversibilidade indicando que, provavelmente outros compostos intermediários produzidos durante a degradação ainda estariam adsorvidos à superfície do eletrodo. O eletrodo foi então submetido a um banho de ultrassom por 15 min em álcool isopropílico e polarização anódica utilizando-se a técnica de cronoamperimetria sem agitação em  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aplicando-se um potencial

de +3,0V por de 10 min, com posterior ciclagem de 500 vezes no intervalo de potencial de -1 a 2V x Ag/AgCl [190]. Após esse procedimento o eletrodo foi submetido a VC da janela de potencial e reversibilidade nas mesmas condições descritas anteriormente, que indicou que as impurezas ainda estavam presentes e o eletrodo ainda estava resistivo. O mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes, porém na terceira vez o eletrodo apresentou delaminação do filme. Como o tratamento de limpeza da superfície do eletrodo não resultou em sucesso novos eletrodos de DDB e NDDB crescidos nas mesmas condições foram utilizados nas degradações posteriores do composto bentazona.

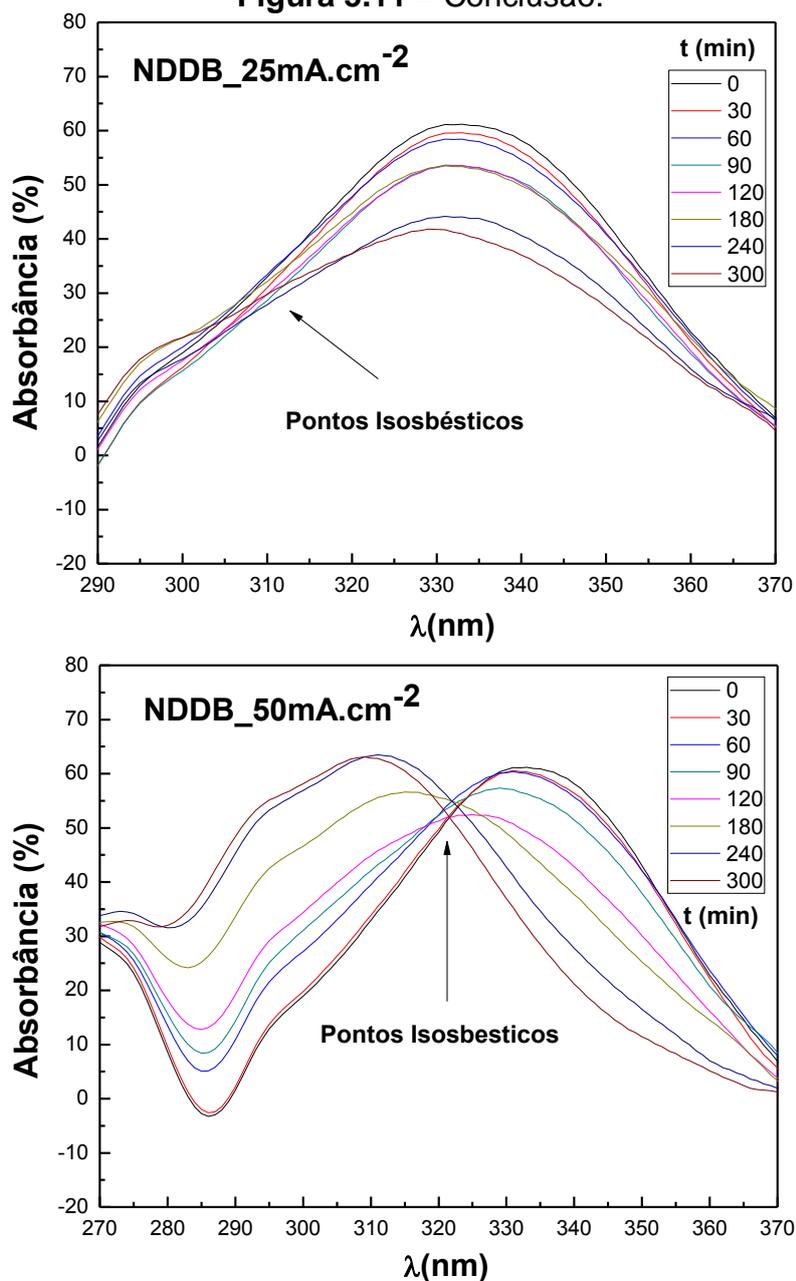
A Figura 5.11 mostra os espectros de absorção de UV/Vis obtidos nas degradações eletroquímicas com os eletrodos de DDB e NDDB do composto bentazona realizadas nas condições experimentais já descritas para as densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup>.

**Figura 5.11** - Espectro de absorção UV/Vis obtidos nas degradações do composto bentazona nos eletrodos de DDB e NDDB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup>.



Continua

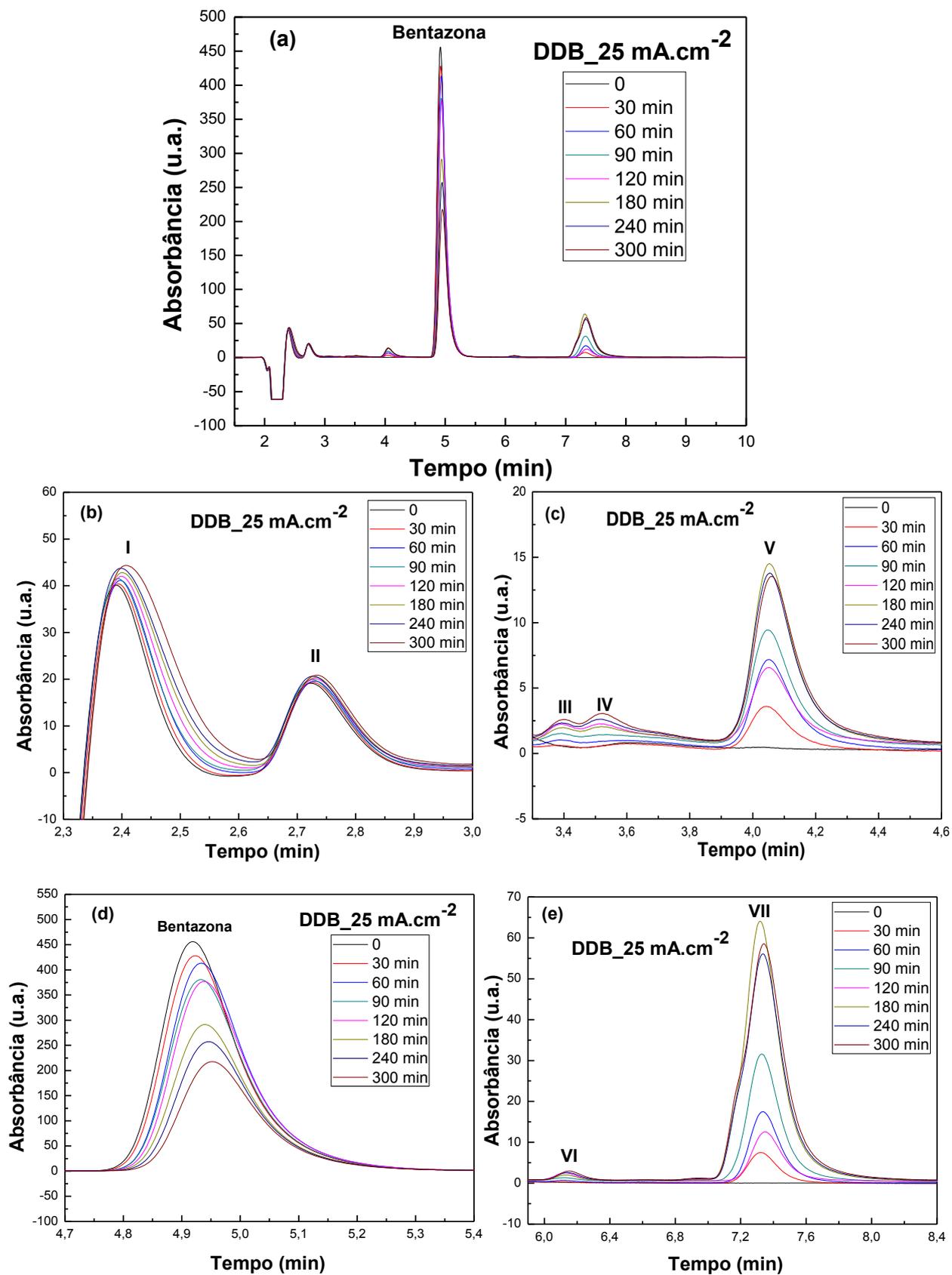
Figura 5.11 – Conclusão.



Conforme pode ser observado na Figura 5.11 os dados obtidos no espectro de absorção de UV/Vis confirmaram que durante a degradação do composto bentazona, o pico de absorção se manteve em torno de 330 nm e que ocorre a formação de pontos isosbéticos em torno dos comprimentos de onda de 310 a 325 nm na degradação do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup>. Também, neste eletrodo para a densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>, estes pontos isosbéticos estão entre os comprimentos de onda de 300 a 320 nm. Para o eletrodo NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup> os pontos isosbéticos estão entre os comprimentos de onda de 300 a 320 nm e

entre os comprimentos de onda de 310 a 325 nm na densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>. Para confirmar a formação de compostos intermediários em cada densidade de corrente e avaliar com maior sensibilidade as degradações, as amostras foram submetidas à análise por CLAE no comprimento de onda de 230 nm, onde o composto bentazona apresentou a maior absorção, nas condições experimentais descritas no item 3.8 desta tese. A Figura 5.12 mostra o espectro de absorção, realizado no CLAE, da degradação do composto bentazona com o eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup> realizada nas mesmas condições mencionadas anteriormente, sendo que na Figura 5.12 (a) é mostrado o espectro total da degradação no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figuras de 5.12 (b) a 5.12 (e) são mostradas as ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 3,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e 5,9 a 8,4 min, respectivamente.

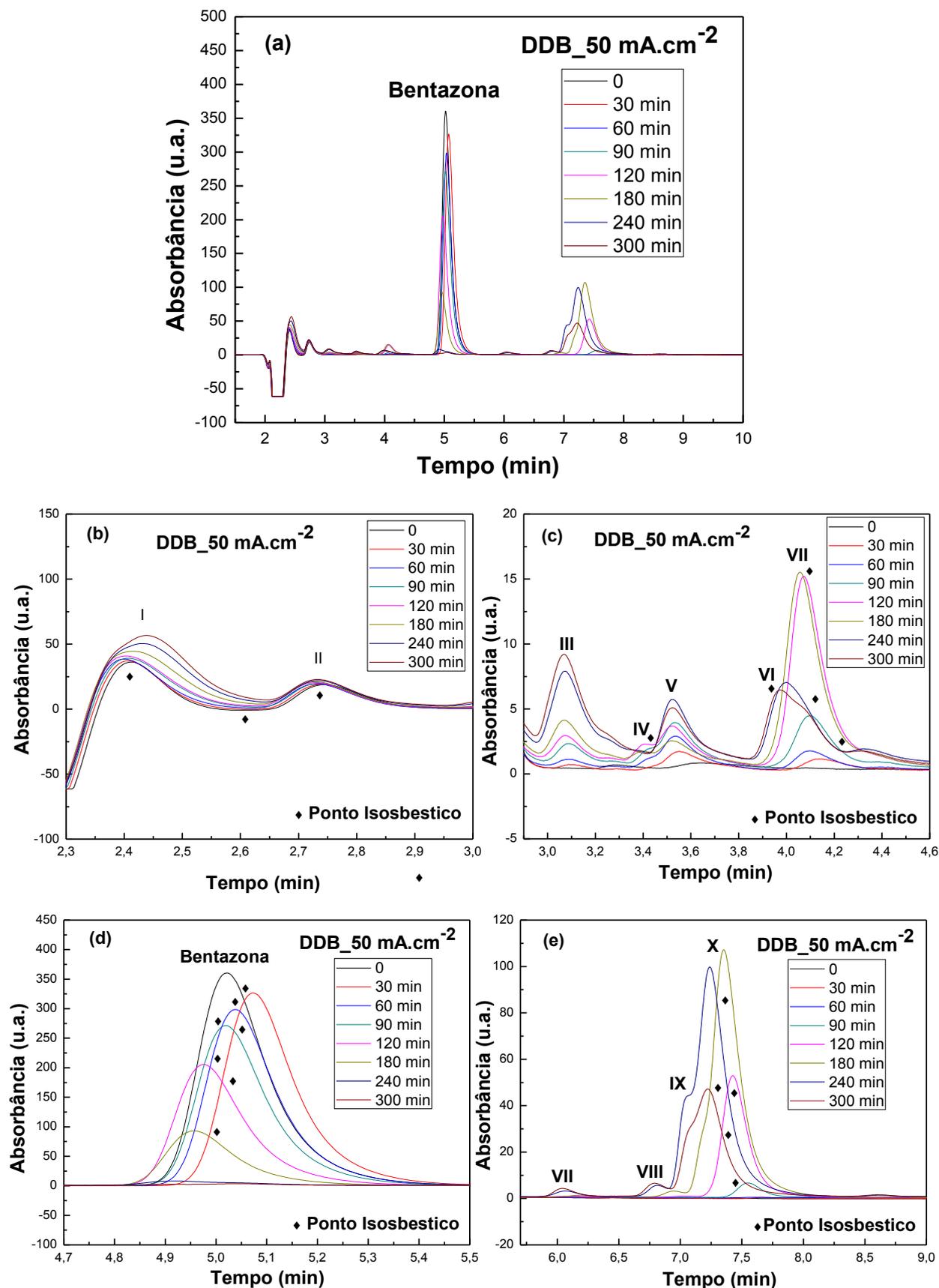
**Figura 5.12** - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



Como pode ser observado na Figura 5.12 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de DDB com densidade de corrente de  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , resultou na formação de sete intermediários e aparentemente nenhum ponto isobéstico foi formado. Também, é possível notar que a degradação do composto bentazona no intervalo de tempo de eletrólise de 90 a 120 min é praticamente a mesma e, que este não foi totalmente degradado a outros intermediários.

Na Figura 5.13 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto betazona quando se utiliza o eletrodo de DDB na densidade de corrente de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figura 5.13 de (b) a (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 2,9 a 4,6 min; 4,7 a 5,5 min e de 5,7 a 9,0 min, respectivamente.

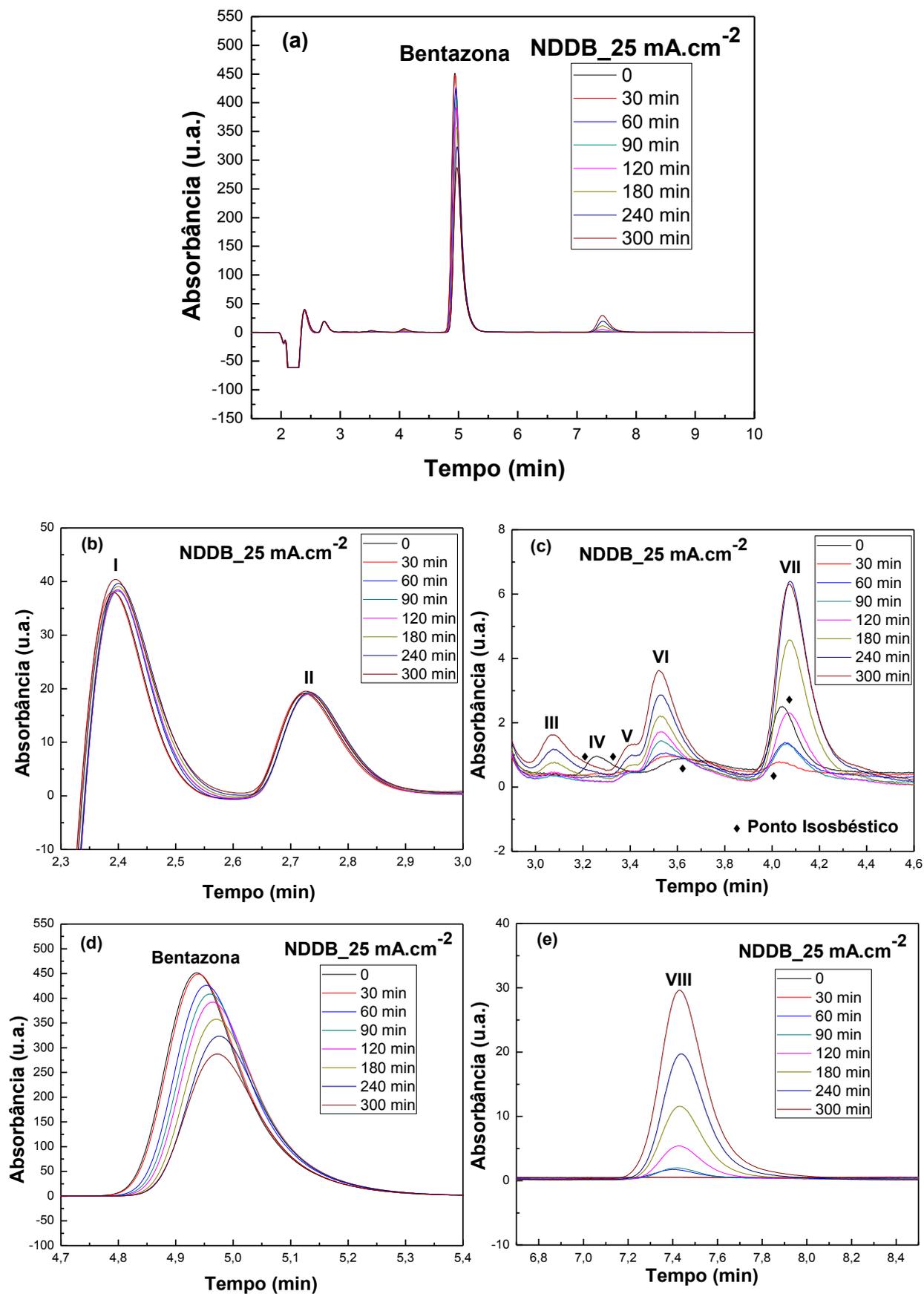
**Figura 5.13** - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



Como pode ser observado na Figura 5.13 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de DDB com densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup>, resultou na formação de dez intermediários e muitos pontos isobésticos. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona foi total nessa densidade de corrente como pode ser verificado na Figura 5.13 (d).

Na Figura 5.14 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup> no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figura 5.14 de (b) a (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 2,9 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 6,7 a 8,5 min, respectivamente.

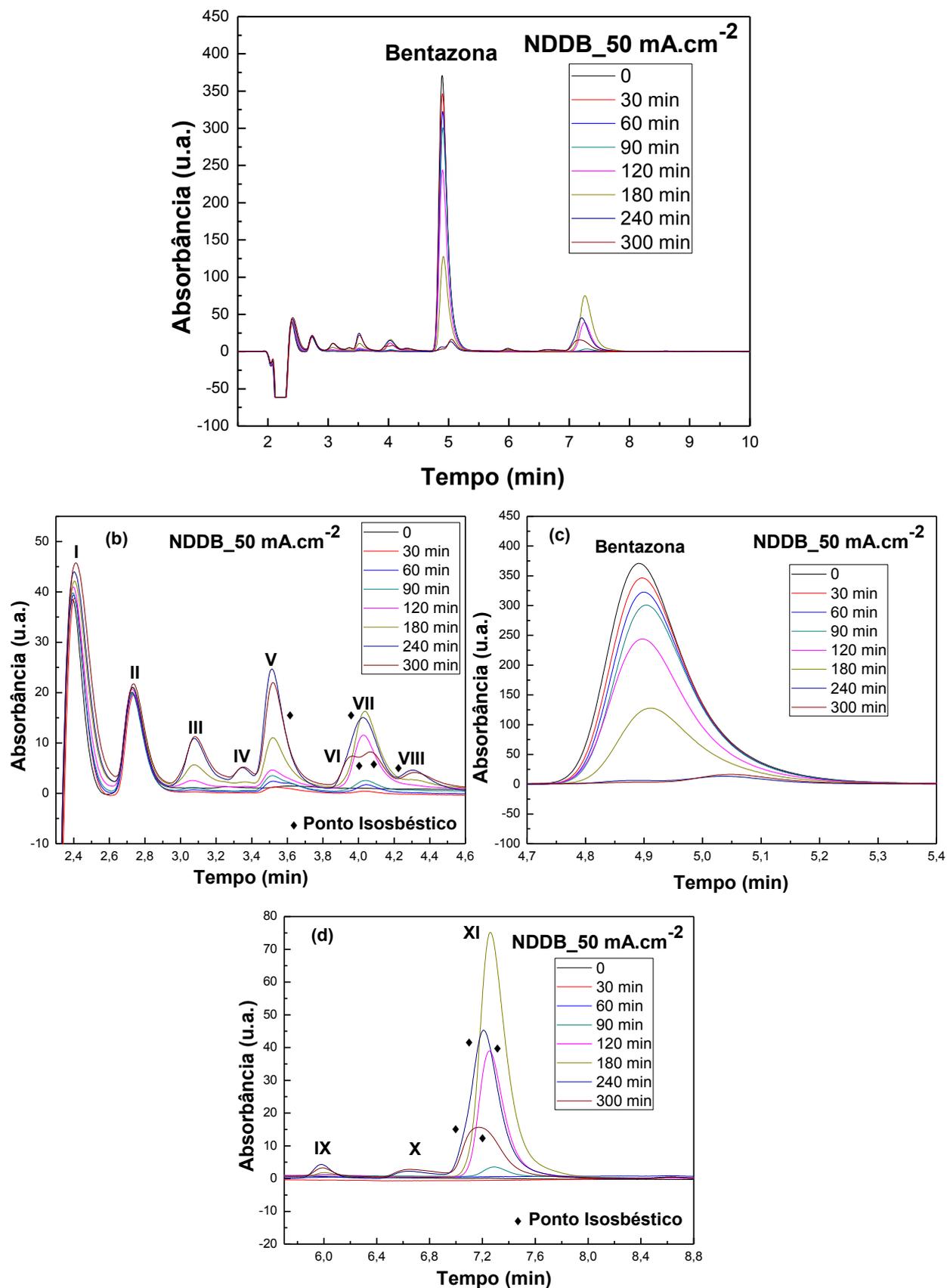
**Figura 5.14** - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$



Como pode ser observado na Figura 5.14 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de NDDB com densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup>, resultou na formação de oito intermediários e muitos pontos isobésticos. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona não foi total nessa densidade de corrente.

Na Figura 5.15 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 50 mA.cm<sup>-2</sup> no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figura 5.15 de (b) a (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 5,7 a 8,8 min, respectivamente.

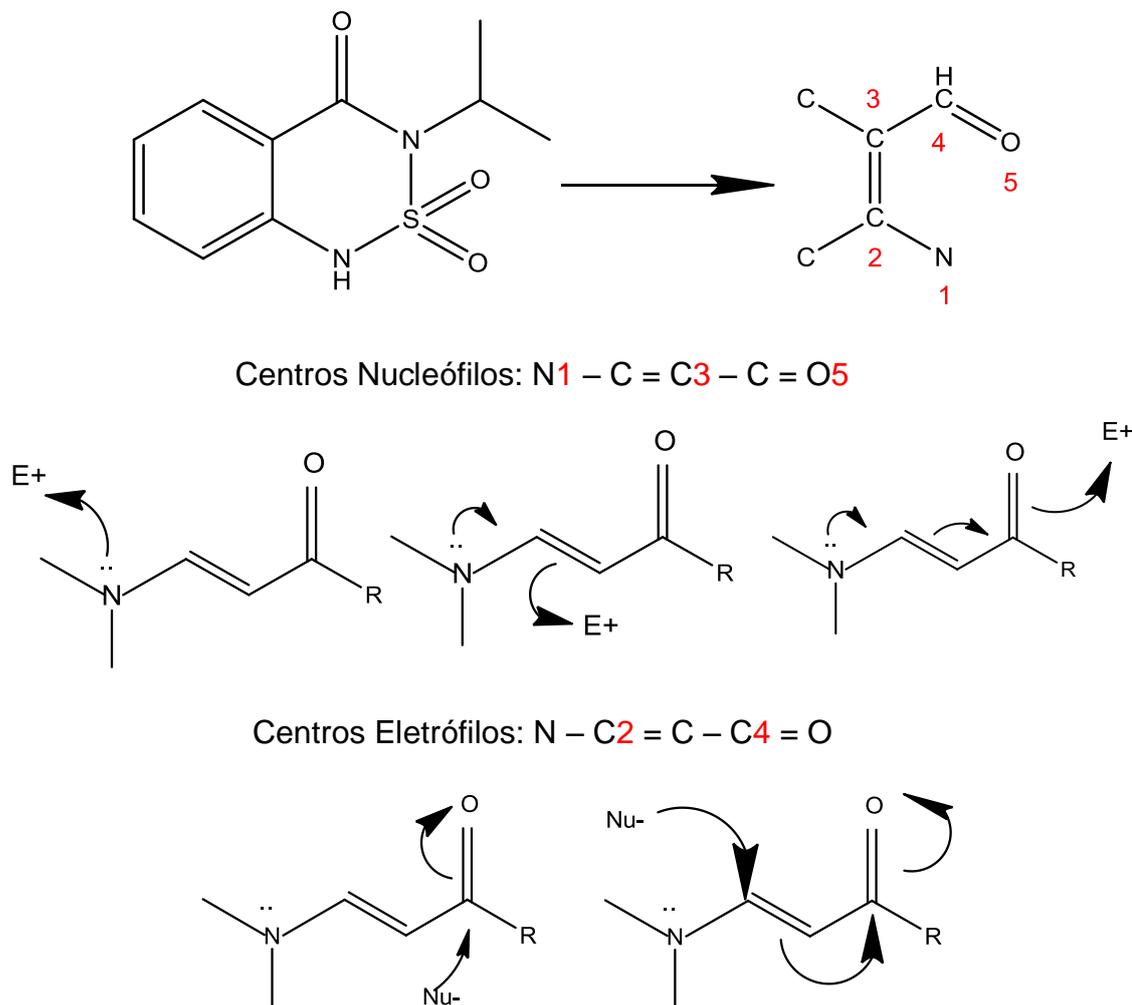
**Figura 5.15** - Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



Como pode ser observado na Figura 5.15 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de NDDB com densidade de corrente de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ , resultou na formação de onze intermediários e muitos pontos isobésticos. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona foi total nessa densidade de corrente, o que pode ser constatado na Figura 5.15 (c).

A existência dos pontos isobésticos denotam a existência de algum equilíbrio químico ácido-base e/ou tautomérico. O composto bentazona pertence à função orgânica enamínona por apresentar em sua estrutura o sistema conjugado  $\text{N-C=C-C=O}$ , o que leva a formação do equilíbrio imino-enamina em meio aquoso [191]. A Figura 5.16 apresenta os três centros nucleofílicos: no nitrogênio (1), no carbono  $\alpha$  ligado ao grupo carbonila (3) e no oxigênio carbonílico (5) e dois centros eletrofílicos: no carbono carbonílico (4) e no carbono  $\beta$  ligado ao grupo carbonila (2), susceptíveis ao ataque eletrofílico. Centros nucleófilos possuem carga negativa e conseqüentemente podem ser atacados por íons carregados positivamente (ataque nucleófilo), por outro lado centros eletrofílicos possuem carga positiva e podem ser atacados por íons carregados negativamente (ataque eletrofílico).

**Figura 5.16** - Centros nucleofílicos e eletrofílicos de um grupo enamina.



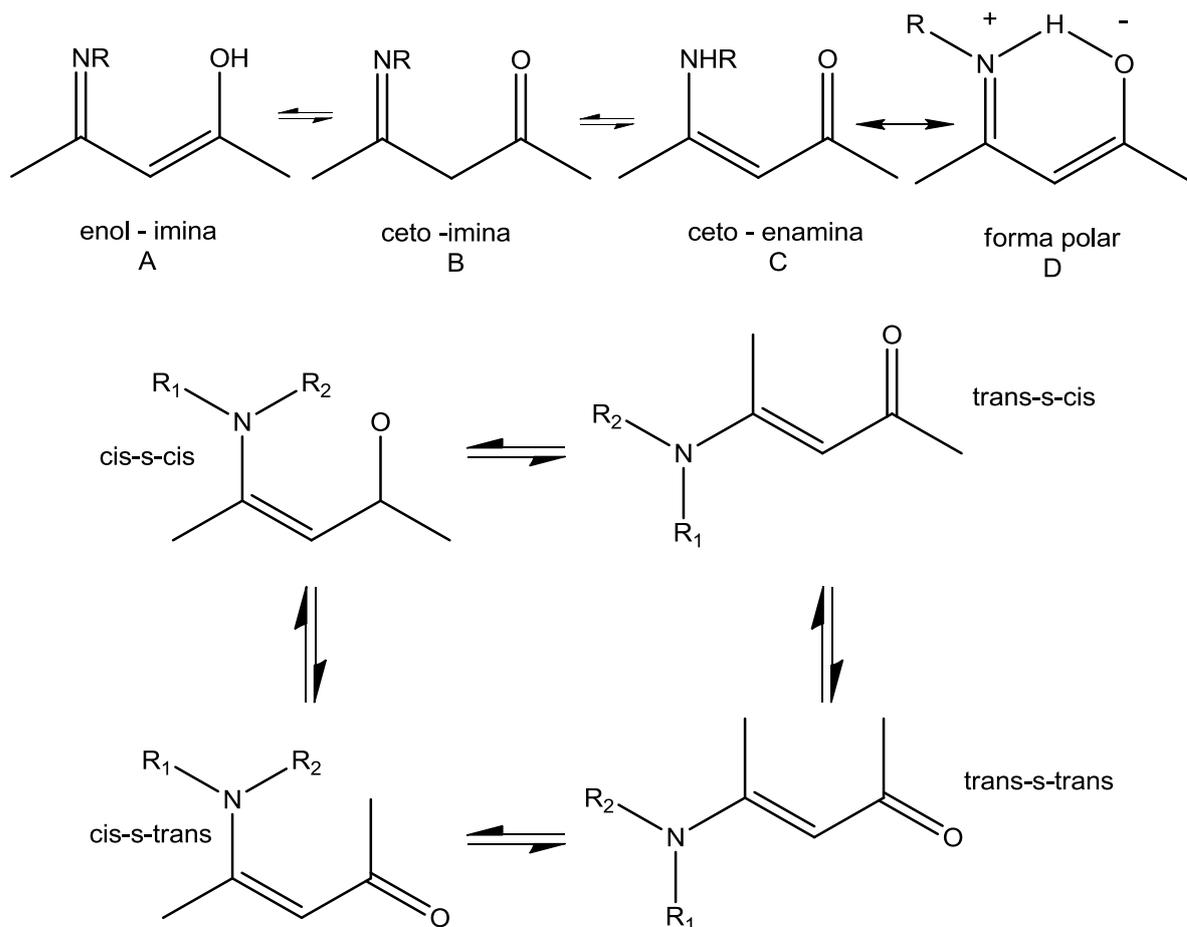
Fonte: [191].

Os centros nucleófilos e eletrofílicos são formados devido ao efeito mesomérico ou de ressonância de compostos que possuem em sua estrutura duplas conjugadas. Esses tipos de compostos são considerados etilenos capto-dativos típicos, devido ao efeito mesomérico dos substituintes acil e amino sobre a ligação dupla (o que também é denominado efeito *pushpull* de elétrons) [191].

Quando o par de elétrons da dupla ligação é deslocado para o carbono de um grupo amina o efeito é classificado como efeito mesomérico negativo (-M) e quando o par de elétrons é atraído pelo oxigênio do grupo carbonila o efeito mesomérico é denominado efeito mesomérico positivo (+M).

O efeito mesomérico em enamionas é, entre outras propriedades, responsável pela coexistência de isômeros conformacionais e configuracionais, devido à restrição rotacional de ligações  $\sigma$  (aumento do caráter  $\pi$  das ligações N-C e C-CO) e à diminuição da barreira de isomerização da dupla ligação olefínica (ligação dupla entre carbonos), podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente. A Figura 5.17 mostra as quatro possíveis formas isoméricas predominantes, porém a predominância e a interconversão entre elas dependem de diversos fatores estruturais, bem como sua configuração espacial, que poderá ser cis – s – cis, cis – s – trans, trans – s – cis e trans – s – trans [192]. O equilíbrio tautomérico imino-enamina também pode favorecer o equilíbrio conformacional [193].

**Figura 5.17** - Isômeros conformacionais e configuracionais devido ao efeito mesomérico em enamionas e as configurações espaciais possíveis.



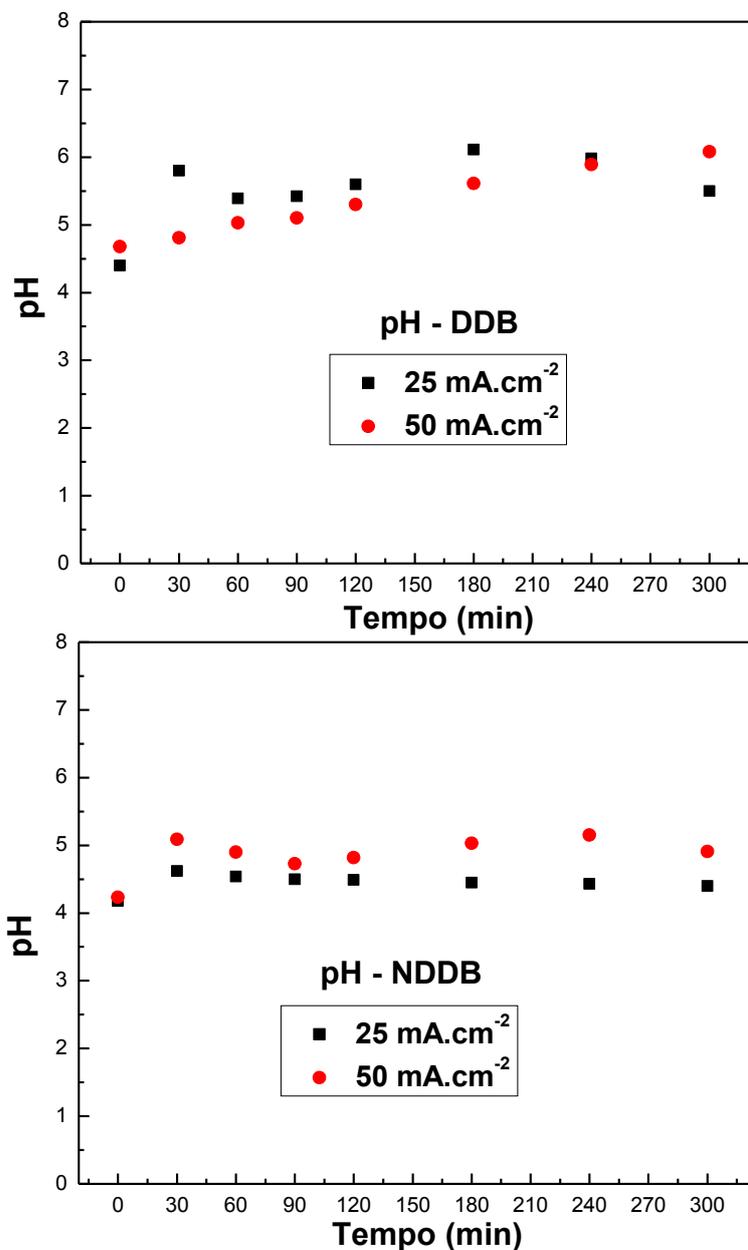
Fonte: [192]

Segundo as pesquisas de Berberidou et al., 2017 [108] os derivados hidroxibentazona e/ou cetobentazona são as principais espécies intermediárias durante os primeiros estágios da degradação fotocatalítica do composto bentazona e em consequência dos ataques dos radicais  $\text{OH}\cdot/\text{O}_2\cdot$  à molécula de bentazona. Esses ataques dão origem a isômeros com pseudos fórmulas moleculares  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}^-$  e  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2^-$ . Essas descobertas são consistentes com a adição de um grupo hidroxilo em diferentes posições no composto original, para produzir derivados mono-hidroxilados. O ataque contínuo do radical  $\text{OH}\cdot$  levaria à formação de mais intermediários hidroxilados distintos, confirmando que a reação de hidroxilação pode ocorrer em vários locais diferentes do composto bentazona, pois esse composto possui anel aromático, grupos metila e isopropila. Outros tipos de isômeros se formariam da perda do grupo  $\text{SO}_2$  e abertura do anel aromático com pseudo fórmulas moleculares tais como:  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^-$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$  e  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Isômero com pseudo fórmula  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}^-$  também foi observado, resultante da perda de um grupo CO da molécula. A hidroxilação pode prosseguir ainda mais, resultando na formação de isômeros tri-hidroxilo e tetra-hidroxilo. A oxidação do anel aromático, em grupos metila e em grupos isopropila podem ainda resultar em isômeros hidroxila/ceto [108].

Diversos estudos na literatura sugerem vias de reações diferentes para a degradação do composto bentazona, porém a detecção dos intermediários foi realizada por diferentes instrumentos de análise como CLAE/MS, sistema CG/MS, sistema LIT-Orbitrap, CL-ISE/MS dentre outros [108,187,194]. Esses diferentes sistemas de análises, leva consequentemente, a diferentes interpretações e permite a discriminação entre espécies isobáricas e íons de interesse, fornecendo informações sobre a massa e pseudo fórmulas moleculares para os diversos isômeros. Portanto, muitos dos intermediários obtidos na aplicação dos eletrodos de DDB e NDDB na degradação eletrolítica do composto bentazona, identificados na análise CLAE, podem ser compatíveis com os citados na literatura, porém esse resultado depende de análises de massa e da determinação da fórmula molecular estimada para serem mais precisos.

Dados da literatura indicam que o pH da solução, pode desempenhar um papel importante na degradação de vários poluentes orgânicos. Algumas propriedades como o estado de carga superficial e o potencial de banda plana, são altamente dependentes do pH, enquanto a atração ou a repulsão eletrostática entre a superfície do catalisador e a molécula orgânica, dependendo da forma iônica do composto orgânico (aniônico ou catiônico) aumenta ou inibe, respectivamente, a taxa de degradação máxima [195,196]. Por exemplo, no trabalho de Philippidis et al. [196], o pH influencia o tamanho dos agregados de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, a interação das moléculas solventes com o catalisador e o tipo de radicais ou intermediários formados durante o processo fotocatalítico. Todos esses fatores influenciam a adsorção de moléculas orgânicas em  $\text{TiO}_2$  e afetam as eliminações observadas [196]. No trabalho de Berberidou et al., 2017 [108] o efeito do pH nas taxas iniciais de degradação do bentazona foi estudado e os resultados indicaram que a medida que o pH aumenta de 3,0 a 6,0 (pH natural), a taxa de degradação inicial, também aumenta em um fator de aproximadamente 6, sendo pH 6.0 o mais favorável para a decomposição do herbicida. No entanto, as taxas de degradação gradualmente diminuem à medida que a fotocátalise se realiza em valores de pH progressivamente mais altos, neutros ou alcalinos [108]. A Figura 5.18 mostra o gráfico de pH obtido nas degradações do composto bentazona, a partir do pH original.

**Figura 5.18** - Gráficos de pH obtido nas degradações do composto bentazona, a partir do pH original para os eletrodos de DDB e NDDB.



A partir dos gráficos da Figura 5.18 verifica-se que a variação de pH, a partir do pH original para o eletrodo de DDB ficou entre pH 4,4 (pH original) e pH 6,1 nas duas densidades de corrente aplicadas e para o eletrodo de NDDB permaneceu entre pH 4,2 (pH original) e pH 5,1, sendo que na densidade de corrente de 25 mA.cm<sup>-2</sup>, praticamente não ocorreu variação. Lembrando que o composto bentazona é um ácido fraco com um valor de pKa de 3.3 [108], portanto, existe predominantemente na forma aniônica em ambientes aquáticos naturais [108].

Assim, soluções com pH inferior a pH 6,0 são favoráveis para manter sua forma aniônica (carga negativa) favorecendo sua atração à superfície de eletrodos de diamante que, por sua vez possui alta estabilidade anódica por apresentar uma ampla janela de potencial, o que o torna um excelente material para a combustão completa de orgânicos em águas residuais tratamento e desinfecção da água. Dependendo do potencial aplicado, a oxidação de compostos orgânicos em eletrodos de diamante pode seguir dois mecanismos [117]:

- Transferência de elétrons na região de potencial antes da evolução do oxigênio (estabilidade da água) e,
- Oxidação indireta via eletro geração de radicais hidroxila, na região de potencial de evolução do oxigênio (decomposição da água).

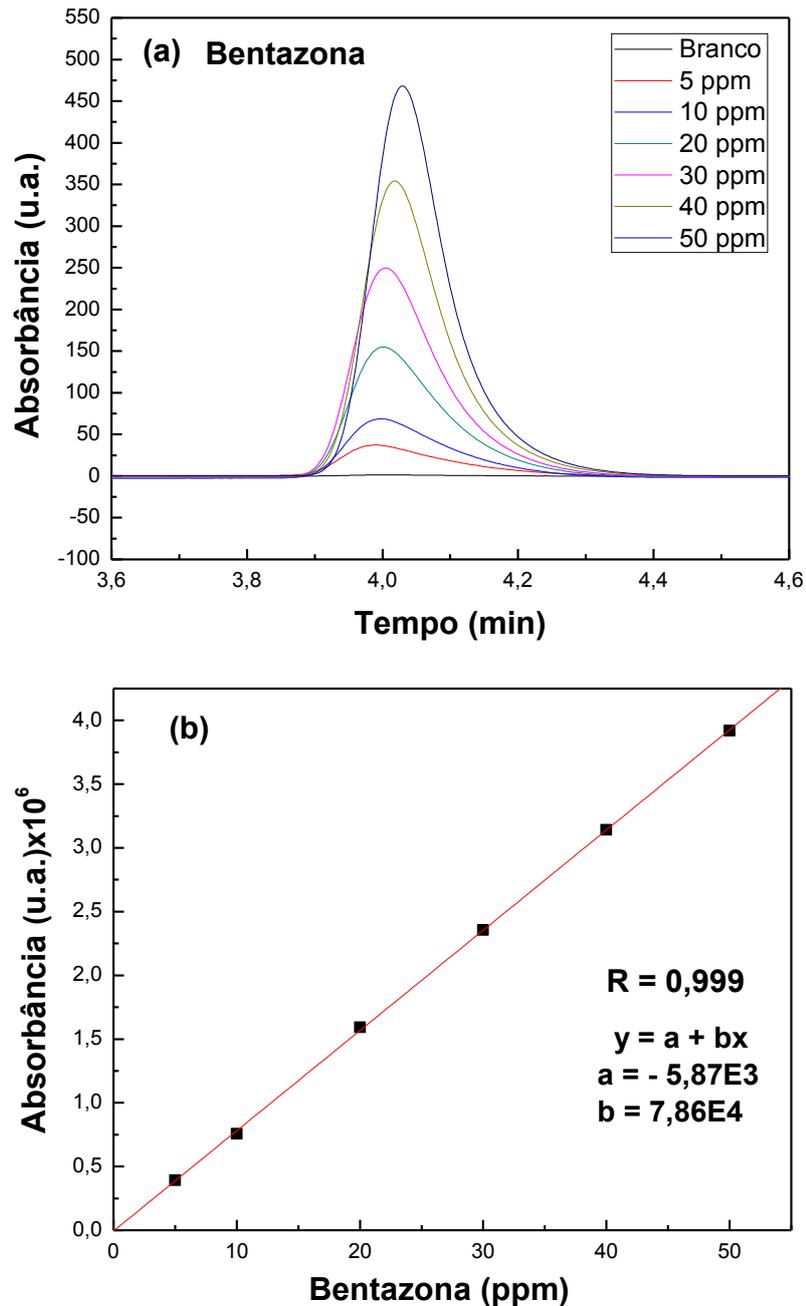
Nos experimentos de degradação eletroquímica desta tese de doutorado, os eletrodos sofreram desativação, porém não foi possível identificar a presença de intermediários adsorvidos à superfície dos eletrodos. Como os espectros de absorção obtidos na degradação mostraram a formação de vários intermediários, acredita-se que um ou mais intermediários foram adsorvidos à superfície dos eletrodos durante a degradação do composto bentazona.

A partir dos resultados relatados acima, foi realizada a verificação dos dados quantitativos resultantes das degradações do composto bentazona. Para a obtenção dos dados quantitativos do decréscimo da concentração do composto bentazona durante a degradação eletroquímica, uma curva de calibração foi elaborada em CLAE, nas mesmas condições das análises de CLAE utilizada nas alíquotas coletadas durante as degradações eletroquímicas.

A curva foi realizada nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm utilizando-se o composto bentazona purificado. A Figura 5.19 (b) mostra a curva de calibração do composto bentazona. A curva obtida apresentou uma linearidade com coeficiente de correlação de 0,999. A partir da equação da reta mostrada no gráfico, torna-se possível montar as curvas de decaimento das concentrações do composto bentazona, onde A é o valor de interceção com o eixo y, B é a inclinação da reta e x é o valor das concentrações das soluções

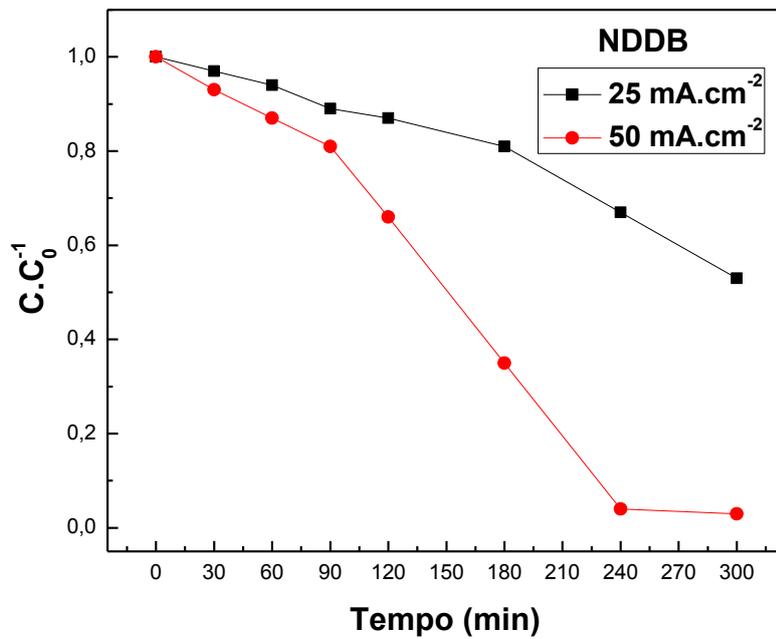
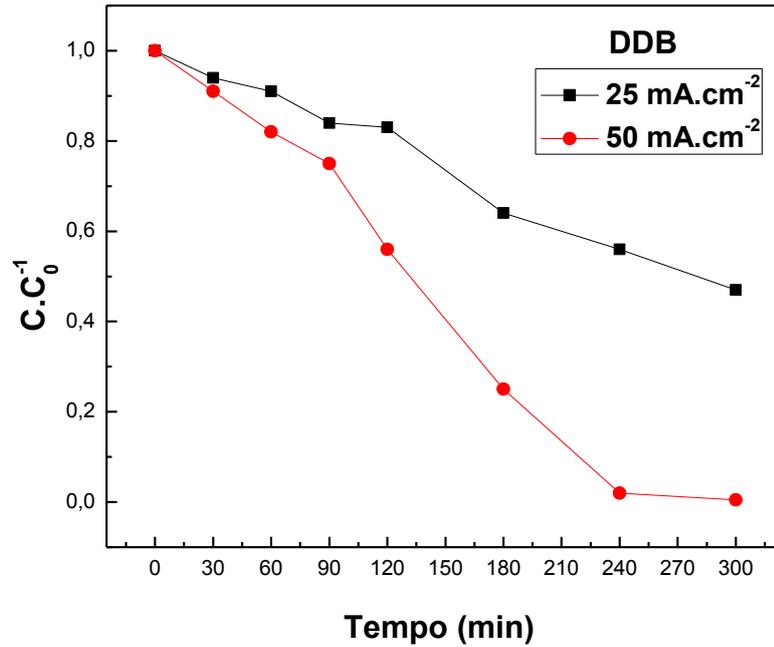
tratadas, porém o software utilizado no aparelho de análises CLAE, fornece os valores quantitativos de cada amostra analisada, sem a necessidade de cálculos posteriores, pois na elaboração do programa de cromatografia a curva traçada é utilizada como padrão para as análises quantitativas.

**Figura 5.19** – Curva de calibração do composto bentazona purificado em  $\lambda = 230$  nm no CLAE.



A Figura 5.20 mostra a curva de decaimento da concentração do composto bentazona em função do tempo de degradação nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup> para os eletrodos de DDB e NDDB.

**Figura 5.20** - Curva de decaimento da concentração do composto bentazona em função do tempo de degradação nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm<sup>-2</sup> para os eletrodos de DDB e NDDB.



Observa-se através dos resultados apresentados na Figura 5.20, que a concentração do composto bentazona não decai de maneira exponencial em função do tempo de eletrólise para os eletrodos de DDB e NDDB para as duas densidades de corrente, porém ressalta-se que a degradação do composto bentazona somente começou a ser efetiva a partir de 90 min de eletrólise para as duas densidades de corrente aplicadas em ambos os eletrodos e que a densidade de corrente de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$  apresentou melhor desempenho para os dois tipos de eletrodo. Considerando-se o perfil não exponencial das curvas de decaimento da concentração do composto bentazona em função do tempo para os eletrodos de DDB e NDDB, principalmente na densidade de corrente de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ , não foi possível inferir sobre a cinética da reação de decomposição e sua constante aparente de velocidade. Acreditamos, que provavelmente a formação de diferentes intermediários e/ou equilíbrios tautoméricos devem interferir na cinética de degradação eletroquímica do composto bentazona e que, provavelmente um ou mais intermediários podem atuar como catalisador ou inibidor durante a cinética de degradação do composto bentazona.

Não obstante os resultados apresentados, a análise da diminuição da concentração do composto bentazona não foi um indicativo da completa remoção da matéria orgânica da solução eletrolisada, isso porque ocorreu a formação de diversos intermediários durante a degradação. Desta maneira, foram realizadas análises de COT para verificar a porcentagem de mineralização do composto degradado durante o processo. Estes resultados estão sendo apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Porcentagem de mineralização na degradação eletroquímica do composto bentazona com os eletrodos de DDB e NDDB nas densidades de corrente aplicadas.

<b>Eletrodo</b>	<b>J (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>%C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>DDB</b>	25	14,20
<b>DDB</b>	50	18,23
<b>NDDB</b>	25	26,26
<b>NDDB</b>	50	60,14

Observando-se os resultados da Tabela 5.1, pode-se verificar que a maior porcentagem de mineralização se deu para o eletrodo de NDDB, nas duas densidades de corrente estudadas, sendo que na maior densidade de corrente o eletrodo obteve o maior desempenho em comparação com o eletrodo de DDB nas mesmas condições. Importante notar que, mesmo os ensaios de degradação não sendo eficazes para o eletrodo de DDB ocorreu um aumento na degradação com o aumento da densidade de corrente.

A partir dos dados obtidos na análise de COT, podemos calcular a energia elétrica específica consumida (CE) por massa de COT removida no processo de degradação eletroquímica do composto bentazona conforme Equação 5.5 [198]:

$$CE = \frac{E_{\text{cell}} \cdot i \cdot t}{m} \quad (5.5)$$

Onde  $E_{\text{cell}}$  é o potencial de célula (V),  $i$  é a corrente aplicada (A),  $t$  é o tempo de eletrólise (h) e  $m$  é a massa de carbono orgânico total removido (g). Os resultados de CE mostrados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Consumo energético em função das densidades de correntes aplicadas na degradação do composto bentazona para os eletrodos de DDB e NDDB.

<b>Eletrodo</b>	<b>J (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>CE (KWh.g<sup>-1</sup>)x10<sup>-3</sup></b>
<b>DDB</b>	25	0,112
<b>DDB</b>	50	0,230
<b>NDDB</b>	25	0,063
<b>NDDB</b>	50	0,071

Os dados da Tabela 5.2 indicam que ocorreu um aumento do consumo energético quando a densidade de corrente aumentou para os dois tipos de eletrodo, porém o consumo energético foi menor quando o eletrodo de NDDB foi utilizado.

Diante dos resultados obtidos nesse estudo é possível observar que a densidade de 50 mA.cm<sup>-2</sup> e a utilização do eletrodo de NDDB, apresentaram uma melhor eficiência no tratamento das soluções contendo o herbicida bentazona. A presença de impurezas de carbono sp<sup>2</sup> pode estar relacionada com a melhor atividade do eletrodo, porém uma metodologia para a limpeza efetiva do eletrodo de NDDB deve ser melhor investigada para a sua completa recuperação.

## 6. CONCLUSÕES

Foram produzidos filmes de DDB e NDDB em substratos de Ti em cinco tipos diferentes de rugosidades de superfície de Ti, para dois diferentes processos de sementeira avaliando-se pelo teste de dureza Rockwell C como esses parâmetros influenciou a adesão dos mesmos. Concluiu-se, que o processo de sementeira associado à rugosidade da superfície do Ti são determinantes para as duas morfologias estudadas. Ambos os filmes sobre Ti Jateado apresentaram melhor aderência. Em relação às sementeiras o melhor resultado foi observado para os filmes de DDB obtidos a partir da sementeira em ultrassom, com partículas de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano, enquanto para NDDB a sementeira por atração eletrostática com partículas de diamante 4 nm em KCl mostrou melhor adesão. Portanto, esses parâmetros de crescimento em ambas morfologias foram adotados na produção de filmes de área 2,5 x 2,5  $\text{cm}^2$  para aplicação no processo de degradação eletroquímica do composto bentazona. Essa degradação, em ambos eletrodos, acompanhado por CLAE, mostrou a formação de vários intermediários e pontos isobéticos. A CLAE também indicou que com o eletrodo DDB na densidade de corrente de 25  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  formaram-se sete intermediários enquanto em 50  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  foram observados dez intermediários. Para o NDDB, na densidade de corrente de 25  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , formaram-se oito intermediários enquanto em 50  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  foram onze intermediários. Associando-se os resultados de COT e de consumo energético o eletrodo NDDB para a densidade de 50  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  apresentou melhor eficiência na degradação da bentazona. Como trabalhos futuros pode-se sugerir um estudo adicional e mais conclusivo em relação ao comportamento dos eletrodos de DDB e NDDB na degradação da bentazona, onde as análises CLAE sejam acompanhadas de espectrofotometria de massa e/ou ressonância magnética nuclear para determinação das massas e fórmulas moleculares aproximadas, respectivamente. Um estudo detalhado na obtenção dos intermediários poderá permitir a proposição de um mecanismo de degradação do composto bentazona em ambos eletrodos estudados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FERNADES NETO, M.L.; SARCINELLI, P.N. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.14, p. 69-78, 2009.
- [2] DAMALAS, C.A.; ELEFTHEROHORINOS, I.G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p. 1402-1419, 2011.
- [3] MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Boletim Epidemiológico Secretaria de Vigilância em Saúde**, v. 44, nº 17 – 2013.
- [4] BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. DEPARTAMENTO DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE AMBIENTAL E SAÚDE DO TRABALHADOR. **Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2016.
- [5] BASF - THE CHEMICAL COMPANY. **Basagran 600**. Disponível em: [www.agro.basf.com.br](http://www.agro.basf.com.br). Acesso em: 20 set. 2017.
- [6] MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.
- [7] QUIROZ, M.A.; SÁNCHEZ-SALAS, J.L.; REYNA, S.; BANDALA, E.R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: role of anodic material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 6-13, 2014.
- [8] CAVALCANTI, E.B.; GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**, v. 47, p. 1803-1815, 2013.
- [9] MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Electrochemical treatment of remazol brilliant blue on a boron doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 138-144, 2009.
- [10] JEVTIĆ, SONJA; ANĐELA STEFANOVIĆ, ANDELA; STANKOVIĆ, DALIBOR M.; PERGAL, MARIJA V.; IVANOVIĆE, ALEKSANDRA T.; ANJA JOKIĆ, ANJA; PETKOVIĆ, BRANKA B. Boron-doped diamond electrode — a

prestigious unmodified carbono electrode for simple and fast determination of bentazone in river water samples. **Diamond and Related Materials**, v.83, p. 133-137, 2018.

[11] HEARTJOIA. **Diamantes**: origem e características. Disponível em: <http://heartjoia.com/3661-diamantes-origem-caracteristicas>. Acesso em 19 set. 2017.

[12] POLINI, R.; MANTINI, F. P.; BARLETTA, M.; VALLE, R.; CASADEI, F. Hot filament chemical vapour deposition and wear resistance of diamond films on wc-co substrates coated using pvd-arc deposition technique. **Diamond and Related Materials**, v.15, p. 1284-1291, 2006.

[13] ZUO, S. S.; YARAN, M. K.; GROTH, T. A.; REINHARD, D. K.; ASMUSSEN, J. Investigation of diamond deposition uniformity and quality for freestanding film and substrate applications. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 300-305, 2008.

[14] WENG, J.; XIONG, L. W.; WANG, J. H.; DAI, S. Y.; MAN, W. D.; LIU, F. Investigation of depositing large area uniform diamond films in multi-mode MPCVD chamber. **Diamond and Related Materials**, v. 30, p. 15-19, 2012.

[15] MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. R.; Mankelevich, Y. A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size, **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 1-9, 2007.

[16] MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth, **Journal of Applied Physics**, v.100, p. 24301, 2006.

[17] BARBOSA, D. C.; ALMEIDA, F. A.; SILVA, R. F.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture, **Diamond and Related Materials**, v.18, p. 1283-1288, 2009.

[18] MANI, R. C.; SHARMA, S.; SUNKARA, M. K.; GULLAPALLI, J.; BALDWIN, R. P.; RAO, R.; RAO, A. M.; COWLEY, J. M. Synthesis and electrochemical characteristics of a nanocomposite diamond electrode. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 5, n.E32, 2002.

- [19] WILLIAMS, O.A.; NESLADEK, M.; DAENEN, M.; MICHAELSON, S.; HOFFMAN, A.; OSAWA, E.; HAENEN, K.; JACKMAN, R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1080-1088, 2008.
- [20] AYRES, Z.J.; NEWLAND, J.C.; NEWTON, M.E.; MANDAL, S.; WILLIAMS, O.A.; MACPHERSON, J.V. Impact of chemical vapour deposition plasma inhomogeneity on the spatial variation of sp<sup>2</sup> carbon in boron doped diamond electrodes. **Carbon**, v. 121, p. 434-442, 2017.
- [21] BARBOSA, D.C.; BARRETO, P.R.P.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 7-9, 2010.
- [22] CICALAA, G.; MAGALETTIB, V.; VALENTINIC, A.; NITTIC, M.A.; BELLUCCID, A.; TRUCCHI, D.M. Photo- and thermionic emission of MWPECVD nanocrystallinediamond films. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 798-803, 2014.
- [23] LI, D.; QIN, Q.H.; ZUO, D.; BOSWELL, R.W.; LU, W.; STACHURSKI, Z. Nanocrystallin diamond thin films synthesis on curved surface. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 34, p. 767-784, 2014.
- [24] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 590-595, 2003.
- [25] WANG, Z. L.; LUO, Q.; LIU, L. W.; LI, C. Y.; YANG, H. X.; YANG, H. F.; LI, J. J.; LU, X. Y.; JIN, Z. S.; LU, L.; GU, C. Z. The superconductivity in boron-doped polycrystalline diamond thick films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 659-663, 2006.
- [26] HU, X. J.; SHEN, Y. G.; HAO, X. P.; WANG, B. Y. W. The structural properties of B-O codoped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 210-212, 2009.
- [27] WANG, Z. L.; LU, C.; LI, J. J.; GU, C. Z. Effect of gas composition on the growth and electrical properties of boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 132-135, 2009.
- [28] FU-CHAO, J.; YI-ZHEN, B.; FANG, Q.; JIAN, S.; JI-JUN, Z.; XIN, J. The influence of gas pressure and bias current on the crystallinity of highly boron-doped diamond films. **New Carbon Materials**, v. 25, n. 5, p. 357-362, 2010.

- [29] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. Revised ed. Singapore: Cengage Learning Asia Pte Ltd, 2016. 1294p.
- [30] MOTT, N. **Metal-Insulator transitions**. London: Taylor and Francis, 1990. p.145-169.
- [31] BUSTARRET, E.; GHEERAERT, F.; WATANABE, K. Dependence of the superconducting transition temperature on the doping level in single-crystalline diamond films. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 237005, 2004.
- [32] EKLMOV, E.A.; SIDOROV, V.A.; BAUER, E.D.; MEL`NIK, N.N.; CURRO, N.J.; THOMPSON, J.D.; STISHOV, S.M. Supercondutividade em diamante. **Nature**, v. 428, p. 542-545, 2004.
- [33] TAKANO, Y.; NAGAO, M; SAKAGUCHI, I.; TACHIKI, M.; HATANO, T. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 2851-2853, 2004.
- [34] BASKARAN, G. Resonating valence bond mechanism of impurity band superconductivity in diamond. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 21, p. 45-49, 2008.
- [35] BOERI, L.; KORTUS, J.; ANDERSEN, O.K. Three-dimensional MgB<sub>2</sub>-type superconductivity in hole-doped diamond. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 237002, 2004.
- [36] BLASÉ, X.; ADESSI, CH.; CONNETABLE, D. The role of the dopant in the superconductivity of diamond. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 237004, 2004.
- [37] YOKOYA, T.; NAKAMURA, T.; MATSUSHITA, T.; MURO, T.; TAKANO, Y.; NAGAO, M.; TAKENOUCHI, T.; KAWARADA, H.; OGUCHI, T. Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond. **Nature**, v. 438, p. 647-650, 2005.
- [38] TAKANO, Y. Superconductivity in CVD diamond films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 253201, 2009.
- [39] UZAN-SAGUY, C.; CYTERMANN, C.; BRENER, R.; RICHTER, V.; SHAANAN, M.; KALISH, R. Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond. **Applied Physics Letters**, v. 67, p. 1194, 1995.
- [40] GRACIO, J.J.; FAN, Q.H.; MADALENO, J.C. Diamond growth by chemical vapour. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 43, p. 374017, 2010.

- [41] BUTLER, J.E.; SUMANT, A.V. The CVD of nanodiamond material. **Chemical Vapor Deposition**, v. 14, p. 146-160, 2008.
- [42] WILLIAMS, O.A. Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p. 621-640, 2011.
- [43] CRISTOPH, E.N.; BOHUSLAV, R.; DOSSGCHN, S.; HIROSHI, U.; NIANJUN, Y. Diamond for biosensor applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 6443, 2007.
- [44] KOPF, A; LUX, B.; HAUBNER, R. S. Substrate effects during nucleation and growth of cvd diamond. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v.11, n.1, p. 11-23, 2001.
- [45] DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings**: development, properties and applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 73p. ISBN (9780815513230).
- [46] LEE, S. T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films; nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25, p. 123-154, 1999.
- [47] KANG, J.; XIAO, C.; XIONG, Y.; WANG, Y. Diamond nucleation and growth under very low-pressure conditions. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1691-1695, 2000.
- [48] SMOLIN, A. A.; RALCHENKO, V. G.; PIMENOV, S. M.; KONONENKO, T. V.; LOUBNIN, E. N. Optical monitoring of nucleation and growth of diamond films. **Applied Physics Letters**, v. 62, p. 3449–3451, 1993.
- [49] YUGO, S.; KANAI, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 58, p.10361038, 1991.
- [50] TANG, Y, H.; ZHOU, X, T.; HU, Y. F. A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 372, p. 320-324, 2003.
- [51] DAENEN, M.; WILLIAMS, O. A.; HAEN, J. D.; NELADEK, M. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. **Physica Status Solidi (A)**, v. 203, p.3005-3010, 2006.
- [52] KIM, J. H.; LEE, S. K.; KWON, O. M.; HONG, S. I. Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD diamond film deposition on SiO<sub>2</sub> with electrostatic self assembly seeding process. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 1218-1222, 2009.

- [53] KIM, J. H.; LEE, S. K.; KWON, O. M.; LIM, D. S. Ultra thin CVD diamond film deposition by electrostatic self-assembly seeding process with nanodiamond particles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 4121-4127, 2009.
- [54] BARROS, R. C. M.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; SOUZA, T. M.; AIROLDI, V. J. T.; LEITE, N. F.; IHA, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond and Related Materials**, v.5, p. 1323-1332, 1996.
- [55] LIU, X.; YU, T.; WEI, Q.; YU, Z.; XU, X. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 82-89, 2012.
- [56] BARKSDALE, J. **Titanium its occurrence, chemistry and technology**. 2. ed. New York: The Ronald Press Company, 1966. 699p.
- [57] LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**. 82. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 2556p.
- [58] BUDINSKI, K.G.; BUDINSKI, M.K. **Engineering materials: properties and selection**. 6. ed. Ohio: Prentice Hall, 1999. 880p.
- [59] BACHE, M. R. A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions. **International Journal of Fatigue**, v. 25, n. 9, p. 1079-1087, 2003.
- [60] BACHE, M. R. Processing titanium alloys for optimum fatigue performance. **International Journal of Fatigue**, v. 21, n. 1, p. 105-111, 1999.
- [61] FROES, F.H.; EYLON, D.; FRIEDMAN, G. **ASM Handbook**. 2. ed. [S.I.] ASM International, 2000. 1146p.
- [62] GERGER, I.; HAUBNER, R. Gradient layers of boron-doped diamond on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4-7, p. 899-904, 2007.
- [63] SOUZA, F. L.; TEODORO, T.Q.; VASCONCELOS, V. M.; MIGLIORINI, F. L.; LIMA, P. C. F.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; HAIDUKE, R. L. A.; LANZA, M. R. V. Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. **Chemosphere**, v.117, p.596-603, 2014.
- [64] MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efficiency study and mechanistic aspects in

the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 5-12, 2016.

[65] FAN, W.D.; JAGANNADHAM, K.; NARAYAN, J. Adhesion of diamond films on Ti-6Al-4V alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 91, n. 1, p. 32-36, 1997.

[66] ASKARI, S.J.; CHEN, G.C.; LU, F.X. Growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on pure titanium by microwave plasma assisted CVD process. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 1086-1092, 2008.

[67] TERRANOVA, M.L.; ROSSI, M.; VITALI, G. Structural investigation of the titanium/diamond film interface. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3552-3560, 1996.

[68] BUCCIONI, E.; BRACA, E.; KENNY, J.M.; TERRANOVA, M.L. Processing structure adhesion relationship in CVD diamond films on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 1, p. 17-24, 1999.

[69] FU, Y.; DU, H.; SUN, C.Q. Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium. **Thin Solid Films**, v. 424, n. 1, p. 107-114, 2003.

[70] GUO, J.; LI, C.; LIU, J.; WEI, J.; CHEN, L.; HUA, C.; YAN, X. Structural evolution of Ti destroyable interlayer in large-size diamondfilm deposition by DC arc plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 237-242, 2016.

[71] GU, Q.; PENG, J.; XU, L.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, Y.; WU, Q.; XIA, H. Preparation of Ti-coated diamond particles by microwave heating. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 909-916, 2016.

[72] LIAO, X.; MU, D.; WANG, J.; HUANG, G.; HUANG, H.; XU, X.; HUANG, H. Formation of TiC via interface reaction between diamond grits and Sn-Ti alloys at relatively low temperatures. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 66, p. 252-257, 2017.

[73] LI, X. J.; HE, L. L.; LI, Y. S.; YANG, Q.; HIROSE, A. Strain-induced ordered structure of titanium carbide during depositing diamond on Ti alloy substrate. **Materials Characterization**, v. 123, p. 227-232, 2017.

[74] ARSENE, S.; BAI, J.B.; BOMPARD, P. Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: part I. Hydride embrittlement in stressrelieved, annealed, and recrystallized

ZIRCALOYS at 20°C and 300°C. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 553-566, 2003.

[75] BAI, J.B.; JI, N.; GILBON, D.; LEBURN, J.L. Microstrutural study by XDR profile anlysis and TEM observations os hydride recrystallized ZIRCALOY-4. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 369-374, 1992.

[76] KULESZA, S.; PATYK, J.K.; DAENEN, M.; WILLIAMS, O.A.; VAN DE PUTTE, W.; FRANSAER, J.; HAENEN, K.; NESLÁDEK, M. Structural investigations of protective polycrystalline diamond coatings on titanium substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 203-207, 2006.

[77] BRAGA, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substratos de titânio puro poroso: uma proposta como aplicação de eletrodo**. 2008, 35p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008.

[78] ÇOMAKLI, O.; YAZICI, M.; YETIM, T.; YETIM, A. F.; ÇELIK, A. The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> film deposited on comercial pure titanium. **Surface and Coatings Technology**, v. 285, p. 298-303, 2016.

[79] BRAGA, N. A.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. C. A.; PIORINO, F. N. Aspectos relacionados à obtenção e à caracterização de titânio com porosidade tridimensional. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 119-124, 2008.

[80] GALVIS, O. A.; QUINTERO, D.; CASTAÑO, J. G.; LIU, H.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; ECHEVERRÍ, F. Formation of grooved and porous coatings on titaniumby plasma electrolytic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, p. 238-249, 2015.

[81] BABAEI, M.; DEGHANIAN, C. Electrochemical assessment of characteristics and corrosion behavior of Zr-containing coatings formed on titanium by plasma electrolyticoxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 79-91, 2015.

[82] DZHURINSKIY, D.; GAO, Y.; YEUNG, W. K.; STRUMBAN, E.; LESHCHINSKY, V.; CHU, P. J.; MATTHEWS, A.; YEROKHIN, A.; MAEV, R. G. Characterization and corrosion evaluation of TiO<sub>2</sub>:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, p. 258-265, 2015.

- [83] DELPHINE, V. R.; ZOUHIR, A. E. H.; EMMANUEL, R. Corrosion resistance in artificial saliva of titanium anodized by plasma electrolytic oxidation in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . **Surface and Coatings Technology**, v. 285, p. 214-219, 2016.
- [84] GAO, M.; ITO, A.; GOTO, T. Effect of laser wavelength on phase and microstructure of  $\text{TiO}_2$  films prepared by laser chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 244, p. 166-172, 2014.
- [85] OHTSU, N.; YOKOI, K.; SAITO, A. Fabrication of a visible-light-responsive photocatalytic antibacterial coating on titanium through anodic oxidation in a nitrate/ethylene glycol electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 262, p. 97-102, 2015.
- [86] MOLCHAN, T. V.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; ZHONG, X.; MOLCHAN, I. S. The effect of postanodizing rinsing on the morphology and composition of porous and nanotubular anodic films generated on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1233-1238, 2015.
- [87] LIU, Z. J.; ZHONG, X.; LIU, H.; TSAI, I. L.; DONATUS, U.; G.E. THOMPSON, G. E. Characterization of anodic oxide film growth on  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  in NaTESi electrolyte with associated adhesive bonding behaviour. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 482-492, 2015.
- [88] BANERJI, A.; BHOWMICK, S.; ALPAS, A. T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 241, p. 93-104, 2014.
- [89] MOLCHAN, T. V.; THOMPSON, G. E.; SKELDON, P.; ZHONG, X.; MOLCHAN, I. S. The effect of postanodizing rinsing on the morphology and composition of porous and nanotubular anodic films generated on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1233-1238, 2015.
- [90] BERTONCINI, E.I. Tratamento de efluentes e reúso da água no meio agrícola. **Revista Tecnologia and Inovação Agropecuária**, p 152-169, 2008.
- [91] LUCHINI, L.C. Dinâmica ambiental dos agrotóxicos. In: RAETANO, C. G.; ANTUNIASSI, U. R. (Eds). **Qualidade em tecnologia de aplicação**. Botucatu: Fepaf, 2004. p 36-39.
- [92] REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H.G. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and surface water and their effectiveness; a review. **Science Total Environment**, v.384, p.1-35, 2007.

[93] FRIED, G.; PETIT, S.; DESSAINT, F.; REBOUD, X. Arable weed decline in Northern France: crop edges as refugia for weed conservation. **Biological Conservation**, v.142, p.238-243, 2009.

[94] CUNHA, J.P.A.R. Simulação da deriva de agrotóxicos em diferentes condições de pulverização. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p.1616-1621, 2008.

[95] PIMENTEL, D. Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. **Spring Science and Business Media**, v.1, p. 89-111, 2009.

[96] BOUTIN, C.; STRANDBERG, B.; CARPENTER, D.; MATHIASSEN, S.K; THOMAS, P. J. Herbicide impact on non-target plant reproduction: what are the toxicological and ecological implications. **Environmental Pollution**, v.185, p. 295-306, 2014.

[97] CHIFU, C.; YUNZHANG, L. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Chemosphere**, v. 67, p. 1010, 2007.

[98] BASF - THE CHEMICAL COMPANY. **Basagran 600**. ficha de segurança. Disponível em: [www.agro.basf.com.br](http://www.agro.basf.com.br). Acesso em: 20 set. 2017.

[99] BESSEGATO, G.G. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 35, p. 332-336, 2012.

[100] ABREU, C. S. V. **Electro-remediação de solos contaminados com pesticidas**. 2008, 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente, Perfil Gestão de Sistemas Ambientais) - Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2008.

[101] FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v 14, p 69-78, 2009.

[102] PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, p. 605-609, 2005.

- [103] ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**, 3.ed. Zurich, Switzerland: VHCA; Wiley, 2003.
- [104] SHARMA, K.P.; SHARMA, S.; SINGH, P.K.; KUMAR, S.; GROVER, R.; SHARMA, P.K. A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. **Chemosphere**, v 69, p 48–54, 2007.
- [105] KÜMMERER, K. J. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354–2366, 2009.
- [106] DAMALAS, C. A.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p. 1402–1419, 2011.
- [107] OTURAN, M.A.; AARON, J.J.; CRIT. The application of electro-fenton process for the treatment of artificial sweeteners. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, v. 44, p. 2577–2641, 2014.
- [108] BERBERIDOU, C.; KITSIOUA, V.; KAZALAA, E.; LAMBROPOULOUA, D.A.; KOURASA, A.; KOSMAB, C.I.; ALBANISB, T.A.; POULIOSA, I. Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: kinetics, intermediates and transformation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 150–163, 2017.
- [109] NATURALTEC. Tratamento físico – químico/fotocatálise (POA). Disponível em: <http://www.naturaltec.com.br/oxidacao-avancada-2/>. Acesso em: 20 set. 2017.
- [110] FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. **Current Topics in Electrochemistry**, v. 5, p. 71-90, 1997
- [111] KRAFT, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 355-385, 2007.
- [112] YANG, N.; FOORD, J. S.; JIANG, X. Diamond electrochemistry at the nanoscale: a review, **Carbon**, v. 99, p. 90-110, 2016.
- [113] MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Journal of Physical Chemistry**, v. 17, p. 2935-2949, 2015.

- [114] BOGDANOWICZ, R.; FABIANSKA, A.; GOLUNSKI, L.; SOBASZEK, M.; GNYBA, M.; RYL, J. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. **Diamond & Related Materials**, v. 39, p. 82-88, 2013.
- [115] PAOLO, A.; ALAIN, D.; RABAH, B.; SABINE, S. Influence of the surface termination on the electrochemical properties of boron-doped diamond (BDD) interfaces. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 402-406, 2008.
- [116] ZHU, X. P.; SHI, S. Y.; WEI, J. J.; LV, F. X.; ZHAO, H. Z.; KONG, J. T.; HE, Q.; NI, J. R. Electrochemical oxidation characteristics of p-substituted phenols using a boron-doped diamond electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 6541-6546, 2007.
- [117] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 191-199, 2005.
- [118] COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1857-1862, 1994.
- [119] RAO, T. N.; LOO, B. H.; SARADA, B. V.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. Electrochemical detection of carbamate pesticides at conductive diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 1578-1583, 2002.
- [120] SELVA, T. M. G.; ARAUJO, W. R.; BACIL, R. P.; PAIXÃO, T. R. L. C. Study of electrochemical oxidation and quantification of the pesticide pirimicarb using a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 588-596, 2017.
- [121] SAMPAIO, M. J.; MARTÍNEZ, L. M. P.; SILVA, A. M. T.; BUIJNSTERS, J. G.; HAN, C. S.; SILVA, C. G.; CARABINEIRO, S. A. C.; DIONYSIOU, D. D.; FARIA, J. L. Nanodiamond–TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic degradation of microcystin-LA in aqueous solutions under simulated solar light. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 58363-58370, 2015.
- [122] DAENEN, M.; ZHANG, L.; ERNI, R.; WILLIAMS, O. A.; HARDY, A.; BAEL, M. K. V.; WANGER, P.; HAENEN, K.; NESLÁDEK, M.; TENDELOO, G. V. Diamond nucleation by carbon transport from buried nanodiamond TiO<sub>2</sub> sol-gel composites. **Advanced Materials**, v. 21, p. 670-673, 2009.
- [123] MARTÍNEZ, L. M. P.; TORRES, S. M.; CARABINEIRO, S. A. C.; BUIJNSTERS, J. G.; FARIA, J. L.; FIGUEIREDO, J. L.; SILVA, A. M. T.

Nanodiamond–TiO<sub>2</sub> composites for heterogeneous photocatalysis. **ChemPlusChem**, v. 78, p. 750, 2013.

[124] HAN, Y. H.; RUAN, X. L.; CHEN, J. Q.; ZHANG, H. M.; ZHAO, H. J.; ZHANG, S. Q. Photoelectrochemical properties and its application of nano-TiO<sub>2</sub>/boron-doped diamond heterojunction electrode material. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, p. 6167-6172, 2013.

[125] GAO, J.; ZHAO, G.; SHI, W.; LI, D. Microwave activated electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid at boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 75, p. 519-525, 2009.

[126] ABDESSALEM, A.K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, M.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M.A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, p. 450-455, 2010.

[127] ABDESSALEM, A.K.; OTURAN, M.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. Treatment of an aqueous pesticides mixture solution by direct and indirect electrochemical advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, p. 468-477, 2010.

[128] PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; ZERBINATI, O.; BORGARELLO, E. Photocatalytic degradation of bentazon by TiO<sub>2</sub> particles. **Chemosphere**, v. 18, p. 1437-1445, 1989.

[129] GKIKA, E.; TSIPI, D.; DASENAKIS, E.; PAPACONSTANTINOU, E.; HISKIA, A. Photolytic decomposition of Benrazone by use of Polyoxometallates. INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 7, 2001, Syros Island, Greece, **Proceedings**, 2001.

[130] SANTOS, M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol**. 2013. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.

[131] XUEZHANG LIU, X.; YUA, T.; WEIA, Q.; YUA, Z.; XU, X. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 82-89, 2012.

[132] MARTIN, H.B.; ARGOITIA, ALBERTO; LANDAU, UZIEL; ANDERSON, ALFRED B.; ANGUS, JOHN C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-

doped diamond electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. 133-136, 1996.

[133] CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron**. 2013. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013.

[134] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**, Rio de Janeiro: LTC, 2000.

[135] VIDAKISA, N.; ANTONIADISA, A.; BILALISB. N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144; p. 481–485, 2003.

[136] GOLDSTEIN, J.J.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A.D.; LYMAN, JR. C.E; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron and x-ray microanalysis**. 2.ed. New York:Plenum Press, 1992. p.466.

[137] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. INSTITUTO DE QUÍMICA (USP). **Central analítica**. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=30>. Acesso em: 11 out. 2017.[125]

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

[139] WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 3.ed. New Jersey: Wiley, 1948. ISBN (13 978-0-471-67879-3).

[140] WANG, J. **Analytical electrochemistry**, 3.ed. New Jersey: Wiley, 1948. ISBN (10 0-471-67879-1).

[141] TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2.ed. São Paulo: EDUSP, 2005.

[142] NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 706-23, 1964.

- [143] GARRIDO, E.M.; LIMA, J.L.C.; DELERUE-MATOS, C.M.; BRETT, A.M.O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbono electrode. Application to the comercial herbicide. **Talanta**, v. 46, p. 1131-1135, 1998.
- [144] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2006.
- [145] ALCAIDE, R.L.M.; FORTI, M.C. **Protocolo para determinação de carbono total em soluções aquosas**. São José dos Campos: INPE, 2012. 12p. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86MTS>.
- [146] COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: \_\_\_\_\_. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 3. ed. Campinas: UNICAMP, 1988. p.179 – 243
- [147] SILVA, C.G.A.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quimica Nova**, v. 34, p. 665-676, 2011.
- [148] TONHI, E.; COLLINS, K.E.; JARDIM, I.C.S.F.; COLLINS, C.H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (clae–fr) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Quimica Nova**, v. 25, p. 616-623, 2002]
- [149] ALCAIDE, R.L.M.; FORTI, M.C. **Manual de procedimentos de cromatografia líquida do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – Laquatec**. São José dos Campos: INPE, 2012.
- [150] WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; D'HAEN, J.; HAENEN, K.; MAES, J.; MOSHCHALKOV, V. V.; NESLÁDEK, M.; GRUEN, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 654-658, 2006.
- [151] AZADFAR, P.; GHORANNEVISS, M.; ELAHI, S,M,; FARHADYAR, N.; ELAHI, A.S. Growth of boron-doped diamond nanoclusters using the HFCVD technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 415, p. 166-169, 2015.
- [152] MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P.J.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, **Diamond and Related Materials** , v. 17, p.105-117, 2008.

- [153] JENG, D. G.; TUAN, H. S.; SALAT, R. F.; FRICANO, G. J. Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates. **Applied Physics Letters**, v. 56, p. 1968, 1990.
- [154] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; PHILO, S. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Transactions of the Royal Society**, v. A 36, p. 2477-2512, 2004.
- [155] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline **Diamond Physical Review B**, v. 63, p.121405(R), 2001.
- [156] JENG, D. G.; TUAN, H. S.; SALAT, R. F.; FRICANO, G. J. Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates. **Applied Physics Letters**, v. 56, p. 1968, 1990.
- [157] BRAGA, N.A., CAIRO, C.A.A., ALMEIDA, E.C., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. Temperature influence on the interlayer and surface morphology of diamond coating on 3D porous titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 1065-1069, 2009.
- [158] TERRANOVA, M. L.; SESSA, V.; ROSSI, M.; VITALI, G.; CAPPUCCIO, G.; VEROLI, C. Analysis of the intermediate layers generated at the film-substrate interface during the CVD process of diamond synthesis. **Journal de Physique IV**, v. 5, 1995.
- [159] BRAGA, N.A., CAIRO, C.A.A., ALMEIDA, E.C., BALDAN, M.R., FERREIRA, N.G. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p.1891-1896, 2008.
- [160] ASKARI S.J. E LU F. Characteristics of a well-adherent nanocrystalline diamond thin film grown on titanium in Ar/CH<sub>4</sub> microwave CVD plasma. **Vacuum**, v. 82, p. 673-677, 2008.
- [161] GROGLER, T.; ZEILER, E.; SINGER, R.; ROSIWAL, S.; DANNENFELDT, M. Growth stages of chemical vapor deposited diamond on the titanium alloy Ti-6Al-4V. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 1658-1667, 1997.
- [162] GUO, L.; CHEN, G. High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1530-1540, 2007.
- [163] BAEK, S.H.; MIHEC, D.F.; METSON, J.B. Effet de champ et ´electronique `a un ´electron dans des nanotubes de carbone auto-assembl´es par CVD

assist'e d'un filament chaud. **International Journal of Modern Physics**, B 17, p. 1127, 2003.

[164] JOFFREAU, P.O.; HAUBER, R.; LUX, B. Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 7, p.186, 1988.

[165] PENG, X.L.; CLYNE, T.W. Formation and adhesion of hot filament CVD diamond films on titanium substrates. **Thin Solid Films**, v. 293, p. 261, 1997.

[166] PARK, S.; LEE, L. Synthesis of diamond films on titanium substrates by hot-filament chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 69, p. 2618, 1991.

[167] CHEN, Q.; LIN, Z. Diamond growth on thin Ti wafers via chemical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 2685, 1995.

[168] FU, Y.; YAN, B.; LOH, N. L.; SUN, C. Q.; HING, P. Deposition of diamond coating on pure titanium using micro-wave plasma assisted chemical vapor deposition. **Journal of Materials Science**, 34, p. 2269-2283, 1999.

[169] ISSAOUI, R.; ACHARD, J.; SILVA, F.; TALLAIRE, A.; MILLE, V.; GICQUEL, A. Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped Diamond. **Physica Status Solidi A**, v. 208, n.9, p. 2023–2027, 2011.

[170] WANG, X.; ZHAO, T.; SUN, F.; SHEN, B. Comparisons of HFCVD diamond nucleation and growth using different carbon sources. **Diamond and Related Materials**, v. 54, n.1, p. 26–33, 2015.

[171] HAQUE, M.S.; NASEEM, H. A.; MALSHE, A.P.; BROWN, W.D. A study of stress in microwave plasma chemical vapor deposited diamond films using X-ray diffraction. **Chemical Vapor Deposition**, v. 3, n.3, p. 129–135, 1997.

[172] GERGER, I; HAUBNER, R. Gradient layers of boron-doped diamond on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 899-904, 2007.

[173] WEI, J.J.; LI, C.H.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. 6909-6913, 2012.

[174] AZADFAR, P.; GHORANNEVISS, M.; ELAHI, S.M.; FARHADYAR, N.; ELAHI, A.S. Growth of boron-doped diamond nanoclusters using the HFCVD technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 415, p. 166-169, 2015.

[175] JENG, D. G.; TUAN, H. S.; SALAT, R. F.; FRICANO, G. J. Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v. 56, p. 1968, 1990.

[176] MIGLIORINI, F. L. **Crescimento de diamante dopado sobre titânio com variação controlada de boro e de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  como eletrodos de alto desempenho aplicados em tratamento de águas.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

[177] PRAWER, S.; NEMANICH, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 362, p. 2537-2565, 2004.

[178] MIGLIORINI, F.L.; ALEGRE, M.D.; BALDAN, M.R.; LANZA, M.R.V.; FERREIRA, N.G. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled  $sp^2/sp^3$  hybridization at different boron levels. **Thin Solid Films**, v. 564, p. 97-103, 2014.

[179] MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J. C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, p. L133, 1996.

[180] BURKE, L. D.; NUGENT, P. F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. **Golden Bull**, v. 31, p. 39, 1998.

[181] GRANGER, M. C.; SWAIN, G. M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 146, p. 4551-4556, 1999.

[182] WANG, S.; SWOPE, V. M.; BUTLER, J. E.; FEYGELSON, T.; SWAIN G. M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H<sub>2</sub>-rich source gases. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 669–677, 2009.

[183] ARISTOV, N.; HABEKOST, A. Cyclic voltammetry - a versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. **World Journal of Chemical Education**, v. 3, p. 115-119, 2015.

[184] XUEZHANG LIU, X.; YU, T.; WEIA, Q.; YUA, Z.; XU, X. G. Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 412, p. 82–89, 2012.

[185] SWAIN, G. M. Electrically conducting diamond thin films. In: BARD, A.J.; RUBINSTEIN, I. (Eds.). **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2004, 181p.

[186] SILVA, F. S.; FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B.; ARRUDA, G. J. **Aplicação de Microeletrodos de Fibra de Carbono para a Detecção Voltamétrica do Pesticida Bentazon**. UEMS-CInAM, 2009.

[187] PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; ZERBINATI, O.; BORGARELLO, E. Photocatalytic degradation of bentazon by  $\text{TiO}_2$  particles. **Chemosphere**, v.18, p. 1437-1445, 1989.

[188] RIVOIRA, L.; DECARLO, R.M.; CAVALLI, S.; BRUZZONITI, M.C. Simple SPE-HPLC determination of some common drugs and herbicides of environmental concern by pulsed amperometry. **Talanta**, v.131, p. 205-212, 2015.

[189] BESSEGATO, G.G.; SANTOS, V.P.; LINDINO, C.A. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por  $\text{TiO}_2$ . **Química Nova**, v. 35, p. 332-336, 2012.

[190] GARBELLINI, G.S.; SALAZAR-BANDA, G.R.; AVACA, L.A. Effects of ultrasound on the degradation of pentachlorophenol by boron-doped diamond electrodes. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, p. 405-415, 2010.

[191] FERRAZ, H.M.C.; PEREIRA, F.L.C. Síntese de enaminonas. **Química Nova**, v. 27, p. 89-95, 2004.

[192] FERRAZ, H.M.C.; GONÇALO, E.R.S. Preparações e aplicações sintéticas recentes de enaminonas. **Química Nova**, v.30, p. 957-964, 2007.

[193] KATRITZKY, A.R.; GHIVIRIGA, I.; ONICIU, D.C.; O'FERRALL, R.A.M.; WALSH, S.M. Estudo do automerismo enol-enaminona de cetonas  $\alpha$ -heterocíclicas por efeitos de deutério em deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$ . **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions**, v. 2, p. 2605-2608, 1997.

[194] GKIKI, E.; TSIPI, D.; DASENAKIS, E.; PAPACONSTANTINO, E.; HISKIA, A. Photolytic decomposition of bentazon by use of polyoxometallates. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 7, 2001. Syros Island, Greece. **Proceeding**, 2001

[195] HELALI, S.; DAPPOZZE, F.; HORIKOSHI, S.; BUI, T.H.; PEROL, N.; GUILLARD, C. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine:

influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 255, p. 50-57, 2013.

[196] PHILIPPIDIS, N.; SOTIROPOULOS, S.; EFSTATHIOU, A.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, p. 129-136, 2009.

[197] TIZAOUI, C.; MEZUGHI, K.; BICKLEY, R. Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone oxidation techniques. **Desalination**, v. 273, p. 197-204, 2011.

[198] SILVA, A.M.T.; NOULI, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; MANTZAVINOS, D. Effect of key operating parameters on phenols degradation during H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 11-22, 2007.

## ANEXOS

### ANEXO 1 – PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÃO EM SIMPÓSIOS E CONGRESSOS

**Santos, M.**; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Different high performance liquid chromatography methods to determine intermediate compounds for phenol oxidation using boron doped ultrananocrystalline diamonds films. **XIII Encontro da SBPMat**, 2014.

Silva, L.M.; **Santos, M.**; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Beloto, A.F.; Ferreira, N.G. Investigation of Boron Doped Nanocrystalline Diamond Films Grown on Porous Silicon Substrate under Different Doping Concentrations. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 158-162, 2014.

**Santos, M.** Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Beloto, A.F.; Ferreira. Boron-Doped Ultra/Nanocrystalline Diamond Films Obtained with Different Growth Times and Boron Doping Levels. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 152-157, 2014.

**Santos, M.**; Campos, R.A.; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Nanocrystalline Diamond Films Prepared with Different Diamond Seeding Processes of 4 Nm and 0.25 Mm Diamond Powders. **Materials Science Forum**, v. 802, p. 146-151, 2014.

**Santos, M.**; Campos, R.A.; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Protocolo de Semeadura co Diamante 4nm. **São José dos Campos – INPE**, 2014.

**Santos, M.** Palestra “Filmes de Diamante Ultrananocristalinos Dopados com Boro Aplicados na Eletrooxidação de Fenol”. **VII Simpósio de Tecnologia da Fatec Pindamonhangaba**, 2014.

Silva, L.C.D.; Jéssica Aparecida Correa Pereira, J.A.C.; **Santos, M.** Riscos Ocupacionais entre Trabalhadores Catadores no Vazadouro a Céu Aberto (lixão) no Município de Pindamonhangaba – um estudo de caso. **VII Simpósio de Tecnologia da Fatec Pindamonhangaba**, 2014.

**Santos, M.**; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Method validations for high performance liquid chromatography and UV/Vis to study intermediates compounds of phenol electrooxidation using boron doped ultrananocrystalline diamonds films. **16th International Society of Electrochemistry**, 2015.

**Santos, M.** Palestra “Reatores Eletroquímicos”. **VIII Simpósio de Tecnologia da Fatec Pindamonhangaba**, 2015.

Iwashita, F.H.; **Santos, M.** Apresentação Oral “Animação Gráfica em 3D do Processo de Crescimento de Diamante Microcristalino em Reator de Deposição

Química a Vapor Assistido por Filamento Quente”. **II Jornada de Iniciação Científica - VIII Simpósio de Tecnologia da Fatec Pindamonhangaba**, 2015.

Silva, L.M.; **Santos, M.**; Baldan, M.R.; Beloto, A.F.; Ferreira, N.G. Electrochemical Characterization of Boron Doped nanocrystalline Diamond Films Grown on Porous Silicon. **Materials Research**. ID: MR-2015-0027.

Silva, L.M.; **Santos, M.**; Baldan, M.R.; Beloto, A.F.; Ferreira, N.G. Boron Doped Ultrananocrystalline Diamond Films on Porous Silicon: Morphological, Structural and Electrochemical Characterizations. **Materials Research**, v. 18, p. 1407-1413, 2015.

Toledo, W.D.T.; Silva, L.M.; **Santos, M.**; Sardinha, A.F.; Ferreira, N.G. Boron doped micro/nanocrystalline diamond electrodes used on the electrochemical flow reactor to degrade brilliant green dye. **MRS Fall Meeting & Exhibit**, 2016.

**Santos, M.** Palestra “Degradação eletroquímica do tricloeteno (TCE)”. **IX Simpósio de Tecnologia & III Jornada de Iniciação Científica da Fatec Pindamonhangaba**, 2016.

Toledo, W.D.T.; Silva, L.M.; **Santos, M.**; Sardinha, A.F.; Ferreira, N.G. Boron doped micro/nanocrystalline diamond electrodes used on the electrochemical flow reactor to degrade brilliant green dye. **MRS Advances**, v. 180, p. 1-6, 2017.

**Santos, M.** Palestra “Estudo da Influência da Rugosidade da Superfície do Substrato de Titânio na Adesão de Filmes de Diamante Micro e Nanocristalino Dopados com Boro”. **X Simpósio de Tecnologia & IV Jornada de Iniciação Científica da Fatec Pindamonhangaba**, 2017.

**Santos, M.**; Silva, R.S.R.; Oishi, S.S.; Ferreira, N.G. Eletrodos de Micro e Nanodiamante Dopados com Boro Aplicados na Degradação do Composto Orgânico Bentazona. **RevistaVirtual de Química**, 2018. Submetido.

## **ANEXO 2 – OUTRAS ATIVIDADES**

- Professora Orientadora para os Monitores da Disciplina de Química – Projeto Cursinho Pré-Vestibulares da Faculdade Estadual de Tecnologia de Pindamonhangaba.
- .- Membro da Comissão Científica do Simpósio de Tecnologia e Jornada de Iniciação Científica da Faculdade Estadual de Tecnologia de Pindamonhangaba.
- Membro Titular da Congregação da Faculdade Estadual de Tecnologia de Pindamonhangaba.
- Membro Avaliador de Projetos de ICT do Núcleo de Pesquisas da Faculdade Estadual de Tecnologia de Pindamonhangaba.
- Membro da Comissão de Evolução Funcional (2018) da Faculdade Estadual de Tecnologia de Pindamonhangaba.