



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/04.24.12.58-TDI

FOTOELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE DIAMANTE DOPADO COM BORO PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE NITRATO

Mildred Caroline Élis Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Andrea Boldarini Couto aprovada em 12 de setembro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DUT8TS>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

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

Membros:

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

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

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

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

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

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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

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



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/04.24.12.58-TDI

FOTOELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE DIAMANTE DOPADO COM BORO PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE NITRATO

Mildred Caroline Élis Ribeiro

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Andrea Boldarini Couto aprovada em 12 de setembro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DUT8TS>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Ribeiro, Mildred Caroline Élis.

R354f Fotoeletrodeposição de cobre sobre diamante dopado com boro para aplicação na remoção de nitrato / Mildred Caroline Élis Ribeiro. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xx + 81 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/04.24.12.58-TDI)

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

Orientadores : Drs. Mauricio Ribeiro Baldan, e Andrea Boldarini Couto.

1. diamante dopado. 2. fotoeletrodeposição. 3. remoção de nitrato. 4. cobre. I.Título.

CDU 544.6:620.1



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

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

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

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Andrea Boldarini Couto



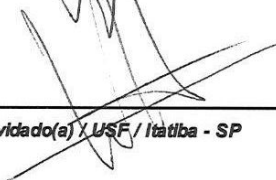
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



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

Dr. Washington Luiz Alves Corrêa



Convidado(a) / USF / Itáiba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Mildred Caroline Elis Ribeiro**

São José dos Campos, 12 de Setembro de 2013

*“A diferença entre o sonho e a realidade é a quantidade certa de
tempo e trabalho.”*

William Douglas

*A meus pais, Rodolfo Siqueira Ribeiro e Zilda Tereza de
Andrade, e ao Marcio Henrique.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais Rodolfo Siqueira Ribeiro e Zilda Tereza de Andrade, pelos seus ensinamentos e apoio em todos os instantes de minha vida.

Ao Marcio Henrique da Silva Gomes, pelo companheirismo e apoio nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos do INPE, Marina Borgert, Guilherme Faria da Silva, Valerie Cecile Corcuera, Lays Ribeiro Dias, Cíntia Macedo de Lima e Samantha de Fátima Magalhães Mariano, pela amizade e pela colaboração durante as matérias do curso.

Aos meus orientadores Dr. Maurício Ribeiro Baldan e a Dra. Andrea Boldarini Couto, pela orientação e oportunidade.

À Maria Lucia Brison, pelas imagens de microscopia eletrônica, à Wanderlene Carvalho de Oliveira, pelo auxílio no laboratório, e ao Wanderson Carvalho por me ajudar com a manutenção dos reatores.

A todos os colegas do Grupo LABEMAC e do Laboratório Associado de Materiais e Sensores/LAS.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/CAPES, pelo suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da degradação eletroquímica do nitrato utilizando como catodo eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) modificados por fotodeposição de partículas de cobre e como anodo o DDB não modificado. Os filmes de DDB foram produzidos com duas dopagens diferentes de $2,7 - 5,7 \times 10^{19}$ e $1,6 - 1,6 - 3,0 \times 10^{20}$ B cm⁻³, calculadas por Mott-Schottky Plot. A caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos filmes de DDB foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman e Voltametria Cíclica. Essas caracterizações mostraram que os filmes de DDB apresentaram uma alta qualidade. Foi observado que os filmes de DDB com diferentes dopagens apresentaram morfologia similar, A eletrodeposição e fotoeletrodeposição de cobre sobre os filmes DDB foram avaliadas por Voltametria Cíclica e Microscopia Eletrônica. Verificou-se que os depósitos de cobre por fotoeletrodeposição em meio neutro apresentaram uma alta densidade e uniformidade sobre a superfície do DDB. Quanto à influência da dopagem na fotoeletrodeposição de cobre verificou-se que nos filmes mais dopados as partículas de cobre estavam distribuídas de maneira mais homogênea. Em relação à remoção de nitrato constatou-se que as melhores condições são as seguintes: densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , catodo de DDB modificado com partículas de cobre que dificulta a adsorção de íons H⁺ sobre a superfície do catodo favorecendo a redução de nitrato e o meio básico que favorece a ação catalítica do cobre.

COPPER PHOTOELECTRODEPOSITION ON BORON DOPED DIAMOND FOR NITRATE REMOVAL APPLICATION

ABSTRACT

This work presents the nitrate degradation study using as cathode boron doped diamond (BDD) electrodes modified with copper particles by photoelectrodeposition and as anode the BDD without modification. The BDD films were obtained at two different doping levels of $2,7 - 5,7 \times 10^{19}$ and $1,6 - 3,0 \times 10^{20}$ B cm^{-3} , evaluated by Mott-Schottky Plots. The morphological, structural and electrochemical characterizations of BDD film were carried out by Scanning Electron Microscopy, Raman Spectroscopy, and Cyclic Voltammetry. These characterizations showed the BDD films with high quality. It was observed that films with different doping BDD showed similar morphology that can be associated with the deposition time and reactor configuration. Copper electrodeposition and copper photoelectrodeposition under BDD films were evaluated by Cyclic Voltammetry and Scanning Electron Microscopy. The copper deposited by photoelectrodeposition in neutral medium presented higher density and uniformity all over the BDD surface. On the other hand, the influence of doping BDD films in the copper photoelectrodeposition showed the copper particles distributed more homogeneity under the BDD films over doped. The best conditions for nitrate removal was current density 20 mA cm^{-2} , BDD film using as cathode modified with copper particles that hinders the adsorption of H^+ ions on the cathode surface favoring the reduction nitrate and basic medium that favors the catalytic action of copper.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Ciclo do nitrogênio. Fonte: Adaptada de ref. [17].....	7
Figura 2.2 - Esquema do efeito dos elétrons foto gerados em um material semicondutor. Fonte: Adaptada de ref. [44]	16
Figura 2.3 - Esquema geral de deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD. Fonte: Adaptada ref. [46].....	19
Figura 2.4 - Esquema da banda de valência e da banda de condução A) metais e B) semicondutores e isolantes. Fonte: Adaptada de ref. [52].....	21
Figura 2.5 - Esquema da incorporação do átomo de boro na rede cristalina do diamante. Fonte: Adaptado de ref. [55].....	22
Figura 2.6 - Esquema de deposição dos filmes. Fonte: Adaptada de ref. [58] .	25
Figura 3.1 - Imagem do reator utilizado para o crescimento dos filmes de DDB.	30
Figura 3.2 - Esquema empregado na fotoeletrodeposição das partículas de cobre sobre o filme de DDB	35
Figura 3.3 - Imagem referente ao esquema adotado para eletrólise.....	38
Figura 4.1 - Micrografias de filmes de DDB com dopagem variadas :A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.....	41
Figura 4.2 - Imagem MEV do corte da seção transversal dos filmes de DDB com diferentes dopagens A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm	43
Figura 4.3 - Espectro Raman dos filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.....	45
Figura 4.4 - Curvas de MSP para filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm. As medidas foram realizadas com frequência de 10 kHz e 40 mV de amplitude.....	47
Figura 4.5 - Voltamogramas cíclicos do cobre em diferentes meios: A) meio ácido (HClO ₄) e B) meio neutro (NaClO ₄)	50
Figura 4.6 - Imagens MEV de depósitos sobre filmes de DDB A) HClO ₄ sem luz UV, B) HClO ₄ com luz UV , C) NaClO ₄ sem luz UV D) NaClO ₄ com luz UV	54
Figura 4.7 - Voltamogramas cíclicos do cobre em filmes de DDB com diferentes dopagens.....	58
Figura 4.8 - Imagem MEV do depósito de cobre sobre filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.....	59
Figura 4.9 - Eletrólise em meio neutro em diferentes densidades de corrente	61
Figura 4.10 - Eletrólise em meio diferentes meios.	65
Figura 4.11 – Eletrólise utilizando catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial em diferentes meios A) neutro, B) básico e C) ácido.....	69

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1- Propriedades gerais do diamante. Fonte: Adaptada de ref. [46] ...	17
Tabela 4.1 - Taxa de crescimento dos filmes de DDB com dopagens variadas	44
Tabela 4.2 - Reações que podem ocorrer na presença da radiação UV: A) em meio ácido ($1\text{mmol L}^{-1}\text{ CuSO}_4 + 50\text{ mmol L}^{-1}\text{ HClO}_4$ e B) em meio neutro (1 $\text{mmol L}^{-1}\text{ CuSO}_4 + 50\text{ mmol L}^{-1}\text{ NaClO}_4$).....	56
Tabela 4.3 - Remoção de nitrato em diferentes densidades de corrente.	63
Tabela 4.4 - Remoção de nitrato em diferentes meios.....	66
Tabela 4.5 - Eletrólise utilizando catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial em diferentes meios	70

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Contaminação da água por nitrato	5
2.2 Diamante	16
2.2.1 Deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD com ativação via filamento quente	19
2.2.2 Diamante dopado com boro (DDB).....	20
2.3 Eletrodeposição.....	22
2.4 Foto efeito e Fotoeletrodeposição	25
2.5 Determinação da concentração de portadores – Gráficos Mott-Schottky..	26
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Parte I.....	29
3.1.1 Crescimento dos filmes de DDB	29
3.1.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de DDB.....	30
3.2 Parte II.....	32
3.2.1 Voltametria cíclica.....	33
3.2.2 Cronoamperometria	34
3.3 Parte III.....	35
3.3.1 Cromatografia	35
3.3.2 Remoção de nitrato	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos filmes de DDB. 41	
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura	41
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	44
4.1.3 Curvas de Mott-Schottky Plot	46
4.2 Eletrodeposição e Fotoeletrodeposição de cobre sobre filmes de DDB....	48

4.2.1	Influência da luz UV e do meio na deposição de partículas de cobre sobre filmes de DDB	48
4.2.2	Influência da dopagem dos filmes de DDB na Fotoeletrodeposição de partículas de cobre	57
4.3	Remoção de nitrato	60
4.3.1	Influência da densidade de corrente na remoção de nitrato em meio neutro.	60
4.3.2	Influência do pH na remoção de nitrato	64
4.3.3	Influência do cobre na remoção de nitrato	68
5	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação é parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre no curso de pós-graduação de Engenharia e Tecnologia Espaciais na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O desenvolvimento da parte experimental foi realizado no Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos (LABEMAC), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O grupo LABEMAC é reconhecido por sua vasta experiência em trabalhos relacionados à deposição de filmes de diamante empregando a técnica de deposição química em fase vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*).

A água é um recurso natural essencial à vida. A superfície terrestre é composta por cerca de 80% de água, mas apenas uma pequena parcela de aproximadamente 3% dessa água é potável, ou seja, água que pode ser consumida [1, 2]. Porém, 77% da água potável estão localizados nas geleiras dos círculos polares e o restante 33% está presente nas águas superficiais e subterrâneas [1]. No entanto, as ações do homem como a urbanização, a industrialização e as atividades agrícolas entre outras, tem causado problemas ao meio ambiente como contaminação da água [2]. A água tem sido contaminada por compostos orgânicos e inorgânicos, e entre os compostos inorgânicos o nitrato se destaca como um dos maiores contaminantes da água.

O nitrato é indispensável ao metabolismo da maioria das plantas, por isso é amplamente utilizado na agricultura como fertilizante para melhorar a produção agrícola [3]. O emprego excessivo de fertilizantes, os efluentes domésticos e os resíduos industriais têm provocado um aumento no nível de nitrato na água. Esse aumento pode ocasionar problemas ao meio ambiente, como a eutrofização, e à saúde humana, como a Síndrome do bebê azul. Devido aos problemas associados ao excesso de nitrato na água a Organização Mundial da Saúde estabeleceu no *Guidelines for Drinking-water Quality* sobre *Nitrate and nitrite in drinking-water* publicado em 2011 que quantidade aceitável de nitrato na água é de 50 mg L⁻¹ [3].

Vários estudos estão sendo desenvolvidos visando à remoção do nitrato da água empregando diferentes técnicas como: tratamento biológico [4], troca iônica [5], osmose reversa [6], catálise heterogênea [7] e eletroquímica [8, 9, 10,11,12]; cada técnica apresenta vantagens e desvantagens. Entre as técnicas mencionadas à eletroquímica destaca-se na remoção de nitrato, pois apresenta um custo relativamente baixo, necessita de pequenas áreas de implantação e principalmente por ser considerada uma técnica ambientalmente correta, pois utiliza elétrons nos processos de oxidação e redução [8, 9, 12]. Essa técnica permite que sejam aplicados diferentes materiais como anodo e catodo, o que interfere diretamente nos produtos formados. O diamante dopado com boro (DDB) tem se apresentado como um excelente material para ser empregado como eletrodo devido as suas características tais como: resistência à corrosão, ampla faixa de potencial, baixa corrente de fundo entre outras [13, 14].

Considerando a necessidade da diminuição da contaminação da água pelos íons nitrato por meio da utilização de uma técnica eficiente, segura e ambientalmente correta; este trabalho estudou a remoção de nitrato com a utilização de um filme DDB modificado com cobre como catodo e um filme de DDB sem modificação superficial como anodo.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o nitrato mostrando a importância desse íon, os limites aceitáveis do nitrato na água, os problemas causados pelo seu uso excessivo e os estudos que estão sendo elaborados para degradação do nitrato. Neste capítulo também é apresentada uma revisão sobre os filmes de DDB assim como uma revisão sobre os aspectos referentes ao foto efeito e fotoeletrodeposição.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais empregados para: obtenção dos filmes de DDB, modificação superficial dos filmes de DDB pelas técnicas de eletrodeposição e fotoeletrodeposição e remoção de nitrato. As técnicas utilizadas em todo o trabalho também são descritas brevemente neste capítulo.

O capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões sobre: as caracterizações (morfológicas, estruturais e eletroquímicas) dos filmes de DDB com diferentes dopagens (B/C= 5000 ppm e B/C= 30000 ppm), a deposição de partículas de cobre sobre os filmes de DDB utilizando a eletrodeposição e fotoeletrodeposição bem como a remoção de nitrato com a variação de diferentes parâmetros.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o estudo da remoção de nitrato com a utilização de um catodo de diamante dopado com boro modificado com partículas de cobre fotoeletrodepositadas e de um anodo de diamante dopado com boro sem modificação superficial. Para que haja uma melhor compreensão sobre os assuntos abordados este trabalho foi dividido em três etapas:

- os parâmetros de crescimento dos filmes de DDB com diferentes dopagens (B/C= 5000 ppm e B/C= 30000 ppm) e caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos filmes;
- a avaliação da deposição das partículas de cobre sobre filmes de DDB com o emprego da fotoeletrodeposição e eletrodeposição em diferentes condições;
- a remoção de nitrato através da eletrólise variando diferentes parâmetros (densidade de corrente, pH do meio bem como a utilização de catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação da água por nitrato

O nitrogênio (N), fósforo (P), oxigênio (O), enxofre (S) e carbono (C) são elementos essenciais para manutenção da vida no planeta. O nitrogênio destaca-se por ser um importante constituinte dos ácidos nucleicos (RNA - ácido ribonucleico e DNA - ácido desoxirribonucleico) que formam o material genético. Entre os elementos químicos necessários para manutenção da vida, o nitrogênio destaca-se porque possui a maior reserva do planeta Terra. Esse elemento está presente na atmosfera, hidrosfera, assim como na biosfera. A massa total de nitrogênio presente no planeta é maior que a massa conjunta dos demais elementos, porém grande parte do nitrogênio não está disponível a utilização direta das plantas, animais, insetos e micro-organismos [15].

A maior parte do nitrogênio presente no planeta está na forma de nitrogênio gasoso (N_2), que é o principal componente do ar (aproximadamente 78%). No entanto, a maioria dos seres vivos não consegue utilizar o nitrogênio na forma gasosa. Para que o nitrogênio gasoso possa ser utilizado, é necessário primeiramente que ocorra a fixação e a quebra da ligação tripla. Com isso, os átomos de nitrogênio podem ligar-se a outros elementos químicos tais como hidrogênio e oxigênio, de modo que são formados produtos que podem então ser utilizados pelos seres vivos [15].

Na natureza existem duas formas de fixação do nitrogênio: a fixação biológica e a fixação oxidativa. A fixação biológica utiliza micro-organismos como as algas azuis e as bactérias do gênero *Rhizobium*, que são capazes de fixar o nitrogênio gasoso. Essa forma de fixação ocorre numa das etapas do ciclo do nitrogênio. Já a fixação oxidativa ocorre desde que haja condições adequadas como temperatura elevada ocasionada por fenômenos naturais como erupção vulcânica ou relâmpagos; os produtos formados são geralmente óxidos nitrogenados [16].

O ciclo do nitrogênio envolve basicamente a fixação e transformação do nitrogênio gasoso em outras formas nitrogenadas, no entanto, o nitrogênio também pode ser oriundo da decomposição de material orgânico. Esse ciclo possui quatro etapas: fixação do nitrogênio, amonificação, nitrificação e desnitrificação. A fixação do nitrogênio gasoso é realizada por alguns micro-organismos como as algas azuis e as bactérias do gênero *Rhizobium*, que vivem nas raízes das plantas leguminosas como feijão, soja, ervilha entre outras, numa relação de simbiose. Esses micro-organismos capturam o nitrogênio gasoso e o transformam em amônia. Uma parte da amônia é fornecida à planta e a outra é liberada no solo. No solo, também há nitrogênio na forma de amônia proveniente do processo de amonificação, onde, bactérias, fungos e decompositores transformam espécies nitrogenadas em amônia. As espécies nitrogenadas provêm da decomposição de proteínas, ácidos nucleicos e resíduos nitrogenados presentes em excretas de animais ou restos de animais mortos. Embora, haja algumas plantas que utilizam a amônia diretamente, a maioria emprega o nitrato em seu metabolismo [17, 18].

A transformação da amônia residual, a qual não foi empregada no metabolismo das plantas, em nitrato ocorre por meio da nitrificação e essa etapa é dividida em duas partes. A primeira parte é conhecida como nitrosação, que se baseia na oxidação da amônia em nitrito. Essa oxidação é realizada por bactérias nitrificantes do gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e *Nitrosolobus*. A segunda parte da nitrificação é chamada de nitratação, onde o nitrito formado é oxidado em nitrato por bactérias nítricas do gênero *Nitrobacter*. O ciclo do nitrogênio termina com a etapa de desnitrificação, na qual bactérias como a *Pseudomonas denitrificans* utilizam o nitrato para fazer a oxidação de compostos orgânicos na ausência de oxigênio atmosférico e parte do nitrato é transformada em nitrogênio gasoso. Na Figura 2.1 pode-se observar o ciclo do nitrogênio [18].

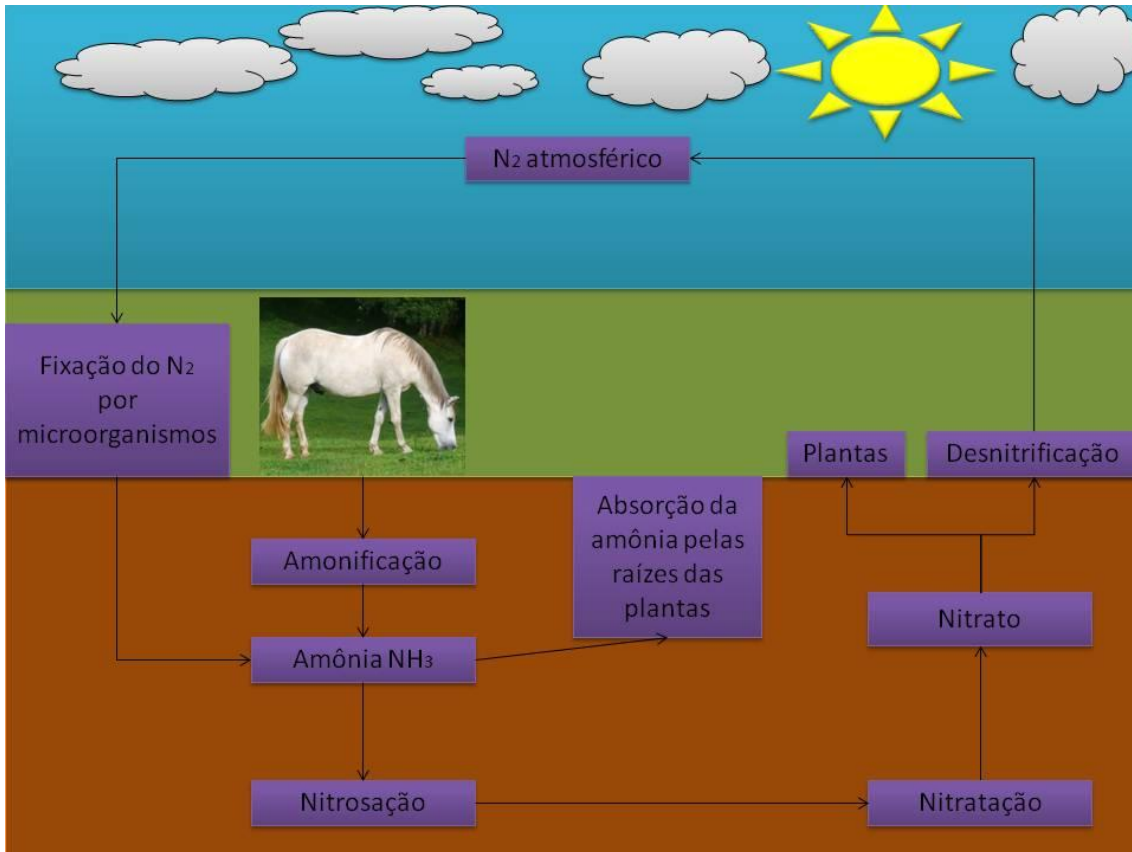


Figura 2.1 - Ciclo do nitrogênio.

Fonte: Adaptada de ref. [17]

O íon nitrato (NO_3^-) destaca-se por ser a principal forma iônica utilizada pelas plantas como fonte de nitrogênio. Porém, o nitrato é um dos maiores contaminantes da água subterrânea e superficial no mundo, o que está relacionado com as atividades agrícolas e industriais. Também se deve considerar o fato de outras formas de espécies nitrogenadas se transformarem em nitrato assim como a amônia (NH_3); que quando formada no solo ou aplicada como fertilizante forma íons amônio, os quais são transformados em nitrato por meio do processo microbiano de nitrificação. A contaminação da água por nitrato está crescendo e provocando problemas ambientais como a eutrofização [19].

A eutrofização consiste no aumento excessivo de nitrato em águas superficiais, favorecendo a proliferação exagerada de algas e plantas aquáticas. Devido à eutrofização há uma diminuição na penetração de luz na água, ocasionando mudanças no ambiente aquático. Os restos das algas e plantas aquáticas mortas, assim como a respiração das mesmas levam a uma diminuição do oxigênio disponível na água; o que ocasiona a morte dos peixes e outros organismos [19].

O crescimento da contaminação da água por nitrato está relacionado ao aumento da utilização de fertilizantes na agricultura, insumos nitrogenados, ao esgoto doméstico, aos processos industriais, como o processo Bosch utilizado para síntese de amônia, e ao processamento de alimentos. Esse aumento provoca riscos para a saúde pública, uma vez que várias doenças estão associadas a essa contaminação tais como: câncer e metahemoglobinemia conhecida como Síndrome do bebê azul.

Entre as doenças citadas a metahemoglobinemia destaca-se porque é uma doença que afeta principalmente crianças menores de três meses de idade, devido ao fato de crianças nessa faixa etária possuírem bactérias em seu trato gastrointestinal que reduzem nitrato a nitrito. O nitrito ao atingir a corrente sanguínea reage com hemoglobina do sangue formando a metahemoglobina, o que acarreta numa diminuição da capacidade do sangue de transportar oxigênio. Com isso a criança pode ficar com a pele azulada, principalmente na região ao redor dos olhos. Essa doença apenas é letal quando 70% da hemoglobina são transformados em metahemoglobina [19, 3].

A Organização Mundial da Saúde em 2004 verificou que 30% das 2000 fontes de água pesquisadas no mundo tem mais que 24 mg L^{-1} de nitrato [20]. Segundo a *Guidelines for Drinking-water Quality sobre Nitrate and nitrite in drinking-water* publicado em 2011 a quantidade aceitável de nitrato na água é de 50 mg L^{-1} . Esse valor é baseado na concentração de íons nitrato presentes na água que representam um fator de risco para que uma criança adquira a metahemoglobinemia [3].

No Brasil, conforme a portaria número 518/2004 do Ministério da Saúde artigo 14, considera-se que a água potável pode apresentar um valor máximo de 10 mg L⁻¹ de íons nitrato [21].

Há vários estudos que visam fazer a remoção do nitrato da água, os quais utilizam diferentes técnicas, tais como: tratamento biológico [4], troca iônica [5], osmose reversa [6], catálise heterogênea [7] e eletroquímica [8, 9,10, 11,12]. A troca iônica é uma técnica bastante utilizada por remover apenas o íon desejado. No entanto, a troca iônica gera grande quantidade de resíduos que necessitam passar por um processo de tratamento, o que acarreta um aumento no preço do processo final. Outra técnica utilizada é o tratamento biológico, que é considerada viável quando a concentração de nitrato é de 10⁻³ mol L⁻¹. Porém, para concentrações superiores essa técnica é inviável, pois necessita de um longo tempo para fazer a degradação, de monitoramento constante de diversos parâmetros como (pH, temperatura, fonte de carbono), remoção dos produtos e dos micro-organismos. Com isso, a eletroquímica tem se mostrado uma excelente técnica para remoção de nitrato, pois apresenta vantagens tais como: custo relativamente baixo, ser uma técnica segura, utiliza pequenas áreas para implantação da planta, e ser ambientalmente correta devido ao fato de utilizar a troca de elétrons no processo de redução/oxidação eletroquímica.

Na eletroquímica, durante o processo de redução do nitrato pode ocorrer a formação de diferentes produtos tais como: amônia, nitrogênio gasoso, nitrito entre outros. Isso acontece, pois os produtos formados dependem de vários fatores tais como: pH do meio onde foi realizada a redução eletroquímica, o material utilizado como eletrodo, a configuração da célula eletroquímica, o potencial aplicado, assim como o eletrólito suporte [22, 23]. Entre os materiais mais estudados no processo de redução dos íons nitrato destacam-se a Pt [23,24], Pd [25], Ni [26], Fe [9], Cu [26, 27], diamante dopado com boro [12, 28, 29] entre outros materiais.

Lacasa e seus colaboradores [12] estudaram a remoção de nitrato por meio da eletrólise com a utilização de diamante como anodo e de diferentes materiais

como catodo (diamante, carbeto de silício, aço inoxidável e chumbo). Esse estudo foi realizado variando as densidades de corrente de (150, 300 e 1400 A m⁻²) e com a utilização de sulfato de sódio como eletrólito suporte. Os resultados desse estudo mostraram que há uma grande influência do material utilizado como catodo no processo de redução eletroquímico e também nos produtos formados, porém o principal produto formado é íon amônio. Os óxidos de nitrogênio são produtos secundários formados, principalmente, quando o material do catodo é o chumbo ou o carbeto de silício. O grafite e o aço inox reduziram, preferencialmente, nitrato em íons amônio. A remoção de nitrato é uma reação de primeira ordem, que indica que a eletrólise é um processo controlado por transferência de massa.

Li e seus colaboradores [9] estudaram a remoção eletroquímica de nitrato utilizando como catodo o Fe e como anodo o Ti/IrO₂-Pt em uma célula individual. Os experimentos foram realizados na ausência e na presença de NaCl em diferentes concentrações. A taxa de redução de nitrato diminuiu com o aumento da concentração de NaCl. Os resultados também mostraram que há um aumento na redução de nitrato com o aumento da densidade de corrente. Observou-se também que a alta temperatura é favorável à redução de nitrato, assim como a combinação de catodo de Fe e anodo de Ti/IrO₂-Pt utilizando uma faixa de pH inicial básico.

Reyter e seus colaboradores [26] avaliaram a aplicação de catodos produzidos de Cu, Ni, e ligas de cobre e níquel com diferentes proporções (Cu₉₀Ni₁₀ e Cu₇₀Ni₃₀) na degradação de nitrato. Os autores também avaliaram a resistência à corrosão dos materiais utilizados como catodos. Os experimentos foram realizados em pH 12 com eletrólito suporte de NaCl 0,5 mol L⁻¹ + 0,01 mol L⁻¹ NaOH, contra eletrodo de platina e eletrodo de calomelano como eletrodo de referência. Os resultados mostraram que os catodos Ni e Cu₇₀Ni₃₀ são mais resistentes à corrosão do que os produzidos de Cu e Cu₉₀Ni₁₀, tanto em meio a cloreto, nitrato quanto em amônia. As eletrólises foram realizadas durante 24 h em -1,3 V para o catodo de Cu, em -1,1 V para os catodos de Ni, Cu₉₀Ni₁₀ e

Cu₇₀Ni₃₀. Observou-se que a redução eletroquímica do nitrato com a utilização dos catodos de ligas de cobre e níquel com diferentes proporções (Cu₉₀Ni₁₀ e Cu₇₀Ni₃₀) apresentaram praticamente a mesma quantidade de nitrato degradado. As ligas de cobre e níquel reduziram mais nitrato que os catodos produzidos de Cu e Ni. Também, foi constatado que a concentração de nitrato decaiu de 620 ppm para menos que 50 ppm com um consumo energético de 20 kWh/ kg NO₃⁻.

Reyter e seus colaboradores [8] estudaram a redução de nitrato em catodo de Cu e anodo de Ti/IrO₂ em pH alcalino e verificaram a influência da área do catodo na redução eletroquímica. Também foi realizado um estudo para verificar as melhores condições para oxidação da amônia em diferentes pH (12 e 14), com adição de Cl⁻ (0,5 mol L⁻¹) e sem a adição do íon, assim como em densidades de corrente variadas (30, 60, 80 mA cm⁻²). Observou-se que a oxidação da amônia em pH 12 na presença de íons cloreto e em 60 mA cm⁻² é mais eficiente. Em seguida realizou-se a redução de nitrato na densidade de corrente 60 mA cm⁻² em catodo de cobre com diferentes áreas (1; 2,25; 4; 6;25 e 9 cm²) e na presença de Cl⁻. Os resultados mostraram que a melhor conversão de nitrato em amônia ocorre no catodo de área 2,25 cm² em um potencial de -1,5 V.

O diamante dopado com boro (DDB) começou a ser estudado para aplicação na eletroquímica por volta de 1980, por apresentar propriedades que o destaca dos demais materiais utilizados convencionalmente como eletrodo. Entre as propriedades que são observadas no DDB para utilização como eletrodo podem-se destacar as seguintes:

- ampla janela de potencial;
- ser quimicamente inerte;
- resistência à corrosão;
- alta condutividade térmica ;
- baixa corrente de fundo.

Devido a essas propriedades os filmes DDB têm sido estudados e aplicados como eletrodo na eletroquímica para o tratamento de água contaminada, como sensor em análises eletroquímicas, eletrólise de compostos orgânicos e inorgânicos [30, 31, 32].

Georgeaud e seus colaboradores [28] estudaram a redução eletroquímica de nitrato por meio da utilização de um catodo de DDB. Os resultados exibiram uma boa redução de nitrato produzindo N_2 quase que exclusivamente. A melhor condição experimental considerada têm alta concentração inicial de nitrato, pH baixo e baixa densidade de corrente. A remoção de nitrato de resíduo agroindustrial mostrou-se satisfatória com concentração de nitrato menor que 50 mg L^{-1} , sem presença de nitrito ou amônia, com baixo consumo energético $25 \text{ kWh kg}^{-1} (\text{NO}_3^-)$.

Pérez e seus colaboradores [29] analisaram o comportamento cinético dos compostos nitrogenados por meio da técnica eletroquímica com a utilização de eletrodos de DDB como catodo e anodo. Para as análises utilizaram-se soluções iniciais de nitrato de sódio e nitrito de sódio, com diferentes concentrações de NaCl (0; 14,1 e $28,2 \text{ mol m}^{-3}$) e densidade de corrente constante de 400 A m^{-2} . Os resultados mostraram que há uma influência positiva do cloreto na taxa de oxidação do nitrito e da amônia; e uma influência negativa na redução de nitrato, pois pode ocasionar uma oxidação do nitrito a nitrato. Pela análise da cinética de reação concluíram que a reação é de pseudo-primeira ordem e obtiveram-se os valores das constantes de velocidade.

Lévy-Clément e seus colaboradores [11] investigaram eletrodos de DDB para redução eletroquímica de nitrato em meio neutro, produzidos por meio da técnica de crescimento *Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition* (MPCVD) e *Hot-Filament Chemical Vapor Deposition* (HFCVD). Os filmes de DDB foram crescidos em diferentes condições: o eletrodo A foi produzido por

meio da técnica MPCVD e como fonte de boro utilizou-se o B_2H_6 ($[B]=1,5 \times 10^{21}$); o eletrodo B foi produzido por meio da técnica MPCVD e como fonte de boro utilizou-se B_2O_3 ($[B]>3 \times 10^{20}$) e o eletrodo C foi produzido por meio da técnica HFCVD e como fonte de boro utilizou-se trimetilboro ($[B]=5 \times 10^{20}$). Durante a redução de nitrato realizada em 16 horas o eletrodo A mostrou a maior eficiência, pois reduziu 29% do nitrato, enquanto os eletrodos B e C reduziram 7% e 3% respectivamente. Verificou-se que a eficiência do eletrodo A está relacionada a alta concentração de boro e com a baixa quantidade de impurezas presentes no filme.

Os filmes de DDB podem ter as suas propriedades aperfeiçoadas por meio da modificação superficial realizada através da deposição de partículas metálicas. Segundo Welch e seus colaboradores [33], a modificação da superfície do eletrodo apresenta vantagens tais como: maior área superficial efetiva e melhora na atividade catalítica. Dessa maneira, há um aumento na rugosidade da superfície, o que acarreta um aumento da área condutora do eletrodo e uma melhora na seletividade e sensibilidade do processo eletroquímico [33, 34]. Portanto, para uma melhor redução eletroquímica de íons nitrato pode-se realizar a deposição de partículas metálicas sobre o filme de DDB.

Embora, muitos metais sejam utilizados na redução de nitrato o Cu exibe um efeito catalítico sobre o hidrogênio limitando sua adsorção sobre a superfície do catodo, aumentando assim o processo de redução de nitrato [35]. Muitos trabalhos têm sido realizados visando à deposição de partículas de Cu sobre os filmes de DDB, utilizando diferentes técnicas como: eletrodeposição [36, 37], *sputtering* [38], fotoeletrodeposição [39] e *physical vapor deposition* [40].

A técnica de eletrodeposição destaca-se por ter baixo custo quando comparado às demais, e por ser uma alternativa rápida para depositar cobre sobre filmes de DDB. Porém, as partículas de Cu não possuem ligação química com o DDB, portanto há uma menor aderência do Cu sobre a superfície do filme de DDB. Em virtude dos problemas de aderência, a técnica de fotoeletrodeposição pode

ser uma excelente alternativa para deposição do Cu sobre o filme de DDB, pois utiliza duas técnicas simultaneamente a eletrodeposição e a fotodeposição. A fotodeposição está associada ao foto efeito que é observado em materiais semicondutores, assim como o do DDB [41].

Couto e seus colaboradores [34] estudaram a eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodos de DDB tratados com plasma de hidrogênio e de oxigênio, na redução de nitrato. Os resultados mostraram que os tratamentos com plasma de oxigênio e de hidrogênio tem uma forte influência no processo de deposição e dissolução de Cu. O depósito de Cu no DDB tratado com plasma de hidrogênio exibiu uma alta densidade de partículas, assim como homogeneidade na distribuição de partículas. Atribui-se este comportamento à hidrogenação da superfície do DDB, que melhora a condutividade. Contudo, o tratamento com plasma de oxigênio apresentou uma melhor resposta para redução de nitrato, o que está ligado à consolidação de nanopartículas de Cu sobre o DDB devido aos grupos oxigenados que ancoram os aglomerados de Cu. Em relação ao meio utilizado para redução eletroquímica do nitrato, verificou-se que o meio ácido apresentou a melhor resposta.

Matsushima e seus colaboradores [37] investigaram a influência do eletrólito, do pH e da força iônica na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodos de DDB. Foram avaliados os processos de adsorção por meio dos voltamogramas cíclicos do Cu, os quais foram realizados em pH=2 e pH=5. Os resultados mostraram que para o pH=2 os ânions não apresentaram contribuição no processo de adsorção, logo não interfere na eletrodeposição das partículas de Cu. No entanto o voltamograma cíclico em pH=5 exibiu um comportamento diferente, houve um deslocamento do potencial de redução do Cu para valores mais positivos Também, pode-se observar que a melhor eficiência ocorreu na solução de NaSO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; e que o pH e a força iônica influenciam a morfologia das nanopartículas de Cu.

Pleskov e seus colaboradores [42] realizaram os primeiros estudos a respeito do comportamento fotoeletroquímico dos eletrodos de DDB sobre substrato de tungstênio.

Yoshihara e seus colaboradores [39] investigaram a fotoeletrodeposição de Cu sobre filmes de DDB. Os depósitos de Cu com a presença de luz e sem luz foram realizados em uma solução composta por $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, utilizando platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano como eletrodo de referência e filme de DDB depositado sobre silício como eletrodo de trabalho. Nesse estudo verificaram que existem diferenças morfológicas entre deposição de Cu realizada por meio da técnica de eletrodeposição e fotoeletrodeposição. As partículas de Cu em áreas que utilizaram a técnica de fotoeletrodeposição exibiram uma distribuição com maior homogeneidade em relação às áreas onde se realizou a eletrodeposição. Também, foi observado que houve mudanças na superfície do DDB após polarização fotoeletroquímica, pois a mesma facilitou a eletrodeposição de Cu realizada em sequência, essa diferença na superfície foi atribuída à hidrogenação da superfície.

O DDB pode ser um material com comportamento semicondutor ou metálico dependendo da concentração de boro inserida durante o processo de crescimento do filme [43]. No caso do filme de DDB ser um material semicondutor o mesmo apresenta o foto efeito, o qual se baseia na excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução devido à ação da luz, como mostra a Figura 2.2. Nessa transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução há a formação do par elétron/buraco, ou seja, a banda de valência apresenta-se com um buraco positivo enquanto a banda de condução apresenta um elétron foto gerado pela ação da luz. O par elétron/ buraco pode ser utilizado em reações de oxidação e redução, ou seja, o buraco como portador de carga positiva e o elétron como portador de carga negativa.

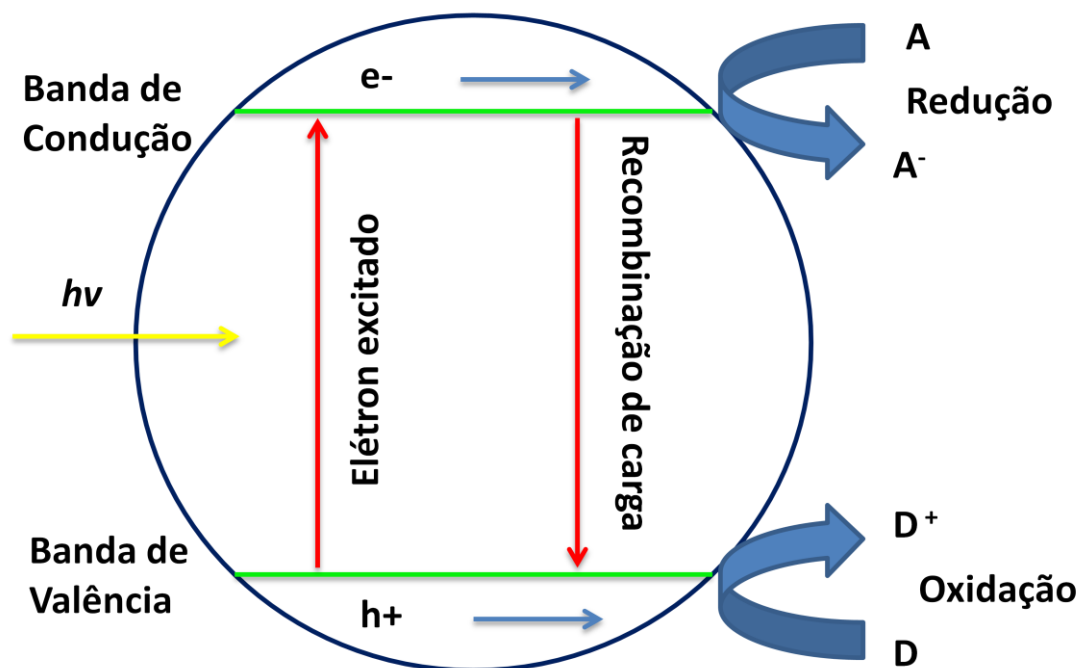


Figura 2.2 - Esquema do efeito dos elétrons foto-gerados em um material semicondutor.

Fonte: Adaptada de ref. [44]

Como DDB apresenta *gap* amplo e uma banda condução localizada em um potencial muito negativo (-4.0 V vs. Eletrodo Padrão de Hidrogênio), os elétrons foto-gerados na superfície do diamante têm um alto poder redutor [45]. Logo, é possível reduzir espécies químicas que dificilmente seriam reduzidas por meio do processo de redução eletroquímica sobre condições normais, com a utilização do processo de redução fotoquímico.

2.2 Diamante

O diamante é alvo de estudos há anos devido as suas propriedades químicas e físicas, Tabela 2.1, que o tornam um excelente material para ser aplicado em várias áreas. Com o desenvolvimento de técnicas para produção de diamante sintético viabilizou-se a aplicação desse material em diferentes setores. As técnicas básicas para crescimento de diamante são *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e a *High-Pressure/High-Temperature* (HPHT), essas técnicas têm

diferenças notáveis em relação aos parâmetros de crescimento adotados em cada uma [46].

Tabela 2.1- Propriedades gerais do diamante.

Densidade	3,52 g cm ⁻³ (23°C)
Força de flexão	427x10 ³ psi (23°C)
Ponto de fusão	4x10 ³ °C
Condutividade térmica	20 (W cm ⁻¹ K ⁻¹)
Constante dielétrica	5,5
Temperatura máxima de operação	1900 °C
Band gap	5,5 eV
Resistividade	10 ¹⁶
Dureza	10000 kg mm ⁻²

Fonte: Adaptada de ref. [46]

Os pesquisadores da *General Electric*, em 1955, foram os primeiros a demonstrar a técnica HPHT, na qual empregam-se pressões em torno de 5x10⁹ Pa e temperaturas superiores ou iguais a 1670 K. Essa técnica tem grande semelhança com a formação do diamante nas condições naturais. A técnica CVD, cujo primeiro relato ocorreu em 1952 e foi elaborada por William Eversole, utiliza uma temperatura em torno de 1270 K e pressão numa faixa 1000 a 10000 Pa. Uma característica desse método é o não equilíbrio da fase gasosa [47].

A técnica CVD obteve destaque no que se diz respeito ao crescimento de filmes de diamante por aplicar pressões relativamente baixas, utilizar diferentes substratos como suporte para o filme (silício, titânio, molibdênio, entre outros materiais), por ter um custo baixo quando comparado a outras técnicas e

devido à facilidade de manuseio e construção dos reatores empregados. Essa técnica consiste na ativação de uma fase gasosa composta por grandes concentrações de hidrogênio gasoso e pequenas concentrações de hidrocarboneto, de modo geral utiliza-se o metano como fonte de hidrocarboneto. A temperatura na região onde ocorre a ativação fica em torno de 2000° C [48, 49]. Existem três métodos que normalmente são empregados na ativação da fase gasosa:

- ativação térmica (filamento quente);
- ativação por plasma (plasma de micro-ondas);
- combinação da ativação térmica com ativação química (ativação por chama de acetileno).

Na região de ativação o hidrogênio gasoso, transforma-se em hidrogênio atômico e o metano o qual é utilizado normalmente como fonte de hidrocarboneto forma o radical metil. Em seguida, o hidrogênio atômico, juntamente com o radical metil formado são levados até ao substrato através dos processos de transporte; inicia-se a etapa de nucleação a qual é seguida da coalescência e crescimento dos grãos de diamante. O processo de crescimento dos grãos diamante inicia-se por meio de grãos de diamante depositados antes da deposição do filme, processo conhecido como *seeding* (semeadura) ou *scratching* (riscamento). Também, pode ocorrer o crescimento do diamante a partir do carbeto formado pela reação do radical metil com o substrato [46, 48]. A Figura 2.3 mostra um esquema geral de deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD.

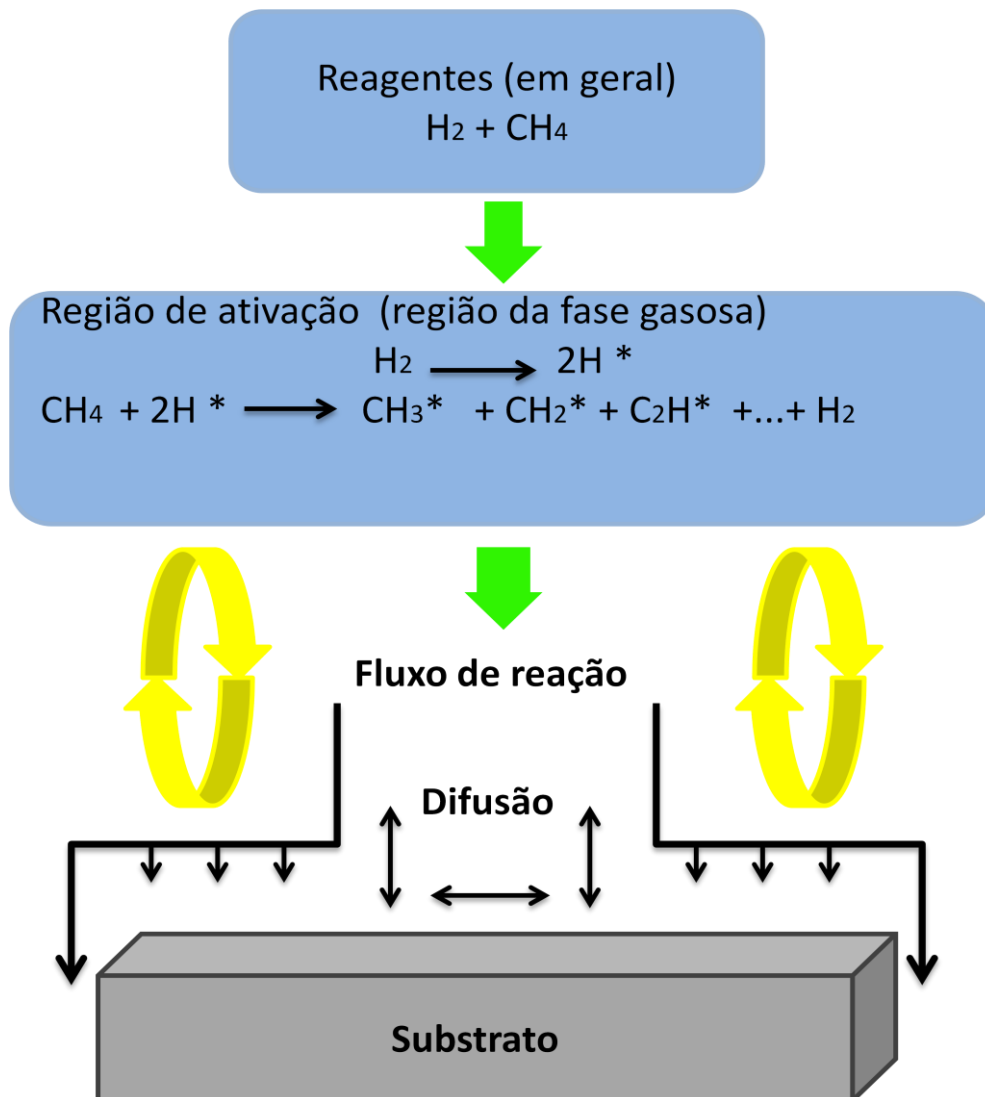


Figura 2.3 - Esquema geral de deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD.

Fonte: Adaptada ref. [46]

2.2.1 Deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD com ativação via filamento quente

A deposição de filmes de diamante por meio da técnica CVD pelo método de filamento quente conhecido como HFCVD foi desenvolvido por Matsumoto e seus colaboradores em 1982 [50]. Nesse método, a fase gasosa entra num reator mantido sobre vácuo e passa pelos filamentos colocados acima do

substrato. Os filamentos utilizados na ativação da fase gasosa podem ser de diferentes materiais (tungstênio, molibdênio, tântalo e rênio), porém o mais utilizado é o filamento de tungstênio. Esses materiais são aquecidos eletricamente e mantidos numa temperatura em torno de 2000-2400°C. Após a passagem pelos filamentos quentes a fase gasosa é dissociada formando hidrogênio atômico, radical metil entre outros. Esses gases dissociados são transportados ao substrato, o qual permanece a uma distância adequada dos filamentos em uma temperatura por volta de 700-1100°C. Em seguida inicia-se o processo de crescimento do filme de diamante [48, 49].

O método HFCVD tem como vantagem o fato de permitir o depósito de filmes em grandes áreas. Uma desvantagem do HFCVD é a vida útil dos filamentos, que diminui devido ao carbeto de tungstênio formado sobre os mesmos tornando-os frágeis. Outra desvantagem é o fato de que os filamentos são sensíveis à adição de oxigênio ou compostos oxigenados, que pode provocar o rompimento dos mesmos [49].

2.2.2 *Diamante dopado com boro (DDB)*

Os materiais isolantes, assim como os semicondutores apresentam um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução. Porém, o *gap* dos materiais semicondutores é menor comparado ao *gap* dos materiais isolantes. Já os metais apresentam uma sobreposição da banda de valência e da banda de condução [51]. Para que um material semicondutor seja condutivo é necessário que elétrons da banda de valência passem para a banda de condução, isso ocorre por meio da variação de temperatura ou do foto efeito [52]. A Figura 2.4 mostra o esquema da banda de valência e banda de condução em materiais isolantes, metálicos e semicondutores.

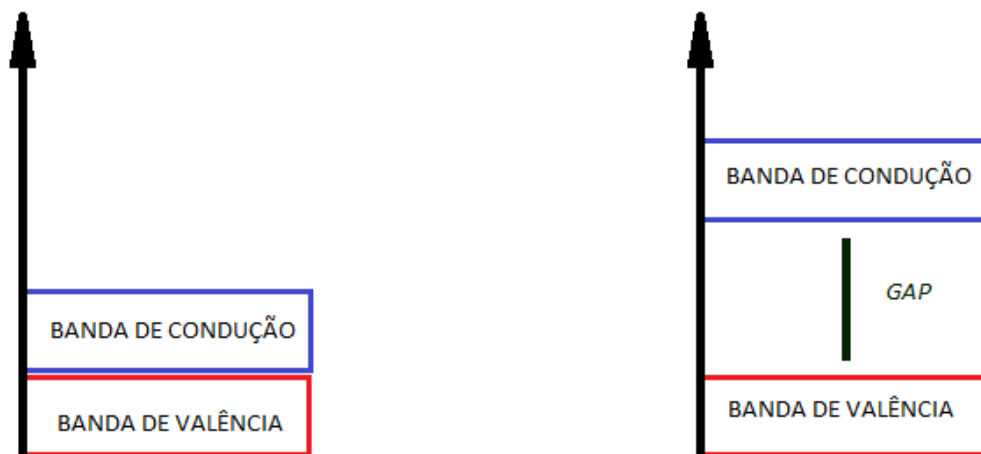


Figura 2.4 - Esquema da banda de valência e da banda de condução A) metais e B) semicondutores e isolantes.
 Fonte: Adaptada de ref. [52]

O diamante em seu estado natural é um material isolante e apresenta um amplo *gap* de 5,45 eV, que separa a banda de valência da banda de condução [53]. Porém, essa característica pode ser alterada, por meio da introdução de certos elementos com valência diferente na rede cristalina do diamante por meio do processo conhecido como dopagem. Os elementos que são introduzidos na rede cristalina do diamante são conhecidos como dopantes. Pelo processo de dopagem o diamante passa a ser um material semicondutor do tipo-n ou tipo-p. Nos semicondutores do tipo-n o dopante é um doador de elétrons, já os semicondutores do tipo-p o dopante é aceitador de elétrons [51, 52].

A dopagem do tipo-p com a utilização de boro é a mais utilizada para os filmes de diamante, devido a sua eficiência e a facilidade de execução. O átomo de boro tem número de valência três, ou seja, possui três elétrons disponíveis na banda de valência. Quando o boro é incorporado na rede cristalina do diamante substituindo um átomo de carbono, o mesmo se liga a três átomos de carbono enquanto um átomo de carbono permanece sem compartilhar ligação formando um buraco conforme a Figura 2.5. Esse buraco se comporta como um portador de carga do tipo aceitador de elétrons, ou seja, um semicondutor do tipo-p aceitando elétrons de átomos vizinhos [54].

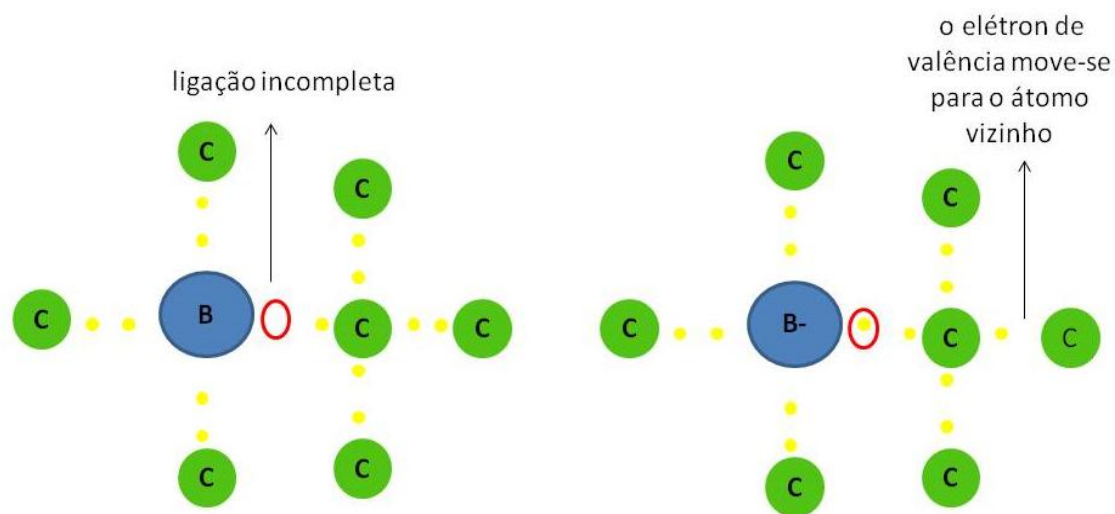


Figura 2.5 - Esquema da incorporação do átomo de boro na rede cristalina do diamante.
 Fonte: Adaptado de ref. [55]

O processo de dopagem é muito importante para utilização dos filmes de DDB na eletroquímica, pois está relacionado com a quantidade de elétrons disponíveis para os processos eletroquímicos.

2.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica bastante utilizada para recobrir superfícies com partículas metálicas para proteção contra a corrosão. Há vários métodos que podem ser aplicados para realizar a eletrodeposição como: potenciostática, galvanostática, eletrodeposição espontânea conhecida como *eletroless* e a deposição pulsada [56].

Na técnica de eletrodeposição galvanostática a corrente é controlada, enquanto que na técnica potenciostática controla-se o potencial aplicado na célula eletroquímica. A técnica de eletrodeposição espontânea não requer a aplicação controlada de corrente ou de potencial para que a reação ocorra. Nessa técnica é necessária à presença de um agente redutor. O depósito ocorre devido à diferença de eletronegatividade entre a solução e a superfície cujo depósito será realizado. A técnica de deposição pulsada consiste na aplicação de pulsos de corrente ou tensão na célula eletroquímica [56, 57].

As técnicas de eletrodeposição potencioestática e galvanostática têm como vantagem o fato de permitirem a deposição de filmes em camadas com diferentes composições, conhecidas como multicamadas. Para a formação de filmes de multicamadas é necessário que ocorra uma variação do potencial da célula eletroquímica no caso da utilização da técnica potencioestática; ou que ocorra uma variação da corrente na célula eletroquímica, no caso da utilização da técnica galvanostática. Outra vantagem das técnicas de eletrodeposição galvanostática e potencioestática é o controle da espessura do filme ou da quantidade de partículas depositadas, esse controle é realizado por meio do ajuste de certos parâmetros como o tempo de deposição, o potencial ou corrente aplicada e a composição do eletrólito. O controle desses parâmetros também tem influência sobre a morfologia do depósito, tamanho do grão e textura [58, 59].

As técnicas de eletrodeposição de um modo geral apresentam muitas vantagens para deposição de filmes ou partículas, porém existem algumas desvantagens.

Vantagens:

- o custo de implantação e de produção baixos;
- a produção pode ser realizada em larga escala;
- a deposição das partículas ou filmes por meio da técnica de eletrodeposição pode ser realizada em temperatura e pressão ambiente;
- o controle da espessura das camadas dos filmes durante a deposição do material.

Desvantagens:

- a superfície onde será realizado o depósito não pode ser de um material isolante;

- apenas alguns elementos da tabela periódica que podem ser utilizados na eletrodeposição;
- as reações de evolução de hidrogênio ou oxigênio podem ocorrer juntamente com reação de interesse.

O depósito do material sobre a superfície do substrato é composto por duas etapas fundamentais: a etapa de nucleação, na qual ocorre a formação dos núcleos; e a etapa de coalescência que é caracterizada pela junção dos núcleos originando os aglomerados. Em sistemas eletroquímicos onde são utilizados como substrato um material semiconductor e um metal como material a ser depositado, a etapa de nucleação é um fator fundamental para esse processo de deposição. No caso de um processo de deposição onde o material a ser depositado é metálico e o substrato também é composto de um material metálico, o depósito ocorre sem a necessidade da formação de núcleos de crescimento [57].

Para que ocorra a deposição dos íons metálicos na superfície do substrato, os íons devem percorrer sucessivas etapas, como ilustrado na Figura 2.6. Em meio à solução os íons são solvatados por moléculas de água ou há a formação de íons complexos com os outros componentes do meio eletrolítico. Na sequência ocorre a adsorção do íon metálico sobre a superfície do substrato utilizado como eletrodo, então esse íon sofre o processo de redução formando um adátamo. O adátamo é caracterizado como um estágio secundário entre o estado iônico e o metálico. Esse adátamo percorre a superfície do substrato a fim de encontrar algum tipo de irregularidade, onde possa se fixar. As irregularidades podem ser de diferentes tipos como um defeito na superfície ou uma rugosidade, uma impureza ou um núcleo de crescimento [57].

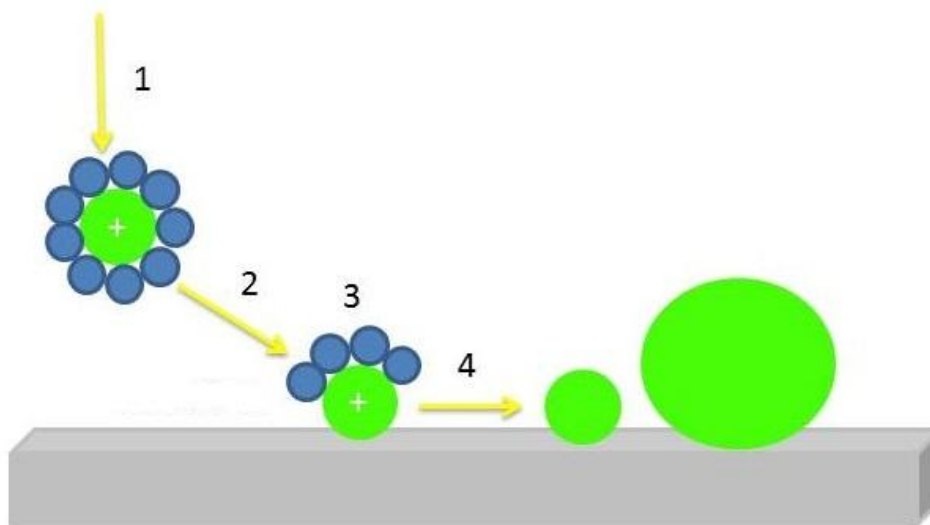


Figura 2.6 - Esquema de deposição dos filmes.

Fonte: Adaptada de ref. [58]

]

As etapas apresentadas na Figura 3.4 são as seguintes:

- 1 - difusão do íon solvatado na solução;
- 2 - dessolvatação parcial do íon;
- 3 - adsorção dos íons parcialmente dessolvatados na superfície do substrato, formação dos adátomos e difusão na superfície do substrato;
- 4 - dessolvatação completa e formação de novo núcleo de crescimento.

2.4 Foto efeito e Fotoeletr deposição

Os semicondutores são materiais que apresentam um espaço, conhecido como *gap*, entre a banda de valência e a banda de condução. Na temperatura de zero Kelvin esses materiais apresentam a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia. Para que os elétrons da banda de

valência migrem para banda de condução é necessário que esses elétrons sejam excitados, essa excitação pode ocorrer por intermédio da luz UV, aumento da temperatura ou outras formas [51].

O efeito da luz sobre o semicondutor é conhecido como foto efeito. Esse efeito ocorre ao expor à superfície de um semicondutor a ação da luz UV, com isso os elétrons da banda de valência migram para banda de condução, conhecidos como elétrons foto gerados, formando buracos positivos na banda de valência. O elétron foto gerado e o buraco formado são denominados par elétron/buraco [42, 45].

Os elétrons foto gerados no semicondutor apresentam um alto poder redutor, ou seja, podem reduzir espécies que dificilmente seriam reduzidas por processos eletroquímicos convencionais. Por isso, os materiais semicondutores são considerados adequados para serem empregados como substrato, para o depósito de materiais metálicos [45].

Além da técnica de fotodeposição, também, há a fotoeletrodeposição, a qual é baseada na associação das técnicas de eletrodeposição com a fotodeposição. Nessa técnica de deposição são utilizados os elétrons oriundos da técnica de eletrodeposição assim como os elétrons foto gerados, levando a um aumento dos elétrons disponíveis nas reações de redução [39, 42].

2.5 Determinação da concentração de portadores – Gráficos Mott-Schottky

As teorias a respeito da junção semicondutor/metal são utilizadas para analisar a variação da capacitância da região de carga espacial (C_{SC}) no lado do semicondutor. A capacitância da região de carga espacial depende da espessura dessa camada e a variação do potencial pode ser calculada a partir das equações de distribuição de Poisson Boltzmann [52].

A densidade de carga na região de carga espacial depende dos portadores móveis (elétrons e lacunas) e dos imobilizados na estrutura cristalina (impurezas do tipo doadoras ou aceitadoras de elétrons), ou seja, no caso de um semiconductor do tipo-p sob a aplicação de um potencial (E) maior que potencial de bandas plana (E_{FB}), a densidade de carga é calculada pelo somatório das cargas negativas dos centros aceitadores ionizados com carga móvel positivas das lacunas de condução [52, 60].

No caso limite para a camada de depleção (antes que se forme a camada de inversão), os doadores estão completamente ionizados e a concentração de lacunas é desprezível, torna-se válida equação de Mott-Schottky. Essa equação estima a variação de C_{SC} com o potencial aplicado ao eletrodo (E), relacionados com outras propriedades do semiconductor através da seguinte Equação 2.1 [52]:

$$\frac{1}{C_{CS}^2} = \left(\frac{2}{N_D \epsilon \epsilon_0 e} \right) \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad 2.1$$

Onde as constantes correspondem:

- N_D corresponde à densidade efetiva dos portadores de carga;
- ϵ à permissividade para o semiconductor (diamante, $\epsilon_{relativa}=5,5$);
- ϵ_0 à permissividade no vácuo;
- e corresponde à carga do elétron;
- k à constante de Boltzman.

Segundo a equação de Mott-Schottky, C_{SC}^{-2} varia linearmente com o potencial aplicado na interface. Considera-se que nessa relação toda a carga na camada de depleção seja proveniente dos doadores ionizados. Portanto, o gráfico C_{SC}^{-2} em função do E informa o nível de dopagem de um semiconductor e permite estimar a densidade de portadores de carga bem como o potencial de banda plana (E_{FB}). A interceptação no eixo do potencial equivale ao potencial de

banda plana, enquanto que a inclinação da reta permite calcular a concentração de portadores [52].

A equação de Mott-Schottky só é válida quando as condições abaixo são obedecidas:

- todos os níveis do doador devem estar totalmente ionizados;
- os níveis do dopante devem ser imóveis e distribuídos de modo uniforme
- não deve ocorrer a inversão dos portadores;
- a capacitância medida deve representar o C^{-2} e não deve incluir influências de estados superficiais ou adsorção.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Parte I

Neste tópico será explicado como foi realizada a produção dos filmes de DDB, assim como os procedimentos utilizados nas caracterizações estrutural, morfológica e eletroquímica dos filmes

3.1.1 Crescimento dos filmes de DDB

Os filmes de DDB foram produzidos pela técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) num reator de filamento quente sobre substrato de Si tipo p (1 0 0), onde foram mantidos os seguintes parâmetros de crescimento: 5 filamentos de tungstênio de 125 μm de diâmetro, distância entre os filamentos e o substrato 3 mm, temperatura do substrato de 780 $^{\circ}\text{C}$, pressão de 50 Torr, tempo de deposição de 16 h e uma mistura gasosa composta por 1,5% de CH_4 e 98,5% de H_2 com fluxo total de gases de 200 centímetros cúbicos por minuto (*standard cubic centimeter per minute – sccm*)

Antes do processo de produção dos filmes de DDB o substrato de silício utilizado foi cortado nas dimensões de 1 x 1 cm e 2,5 x 2,5 cm. O substrato foi imerso em acetona e colocado no banho de ultrassom durante 15 min, para uma prévia limpeza. Em seguida foi realizado *scratching*, ou seja, o substrato foi colocado em um béquer contendo pó de diamante 0,5 μm suspenso em hexano por 30 min no banho de ultrassom. Após essa etapa, o substrato foi removido do béquer e foi colocado em outro béquer contendo acetona, que foi colocado no banho de ultrassom durante 5 min. Essa etapa foi realizada com o objetivo de remover o excesso de pó de diamante. Ao fim desse procedimento o substrato estava preparado para utilização no crescimento do filme de DDB.

Durante a produção dos filmes de DDB os mesmos passaram pelo processo de dopagem do DDB. A dopagem foi realizada por meio de uma linha adicional de H_2 , que passa através do borbulhador que contém óxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol, que é arrastado até o reator. Foram produzidos filmes

de DDB com diferentes dopagens ($B/C=5000$ ppm e $B/C=30000$ ppm). A Figura 3.1 mostra o reator utilizado para o crescimento dos filmes de DDB.



Figura 3.1 - Imagem do reator utilizado para o crescimento dos filmes de DDB.

3.1.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de DDB

Todos os filmes produzidos foram caracterizados em relação à morfologia, assim como em relação à estrutura. A caracterização morfológica dos filmes de DDB foi realizada pela técnica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a caracterização estrutural dos filmes de DDB pela técnica de Espectroscopia Raman.

3.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia dos filmes de DDB foi realizada com a utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, em um microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310 instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica bastante empregada para análise microestrutural de materiais sólidos (metais, cerâmicas, compósitos, semicondutores entre outros). O emprego dessa técnica em filmes finos possibilita analisar a microestrutura, identificar defeitos e impurezas, determinar a espessura do filme, promover estudos de adesão e corrosão.

Embora, o mecanismo para obtenção das imagens envolva mecanismos complexos, a imagem adquirida é de simples interpretação. Na análise por MEV a área ou o volume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro que passa sobre a superfície da amostra, ponto a ponto e por linhas sucessivas. O resultado obtido da interação da superfície da mostra com o feixe de elétrons é uma série de radiações emitidas tais como: elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons entre outros. Os sinais dessas radiações são recolhidos por um detector apropriado, o que possibilita a caracterização da amostra como, por exemplo, em relação à topografia, número atômico, composição química elementar e cristalografia [61, 62].

3.1.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica não destrutiva, que pode ser empregada nas análises qualitativas bem como para análises quantitativas. Ao irradiar uma molécula a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada; a espectroscopia de espalhamento Raman baseia-se na detecção da luz espalhada. O efeito Raman pode ser explicado pela colisão

inelástica entre o fóton incidente e a molécula, o que ocasiona uma mudança dos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. Na colisão inelástica a frequência da luz espalhada difere daquela que incidiu sobre a amostra.

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica bastante empregada na caracterização de materiais carbonosos, os quais apresentam diferentes formas estruturais e morfológicas com propriedades distintas entre si (DLC, grafite, carbono vítreo, nanotubos, fibras, fulerenos e diamante) [63]. Essa técnica também é empregada na análise do nível de dopagem e na avaliação do número de portadores nos filmes de DDB.

Os filmes de DDB com dopagem de 5000 e 30000 ppm produzidos para este estudo foram analisadas por meio da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman; por um microscópio Renishaw 2000 com a utilização de um laser de argônio (514,5 nm), instalado no LAS/INPE.

3.1.2.3 Mott Schottky Plot

As curvas de Mott Schottky Plot foram realizadas para os filmes de DDB com dopagens variadas (B/C=5000 ppm e B/C=30000 ppm) em meio 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ no potencial entre -0,8 e 0,6 V x Ag/AgCl/KCl_(sat), na frequência de 1, 10 e 50 kHz para 10, 20 e 40 mV pico a pico. As medidas de capacitância foram utilizadas para calcular a concentração de portadores no DDB. A frequência relativamente alta (10 kHz) permite considerar a resistência capacitiva (RS) correspondente ao circuito equivalente diamante/eletrólito interface. O eletrólito não reativo e a alta frequência permite utilizar o circuito equivalente para traçar o gráfico C⁻² versus E para estimar a concentração de portadores.

3.2 Parte II

Neste tópico serão explicados os procedimentos empregados para realização da deposição de partículas de Cu sobre os filmes de DDB com a utilização das técnicas de eletrodeposição e fotoeletrodeposição.

3.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica, pela qual são obtidas informações quantitativas e qualitativas de espécies químicas bem como informações da superfície do eletrodo de trabalho. A informação é gerada na forma de um voltamograma, ou seja, uma curva de corrente versus potencial [64]

Nessa técnica as medidas são realizadas numa célula composta por um sistema com três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Dentre os eletrodos utilizados nesse sistema o mais importante é o eletrodo de trabalho, onde as reações de interesse ocorrem. O eletrodo de trabalho pode ser composto por diversos materiais como prata, cobre, diamante, platina, paládio entre outros.

A voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial na forma de varredura, ou seja, variando a uma velocidade constante em função do tempo. A varredura parte de um valor de potencial inicial até chegar a um valor final; nesse ponto a varredura é invertida e volta ao ponto inicial [65].

Os voltamogramas apresentam informações relevantes sobre os processos de oxidação e redução, como: a corrente de pico anódica ($I_{p,a}$) que corresponde ao mais alto valor da corrente anódica; a corrente de pico catódica ($I_{p,c}$) que corresponde ao mais alto valor de corrente catódica; o potencial de pico catódico ($E_{p,c}$) que mostra o potencial no qual a corrente de pico catódica tem seu maior valor; e o potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) que representa o potencial em que a corrente anódica apresenta o maior valor [65].

A voltametria cíclica foi utilizada para verificar o processo de redução e oxidação do cobre e definir o potencial de deposição, o qual foi fixado em -0,6 V. Essa análise foi realizada antes do depósito de partículas de cobre sobre os filmes de DDB em um sistema Autolab PGSTAT 302, onde os filmes de DDB foram utilizados como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$ como eletrodo de referência. Os voltamogramas foram

realizados em duas soluções: uma solução composta por $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, e outra solução composta por $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HClO}_4$.

3.2.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica utilizada na determinação da corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo, durante a análise o valor do potencial é mantido fixo. Essa técnica também é empregada para realizar a eletrodeposição potencioestática de um material, para isso é necessário que o potencial seja fixo na zona de redução do material. O emprego da cronoamperometria possibilita o controle de parâmetros importantes durante a eletrodeposição como: a cinética da reação e a carga eletrodepositada. O controle da carga eletrodepositada permite avaliar a espessura do depósito [66].

O depósito das partículas de cobre por eletrodeposição e fotoeletrodeposição foi realizado com a utilização do mesmo sistema. Porém, no caso da fotoeletrodeposição utilizou-se além do sistema empregado na eletrodeposição uma lâmpada de Deutério modelo 60093 de 30 W, para emissão de luz UV. O depósito de partículas de cobre sobre os filmes de DDB ($B/C=5000 \text{ ppm}$ e $B/C=30000 \text{ ppm}$) foi realizado com emprego da cronoamperimetria; em um sistema Autolab PGSTAT 302, onde os filmes de DDB foram utilizados como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$ como eletrodo de referência. Os depósitos de partículas de cobre foram realizados em meio neutro numa $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$; e em meio ácido em uma solução composta por $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ e $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. O tempo de deposição e o potencial de deposição foram fixados em 10 min e $-0,6 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, respectivamente. Em todos os experimentos foram mantidas as condições experimentais para garantir o mesmo efeito da luz nos depósitos de cobre. A Figura 3.2 exibe uma imagem do esquema empregado para fotoeletrodeposição das partículas de cobre.

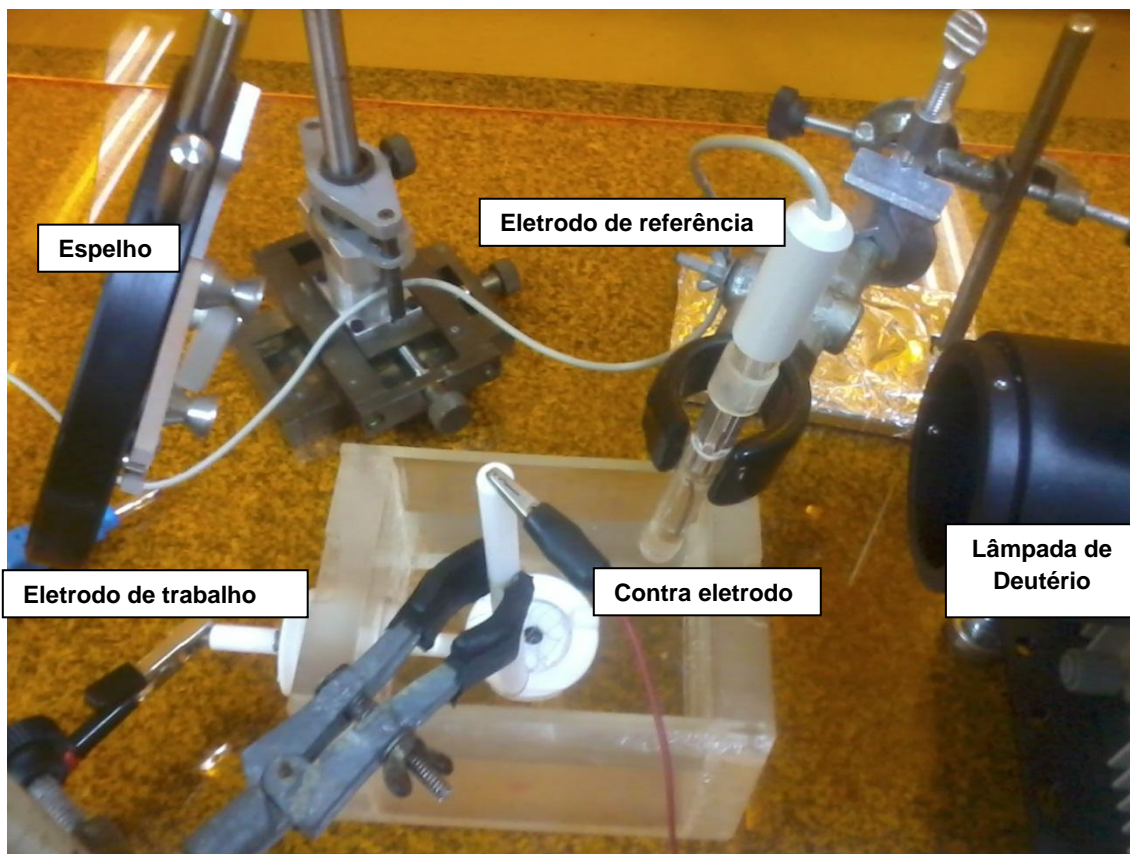


Figura 3.2 - Esquema empregado na fotoeletrodeposição das partículas de cobre sobre o filme de DDB

3.3 Parte III

Este tópico apresenta a descrição dos procedimentos adotados para remoção de nitrato por meio da eletrólise, assim como uma explicação da técnica utilizada para o acompanhamento da degradação de nitrato.

3.3.1 Cromatografia

A cromatografia é uma técnica que abrange um conjunto de métodos físico-químicos de separação de componentes de uma mistura. A separação ocorre através da passagem da mistura por uma coluna, a qual é composta por uma fase estacionária que pode ser líquida ou sólida e que interage com os componentes dessa mistura. Os componentes da mistura são transportados

por meio da fase estacionária por uma fase móvel (eluente), que pode ser líquida ou gasosa [67].

O tempo de retenção dos componentes depende da interação entre a fase estacionária e os componentes da mistura. No caso em que o componente tem uma forte interação com a fase estacionária, ele deve se mover vagarosamente pela coluna. Por outro lado, se o componente tem uma fraca interação como fase estacionária, o mesmo deve mover-se rapidamente através da coluna.

A cromatografia pode ser dividida em relação ao método empregado na separação, a diferença dos métodos está no processo físico-químico utilizado entre os quais temos: adsorção, partição, troca iônica, exclusão ou a mistura desses processos. De modo geral a cromatografia pode ser dividida em cromatografia líquida na qual a fase móvel é composta por um líquido, cromatografia gasosa cuja fase móvel é composta por um gás inerte e cromatografia supercrítica, na qual se utiliza como fase móvel um vapor pressurizado.

3.3.1.1 Cromatografia iônica

A cromatografia iônica é uma subdivisão da cromatografia líquida, onde a fase móvel é um líquido e a estacionária é um sólido que possui trocadores de íons (catiônicos ou aniônicos). Os trocadores de íons são produzidos de sílicas funcionalizadas ou polímeros de estireno divinil-benzeno. Essa técnica é bastante utilizada, pois possibilita a análise de íons em solução com uma boa confiabilidade e reprodutibilidade.

Neste trabalho, utilizou-se um cromatógrafo de íons do modelo 850 Profissional IC Metrhom com uma coluna de ânions METROSEP A SUPP 5 e eluente composto por $0,003 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, para acompanhar a redução de nitrato durante a eletrólise. A cada mudança de parâmetros na eletrólise do íon nitrato realizou-se uma nova curva de calibração.

3.3.2 Remoção de nitrato

Todos os experimentos de degradação do nitrato foram acompanhados por meio da retirada de alíquotas nos seguintes tempos: 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min. Após a remoção das alíquotas as mesmas foram analisadas em um cromatógrafo de íons, o qual foi previamente calibrado. A calibração do cromatógrafo foi realizada a cada mudança de parâmetro da eletrólise.

O estudo da remoção de nitrato foi realizado em várias etapas, conforme descrito abaixo:

- Primeira etapa

Realizou-se a eletrólise em meio neutro em diferentes densidades de corrente (10, 20, 40, 60 e 100 mA cm⁻²), com a finalidade de escolher a melhor densidade para remoção de nitrato. Para cada eletrólise foi preparada uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ com 150 ppm de KNO₃.

- Segunda etapa

Na segunda etapa, realizou-se a eletrólise em diferentes meios (básico, neutro e ácido) com a aplicação da melhor densidade de corrente avaliada na primeira etapa. Para o experimento em meio ácido foi preparada uma solução composta por 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 150 ppm KNO₃ com pH=2 ajustado pela adição de H₂SO₄. Enquanto o experimento em meio básico foi realizado numa solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 150 ppm KNO₃ com pH ajustado para 10 pela adição de KOH. Após as eletrólises avaliou-se qual o meio mais favorável para remoção do nitrato.

- Terceira etapa

Nessa etapa, realizou-se a eletrólise em diferentes meios (neutro, básico e ácido) com a utilização de um filme de DDB modificado com partículas de cobre como catodo e sem a modificação superficial. O objetivo dessa etapa foi investigar a influência do cobre na degradação do nitrato em diferentes meios.

A Figura 3.3 mostra a configuração da célula empregada para realização dos experimentos para remoção do íon nitrato. Todos os experimentos foram realizados em um béquer contendo 300 mL de solução. O béquer foi posicionado sobre um agitador magnético, o qual manteve a agitação constante durante as cinco horas. Os experimentos foram realizados com o emprego de um sistema Autolab PGSTAT 302, onde foram utilizados filmes de DDB (B/C=30000 ppm) como anodo e catodo e Ag/AgCl/KCl_(sat) como eletrodo de referência. No entanto, deve-se salientar que foi utilizado um filme de DDB como catodo modificado com partículas de cobre fotoeletrodepositadas e sem essa modificação superficial.

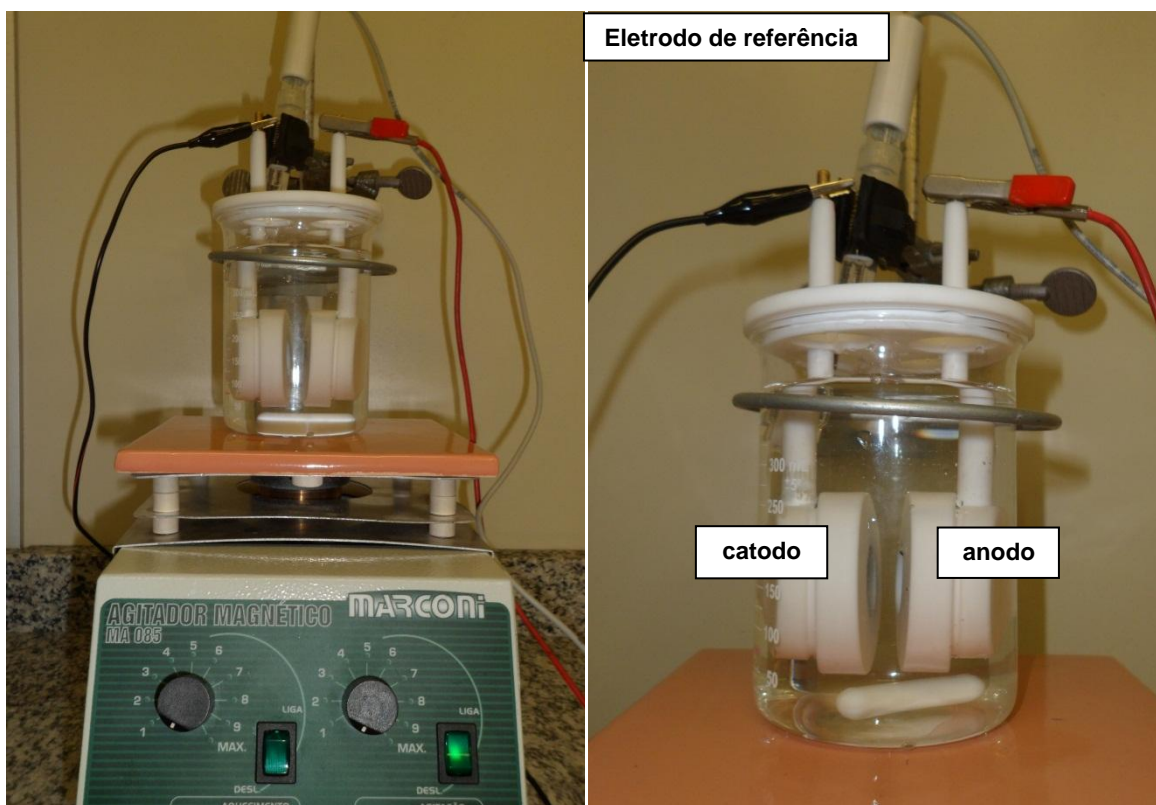


Figura 3.3 - Imagem referente ao esquema adotado para eletrólise

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta os resultados referentes ao crescimento dos filmes de DDB; a modificação desses filmes com partículas de cobre utilizando-se o processo de eletrodeposição e fotoeletrodeposição; assim como o desempenho dos mesmos no processo de eletrólise do íon nitrato.

4.1 *Caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos filmes de DDB.*

Após o crescimento dos filmes de DDB realizou-se a caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica, os resultados obtidos são apresentados abaixo.

4.1.1 *Microscopia eletrônica de varredura*

A análise morfológica dos filmes de DDB foi realizada pela Microscopia Eletrônica de Varredura apresentada na Figura 4.1.

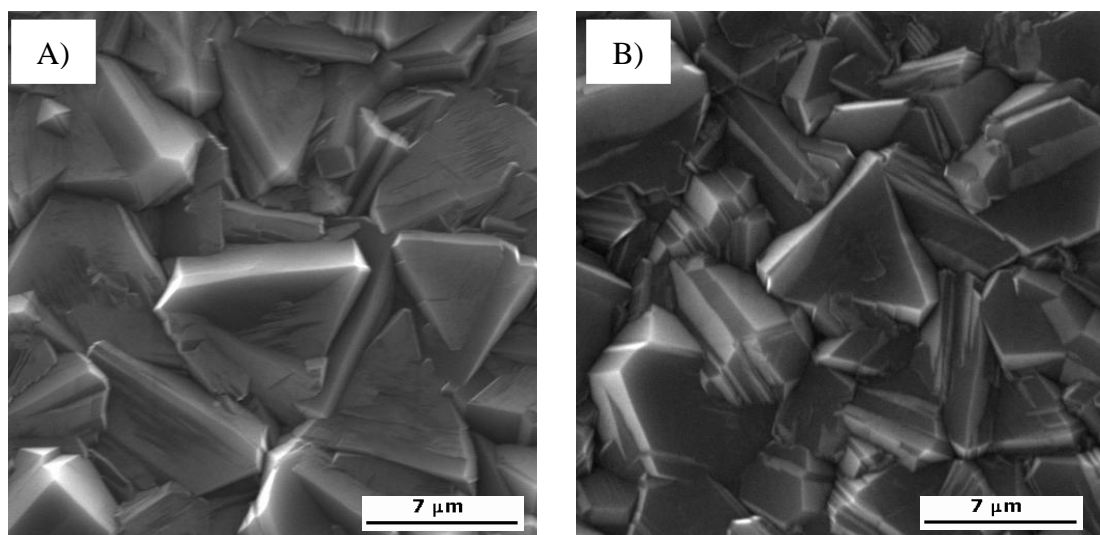


Figura 4.1 - Micrografias de filmes de DDB com dopagem variadas: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.

As micrografias dos filmes de DDB com diferentes dopagens, Figura 4.1, mostram que os filmes de DDB recobriram toda a superfície do substrato de forma homogênea e sem apresentar fissuras. Em relação à morfologia dos filmes de DDB verifica-se que os mesmos são formados por grãos microcristalinos facetados, com orientação predominante (1 1 1). Observa-se que o tamanho dos grãos é praticamente o mesmo em ambos os filmes, tal semelhança pode ser atribuída à configuração do reator que influencia os processos de transportes dos gases dentro do reator; ou mesmo aos parâmetros de crescimento (dopagem, fluxo e concentração dos gases, o substrato, distância entre o filamento e o substrato, tempo de deposição entre outros) os quais interferem nos processos de formação dos núcleos, assim como no crescimento dos grãos [52, 68].

A Figura 4.2 apresenta imagens MEV da seção de corte transversal dos filmes de DDB. Essas imagens permitem avaliar o crescimento dos filmes em relação a sua espessura, taxa de crescimento bem como o tipo de crescimento.

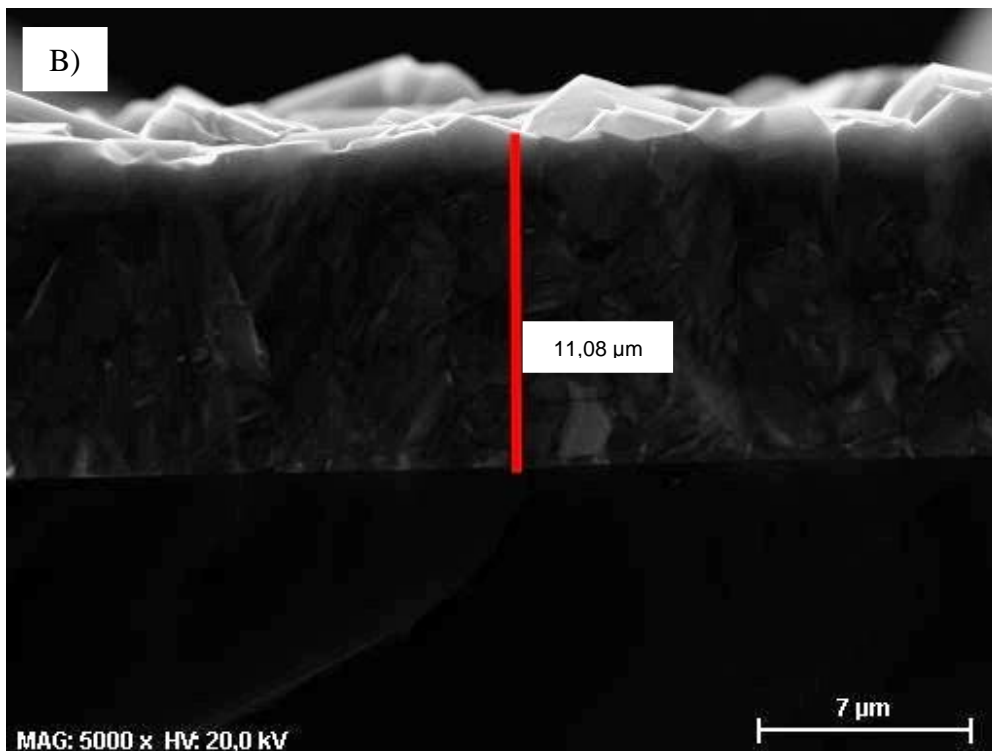
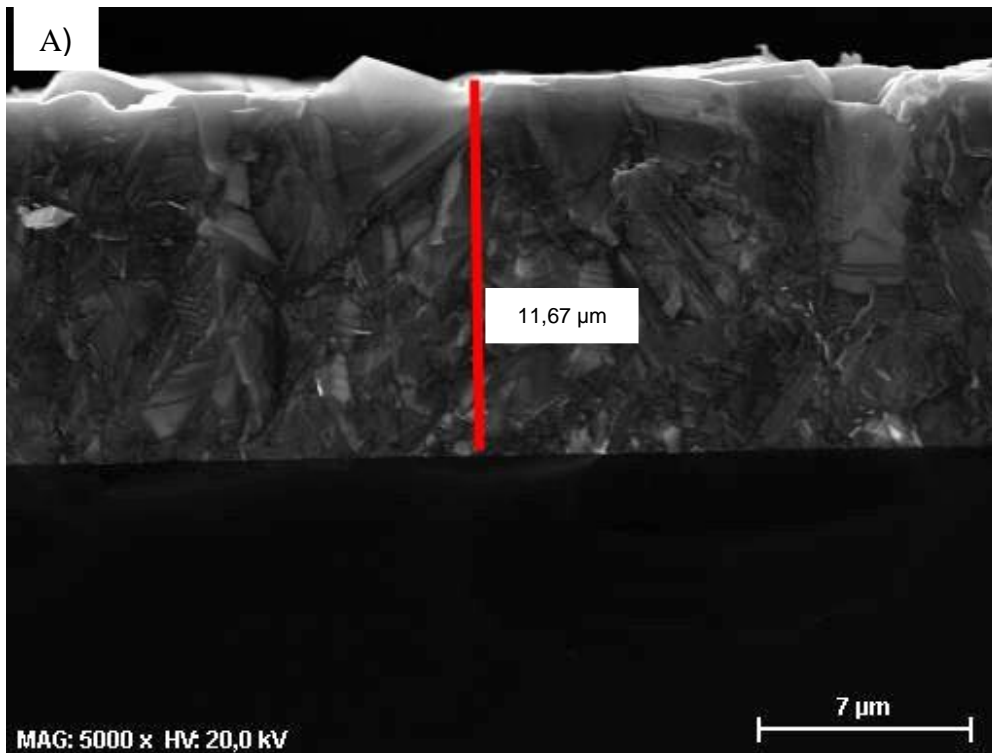


Figura 4.2 - Imagem MEV do corte da seção transversal dos filmes de DDB com diferentes dopagens A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm

Na análise da Figura 4.2 verifica-se que os filmes apresentam uma cristalinidade aleatória, o que está relacionado com caráter policristalino dos filmes. Observa-se que o crescimento dos filmes principalmente na região inicial, próximo ao substrato, é desordenado enquanto que na parte superior verificam-se algumas regiões com crescimento colunar. O crescimento colunar inicia com crescimento dos grãos, seguido de coalescência dos núcleos e ao final ocorre formação das colunas [69].

Em relação à espessura dos filmes de DDB verifica-se que o filme dopado com B/C=5000 ppm apresenta um valor em torno de 11,67 μm e o filme dopado com B/C=30000 ppm apresenta um valor em torno de 11,08 μm . O fato dos filmes apresentarem praticamente a mesma espessura pode ser associado com os parâmetros de crescimento assim como com a configuração do reator, pois os mesmos influenciam os processos de formação e crescimento dos filmes. Com a espessura dos filmes calculou-se a taxa de crescimento dividindo a espessura pelo tempo de deposição (16 h), Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Taxa de crescimento dos filmes de DDB com dopagens variadas

Dopagem (ppm)	Espessura do filme (μm)	Taxa de crescimento dos filmes de DDB ($\mu\text{m h}^{-1}$)
B/C=5000	11,67	0,73
B/C=30000	11,08	0,70

A Tabela 4.1 apresenta taxas de crescimentos semelhantes para os filmes de DDB com diferentes dopagens, tal resultado está conforme o esperado visto que ambos foram crescidos durante dezesseis horas e apresentam uma espessura em torno de 11 μm .

4.1.2 Espectroscopia Raman

Todos os filmes de DDB produzidos neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia Raman com objetivo de avaliar a qualidade e a reprodutibilidade dos filmes. Os espectros Raman são apresentados na Figura 4.3.

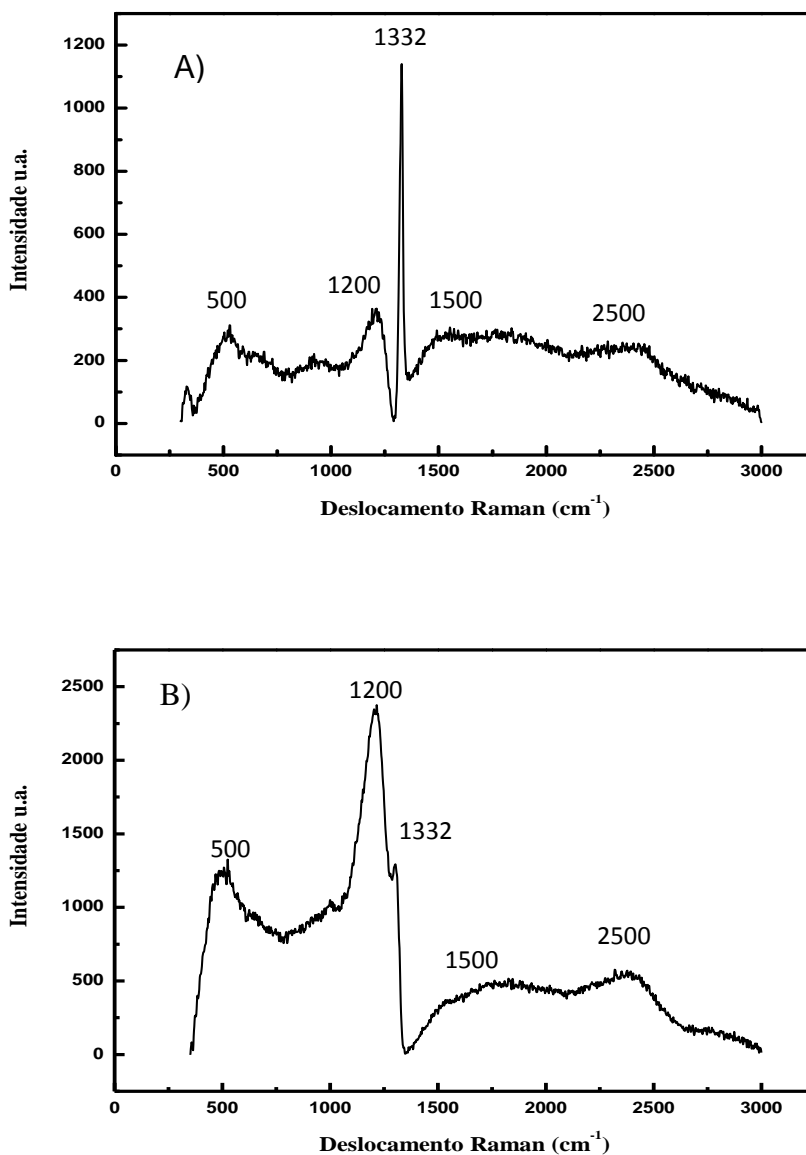


Figura 4.3 - Espectro Raman dos filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.

A Figura 4.3 apresenta um pico em torno de 1332 cm⁻¹ referente às ligações do tipo sp³ que correspondem ao pico característico do diamante. Comparando-se

os filmes com diferentes dopagens verifica-se que o pico característico do diamante é mais acentuado para o filme de dopagem menor (B/C=5000 ppm) em relação ao filme de dopagem maior (B/C=30000 ppm). Observa-se uma banda em aproximadamente 1200 cm^{-1} atribuída à desordem decorrente da incorporação de átomos de boro na estrutura cristalina do diamante. Verifica-se que essa banda torna-se mais intensa e acentuada para o filme de DDB mais dopado B/C=30000, devido à maior introdução de boro na rede cristalina do diamante [70, 71].

A presença de uma banda em torno de 1500 cm^{-1} é atribuída ao carbono com ligações do tipo sp^2 , ou seja, do tipo grafite. Na análise comparativa dos filmes verifica-se que ambos não apresentam uma grande quantidade de grafite, pois a banda referente às ligações sp^2 não está acentuada. Em aproximadamente 500 cm^{-1} verifica-se o surgimento de uma banda associada aos modos vibracionais dos pares de boro, podendo gerar distorções na rede cristalina do diamante [72, 73]. Observando-se a região de segunda ordem do espectro Raman verifica-se uma banda por volta de 2500 cm^{-1} , conhecido como segunda ordem de vibração que corresponde a aproximadamente ao dobro da posição da banda posicionada em 1200 cm^{-1} .

4.1.3 *Curvas de Mott-Schottky Plot*

As curvas de Mott-Schottky Plot (MSP) foram realizadas em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 no potencial entre $-0,8$ até $0,6\text{ V}$ x $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$. As medidas de capacitância foram utilizadas para calcular concentração de portadores no DDB. A frequência relativamente alta (10 kHz) permite considerar a resistência capacitiva (RS) correspondente ao circuito equivalente diamante/eletrólito interface.

As curvas de MSP foram feitas para os filmes de DDB dopados com B/C=5000 ppm e B/C=30000 ppm em meio $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ na frequência de $1, 10$ e 50 kHz para $10, 20$ e 40 mV pico a pico. Como as curvas apresentaram tendências similares para as diferentes frequências bem como para as

amplitudes variadas, optou-se pela utilização das curvas MSP de 40 mV e 10 kHz apresentadas na Figura 4.4.

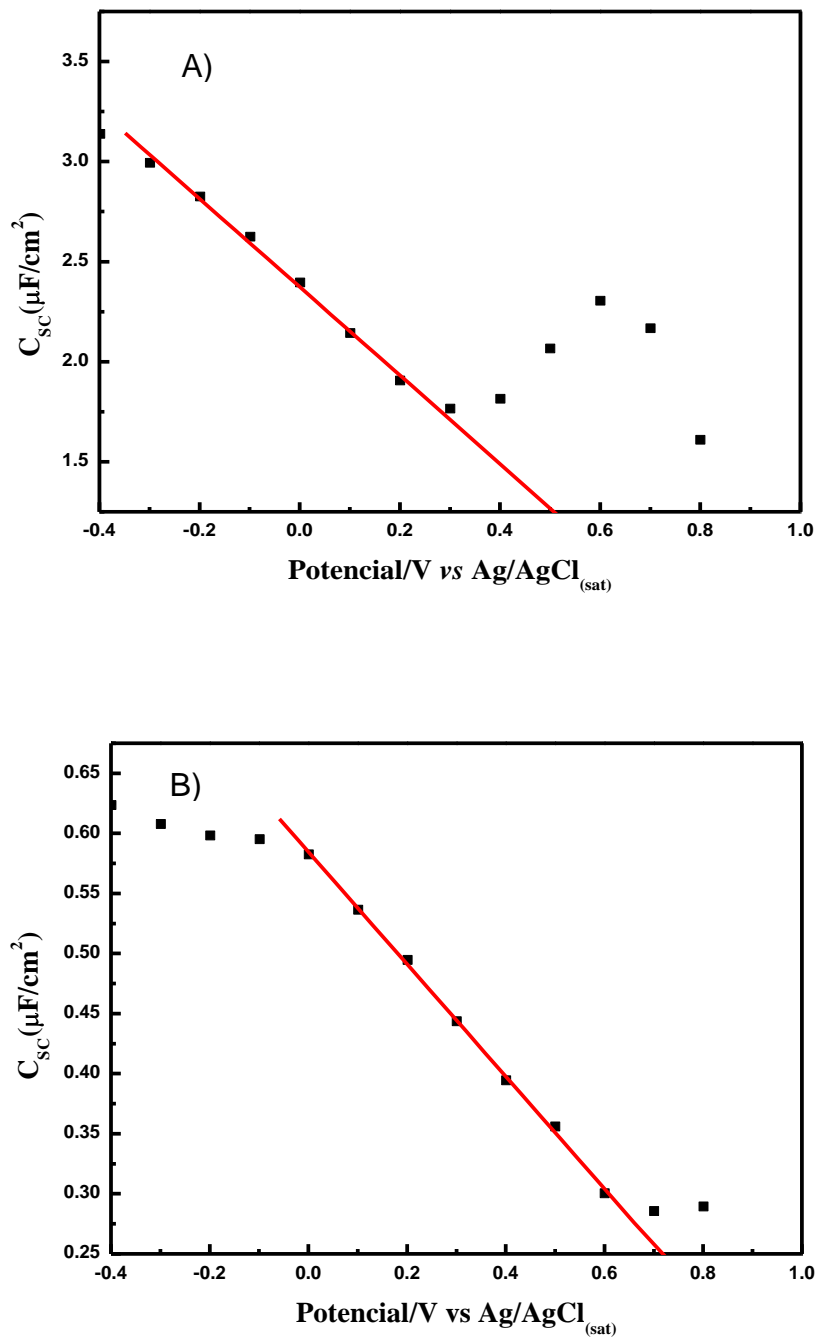


Figura 4.4 - Curvas de MSP para filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm. As medidas foram realizadas com frequência de 10 kHz e 40 mV de amplitude

As concentrações de portadores foram calculadas e estão entre $2,7 - 5,7 \times 10^{19}$ e $1,6 - 3,0 \times 10^{20}$, para os filmes de DDB com B/C=5000 ppm e B/C=30000 ppm respectivamente. Deve-se ressaltar que as medidas MSP foram realizadas em três diferentes frequências e em três diferentes amplitudes, os resultados apresentaram um comportamento linear com pouca dependência com a frequência e amplitude. É importante salientar que o efeito dispersivo com a frequência pode estar associado às irregularidades na superfície, estados de superfície e baixa ionização dos doadores.

O potencial de banda plana (E_{FB}) foi obtido pela extrapolação das linhas MSP com a intercessão com o potencial do eixo x. Os resultados apresentados para as três diferentes frequências tiveram pouca dispersão. Obteve-se o valor de E_{FB} de aproximadamente $1,1 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$ e $1,23 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$, para os filmes de DDB com B/C=5000 ppm e B/C=30000 ppm respectivamente.

4.2 Eletrodeposição e Fotoeletrodeposição de cobre sobre filmes de DDB

4.2.1 Influência da luz UV e do meio na deposição de partículas de cobre sobre filmes de DDB

A análise da influência da luz UV e do meio no depósito das partículas de cobre sobre os filmes de DDB foi estudada com auxílio da Voltametria Cíclica e da Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.2.1.1 Voltametria Cíclica

Foram realizadas voltametrias cíclicas em meio ácido ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HClO}_4$) e em meio neutro ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$) na presença e na ausência da luz UV; antes do depósito das partículas de

cobre sobre os filmes de DDB. Aplicou-se uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , a fim de caracterizar os processos de redução e oxidação do cobre, os quais podem ser denominados de processos de deposição e dissolução. Todas as varreduras tiveram início no potencial de $0,9 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ com inversão do potencial de varredura em $-0,9 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. A Figura 4.5 apresenta os voltamogramas em ambos os meios com a presença e ausência da luz.

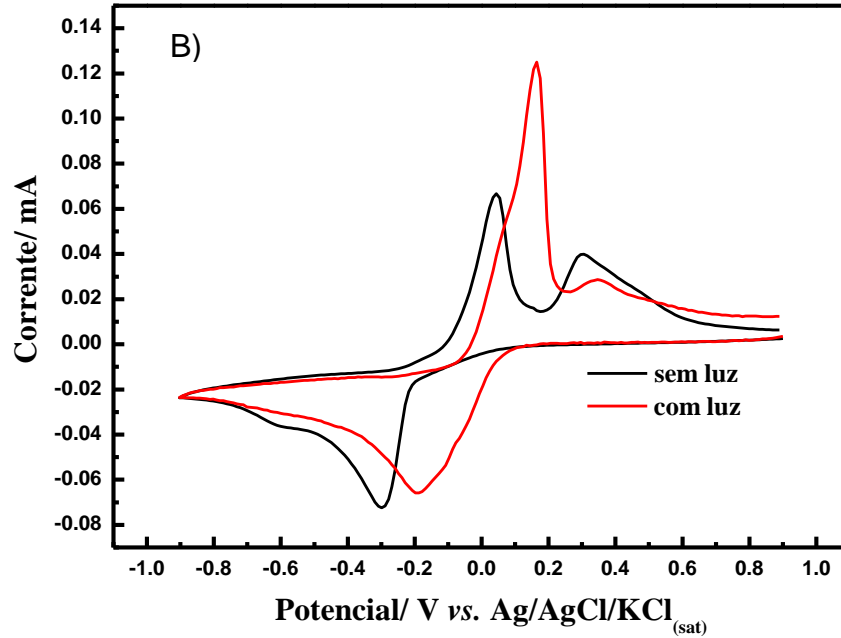
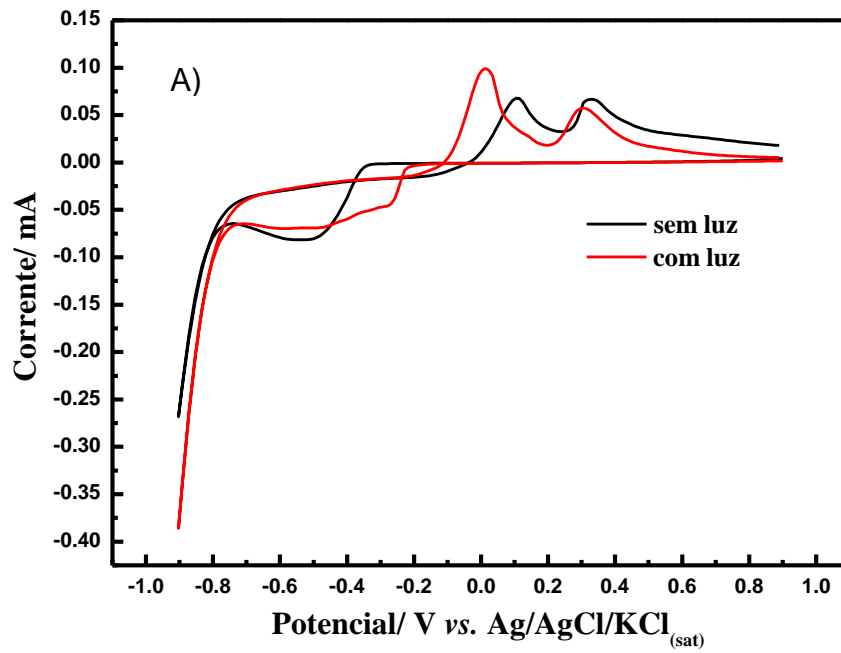


Figura 4.5 - Voltamogramas cíclicos do cobre em diferentes meios: A) meio ácido (HClO₄) e B) meio neutro (NaClO₄)

Ao analisar os voltamogramas cíclicos, Figura 4.5, verifica-se que os processos de redução e oxidação são evidentes. Observa-se que o pH do meio, assim como a luz influenciam os processos de redução e oxidação do cobre. A análise do voltamograma cíclico do cobre apresentado na Figura 4.5 (A) em meio ácido e na ausência da luz, mostra que a corrente catódica inicia um aumento em aproximadamente $-0,34 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. Esse potencial está relacionado com início do processo de deposição do cobre, a corrente catódica aumenta até atingir a corrente de pico catódica em $-0,5 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, onde ocorre uma diminuição da mesma devido ao processo de difusão. Em torno de $-0,7 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ há um novo aumento da corrente catódica, o que está relacionado com a reação de evolução de hidrogênio. Na direção de potenciais positivos verifica-se a presença de dois cruzamentos o primeiro em $-0,38 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e o segundo em $-0,04 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. De acordo com Fletcher e seus colaboradores [74] o primeiro cruzamento define o sobrepotencial de nucleação (E_n) enquanto o segundo cruzamento está relacionado com o potencial reversível (E_v) do sistema do sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$.

Esses cruzamentos também foram verificados no trabalho publicado por Matsushima e seus colaboradores [37] que estudaram a eletrodeposição de Cu sobre filmes de DDB em diferentes meios. A corrente anódica inicia-se em cerca de $-0,14 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ marcando o início do processo de dissolução, o qual apresenta dois picos anódicos um em aproximadamente $0,1 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e outro em $0,3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. Os dois picos de dissolução podem estar associados a diferentes fases de cobre depositadas sobre o filme de DDB. A presença de dois picos de dissolução também foi observada por Grujicic e Pesic [75] no trabalho publicado sobre deposição de cobre sobre carbono vítreo. Segundo os autores [75] o primeiro pico corresponde à reação de oxidação do Cu^0 em Cu^{+2} enquanto o segundo pico pode estar associado à oxidação do Cu^+ em Cu^{+2} .

Observa-se no voltamograma apresentado na Figura 4.5 (A), em meio ácido na presença da luz, que a corrente catódica inicia o aumento em um potencial mais positivo $-0,18 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ que o realizado na ausência da luz. O

fato de haver uma antecipação da corrente catódica para potenciais mais positivos pode ser relacionado com elétrons fotogerados, pois há um aumento dos elétrons disponíveis para o processo de redução. Em $-0,7 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ a corrente catódica aumenta novamente por causa das reações de evolução de hidrogênio, e ao chegar no potencial de inversão em $-0,9 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ a varredura inverte na direção dos potenciais positivos. Na direção positiva há a presença de dois cruzamentos em $-0,23 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e em $-0,11 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. No potencial de $-0,18 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ a corrente anódica aumenta e em seguida verifica-se o primeiro pico anódico em $0,01 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e o segundo em $0,3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, esses picos podem ser relacionados a diferentes fatores, já discutidos previamente.

Na Figura 4.5 (B), em meio neutro na ausência da luz, verifica-se o início do aumento da corrente catódica em $0,01 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. Ao alcançar o pico catódico em $-0,3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ há uma diminuição da corrente catódica até atingir o potencial de inversão em $-0,9 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. O processo de dissolução começa em torno de $-0,28 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, onde são observados dois picos em $0,05 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e $0,3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. No caso da voltametria cíclica em meio neutro na presença da luz observa-se que a corrente catódica inicia o aumento em um potencial mais positivo $0,1 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ que o realizado na ausência da luz. Isso pode ter relação com os elétrons fotogerados devido ao efeito da luz em semicondutores, como é caso dos filmes de DDB. Em $-0,07 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ tem início a dissolução, a qual apresenta dois picos $0,16 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e $0,35 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, ambos já discutidos.

Algumas diferenças e semelhanças são observadas ao fazer uma análise comparativa entre os voltamogramas cíclicos realizados em meio neutro com os realizados em meio ácido. Em meio neutro verifica-se que o processo de deposição começa em potenciais mais positivos que os realizados em meio ácido, que pode ser atribuído a uma condição energética mais favorável à deposição de cobre em meio neutro. Também foi observado que em ambos os

meios na presença da luz a corrente catódica teve o início antecipado, o que possivelmente está ligado aos elétrons foto-gerados os quais podem ser capturados pelos íons de Cu^{+2} potencializando sua redução. Esses elétrons advêm da interação da luz com os materiais semicondutores, como é caso dos filmes de DDB. Foi visto que em meio ácido ocorreu a reação de evolução de hidrogênio por volta de $-0,7 \text{ V} \times \text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, a qual não foi observada em meio neutro. Essa reação pode provocar mudanças na terminação superficial do filme de DDB, de uma superfície com terminação oxigenada para uma superfície com terminação hidrogenada. Com isso, a aderência do cobre na superfície pode ser alterada. No estudo realizado por Couto e seus colaboradores [39] foi observado que a superfície com terminação de oxigênio melhora a aderência do cobre sobre o filme de DDB, enquanto que a terminação de hidrogênio diminui a aderência.

Baseado no comportamento dos voltamogramas cíclicos do cobre descritos acima foi definido o potencial para realizar a deposição de cobre sobre o DDB em $-0,6 \text{ V} \times \text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, que garante o depósito para ambos os meios utilizados nos processos de deposição.

4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os depósitos de partículas de cobre sobre filmes de DDB foram analisados por MEV, com o objetivo de avaliar os aspectos morfológicos dos depósitos em diferentes meios e na ausência ou na presença da luz UV. A Figura 4.6 apresenta as imagens MEV dos depósitos de cobre sobre filmes de DDB em diferentes meios na presença e na ausência da luz UV.

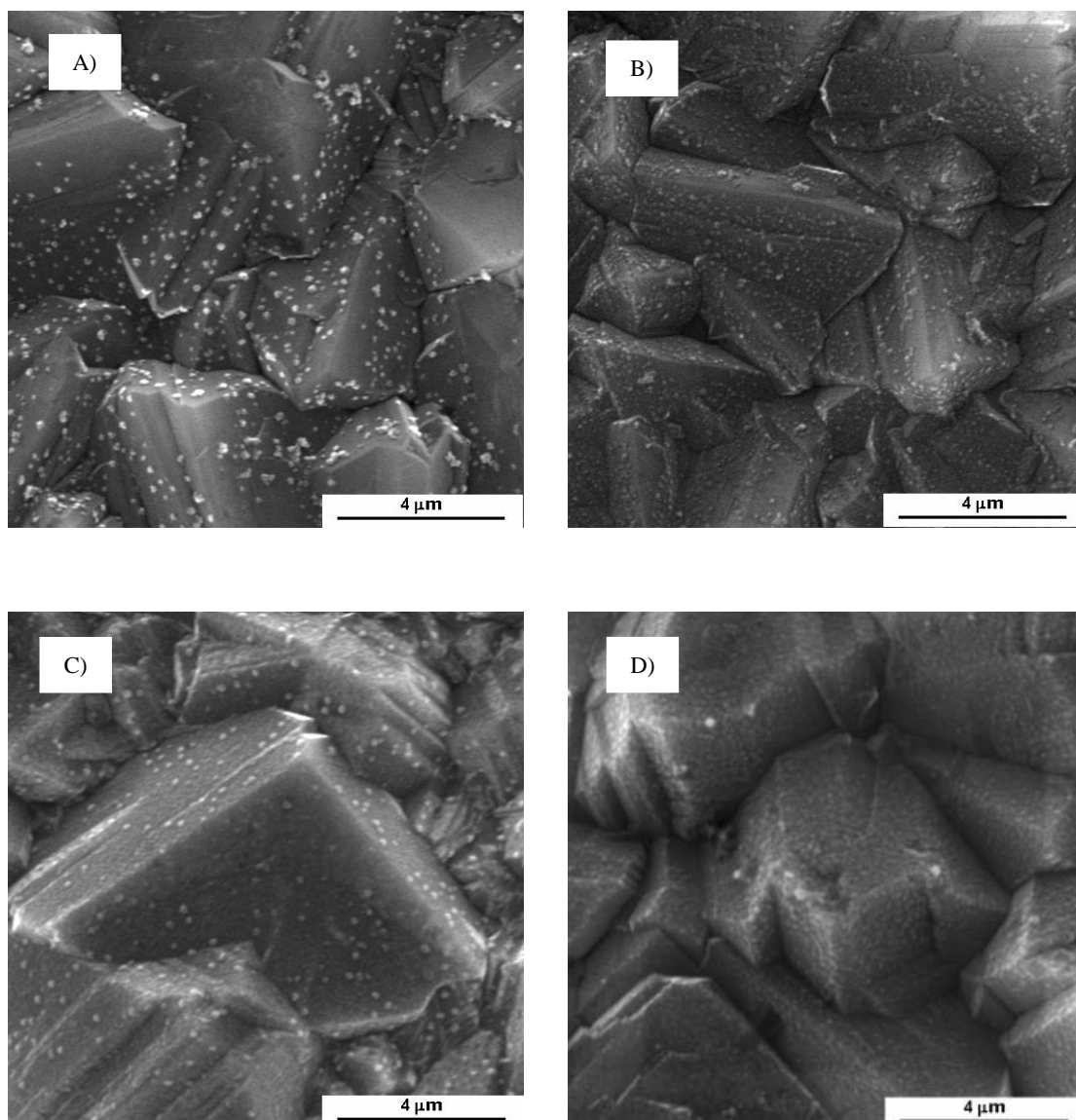


Figura 4.6 - Imagens MEV de depósitos sobre filmes de DDB A) HClO_4 sem luz UV, B) HClO_4 com luz UV, C) NaClO_4 sem luz UV D) NaClO_4 com luz UV

A modificação superficial feita com partículas de cobre resultou numa morfologia constituída por grãos arredondados distribuídos sobre a superfície dos filmes de DDB utilizados, conforme pode ser visualizado na Figura 4.6. Ao comparar as imagens B e D dos depósitos realizados com a utilização da luz UV com as imagens A e C sem a utilização da mesma, verifica-se que os depósitos têm uma maior uniformidade e maior densidade de partículas quando realizados na presença da luz UV. Yoshihara e seus colaboradores [39]

estudaram a fotoeletrodeposição de cobre sobre filmes de DDB e observaram diferenças morfológicas entre os depósitos realizados em presença da luz e na ausência da luz. Os depósitos que empregaram a luz apresentaram maior densidade na distribuição do cobre sobre a superfície do filme de DDB em relação aos depósitos onde não se aplicou a irradiação UV.

As diferenças observadas na Figura 4.6 entre os depósitos de cobre realizados por fotoeletrodeposição e eletrodeposição podem estar relacionadas com o fato de o filme DDB ser um material semicondutor, e este por sua vez apresenta o chamado foto efeito quando submetidos à luz UV. O foto efeito baseia-se na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução devido à ação da luz UV. Nesse deslocamento de elétrons da banda de valência para banda de condução também ocorre à formação de um buraco positivo na banda de valência, logo, há a formação do par elétron/buraco. No caso deste trabalho o elétron fotogerado pela ação da luz UV pode estar participando da redução eletroquímica do cobre, o que justifica as diferenças apresentadas pelas imagens MEV entre os depósitos na presença da luz UV e na ausência da luz UV. Segundo Boonma e seus colaboradores [45] os elétrons fotogerados possuem um alto poder redutor, os quais podem ser utilizados para reduzir espécies que são mais difíceis de reduzir nas condições normais. A Tabela 4.2 apresenta as possíveis reações em meio ácido e em meio neutro na presença da luz UV.

Tabela 4.2 - Reações que podem ocorrer na presença da radiação UV: A) em meio ácido ($1\text{mmol L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 50 \text{mmol L}^{-1} \text{HClO}_4$ e B) em meio neutro ($1 \text{mmol L}^{-1} \text{CuSO}_4 + 50 \text{mmol L}^{-1} \text{NaClO}_4$).

A)

	(1)
	(2)
	(3)
	(4)
	(5)
	(6)
	(7)

B)

	(8)
	(9)
	(10)
	(11)
	(12)
	(13)
	(14)

Considerando as análises realizadas neste tópico, pode-se dizer que o processo de fotoeletrodeposição de cobre em meio neutro é melhor que em

meio ácido. O melhor processo de fotoeletrodeposição de cobre utilizando-se solução neutra pode ser atribuído à condição energética mais favorável de redução do cobre mostrado no voltamograma cíclico (Figura 4.5), bem como uma competição pelos elétrons fotogerados entre o H^+ e o Cu^{2+} , uma vez que o H^+ também pode ser fotoeletricamente reduzido na superfície do diamante semiconductor. Como pode ser observado na Tabela 4.2, em meio neutro há uma menor quantidade de H^+ disponível para ocorrer à redução do mesmo gerando gás hidrogênio, portanto, os elétrons fotogerados são capturados pelos íons Cu^{2+} , aumentando o depósito de cobre sobre a superfície do DDB.

4.2.2 Influência da dopagem dos filmes de DDB na Fotoeletrodeposição de partículas de cobre

A fotoeletrodeposição de cobre pode ser influenciada pela dopagem do filme de DDB. Para avaliar tal influência realizou-se a fotoeletrodeposição de cobre em meio neutro ($1\text{mmol L}^{-1} CuSO_4 + 50\text{ mmol L}^{-1} NaClO_4$) sobre filmes de DDB com dopagens variadas.

4.2.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi realizada para caracterizar os processos de redução e oxidação do cobre. Utilizou-se uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e solução de $1\text{mmol L}^{-1} CuSO_4 + 50\text{ mmol L}^{-1} NaClO_4$. Todas as varreduras tiveram início no potencial de $0,9\text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(sat.)}$ com inversão do potencial de varredura em $-0,9\text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(sat.)}$. A Figura 4.7 apresenta os voltamogramas cíclicos do cobre em filmes de DDB com diferentes dopagens.

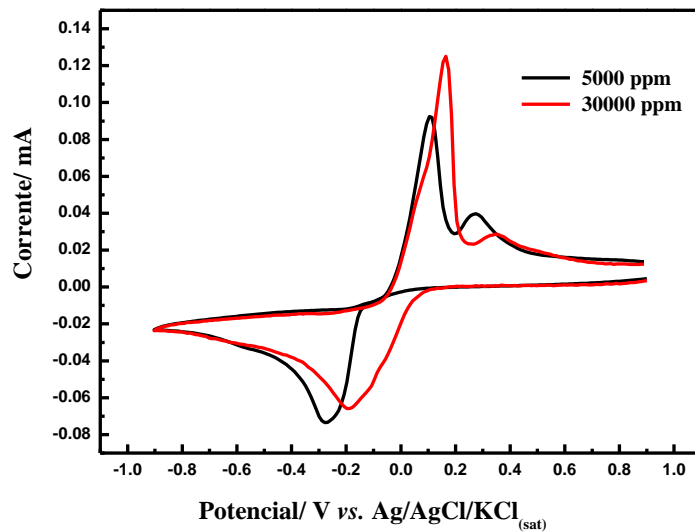


Figura 4.7 - Voltamogramas cíclicos do cobre em filmes de DDB com diferentes dopagens.

Como pode ser visualizado na Figura 4.7 no filme de DDB com B/C=30000 ppm a corrente catódica inicia um aumento por volta 0,1 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.). Esse aumento continua até aproximadamente -0,19 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.) onde está localizado o pico catódico, em seguida há uma diminuição da corrente devido ao processo de difusão. A corrente continua decaindo e ao alcançar o potencial de inversão em -0,9 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.) a varredura dirige-se para potenciais positivos. Em aproximadamente -0,07 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.), tem início o processo dissolução que apresenta dois picos, 0,16 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.) e 0,35 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.), os quais podem estar relacionados com diferentes fases de cobre fotoeletrodepositadas.

Ao analisar o voltamograma realizado com a utilização do filme de DDB com B/C=5000 ppm, verifica-se que o pico catódico inicia-se em um potencial mais negativo em relação ao realizado com filme mais dopado, por volta de 0,06 V x Ag/AgCl/KCl_(sat.). Tal diferença no início da corrente catódica pode estar associada ao número de portadores presentes em cada filme. Como visto anteriormente o número foi calculado através das curvas de Mott-Shottky Plot,

onde, para os filmes de DDB com B/C=5000 ppm esse número está em uma faixa entre $2,7 \times 10^{19}$ a $5,7 \times 10^{19}$, enquanto que para os filmes de DDB mais dopados (B/C=30000 ppm) está numa faixa entre $1,6 \times 10^{20}$ à $3,0 \times 10^{20}$. Portanto, o início antecipado do pico catódico no filme de DDB mais dopado pode estar relacionado ao maior número de portadores disponíveis no processo de redução eletroquímica. O aumento da corrente catódica ocorre até aproximadamente $-0,27 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, nesse ponto a corrente começa a diminuir devido ao processo de difusão. Na varredura inversa há dois cruzamentos em $-0,1 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$ e em $-0,06 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$. O processo de dissolução é marcado pela presença de dois picos por volta $0,10 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$, e $0,27 \text{ V x Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat.})}$.

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica das partículas de cobre fotoeletrodepositadas sobre filmes de DDB com diferentes dopagens foi realizada por MEV, Figura 4.8.

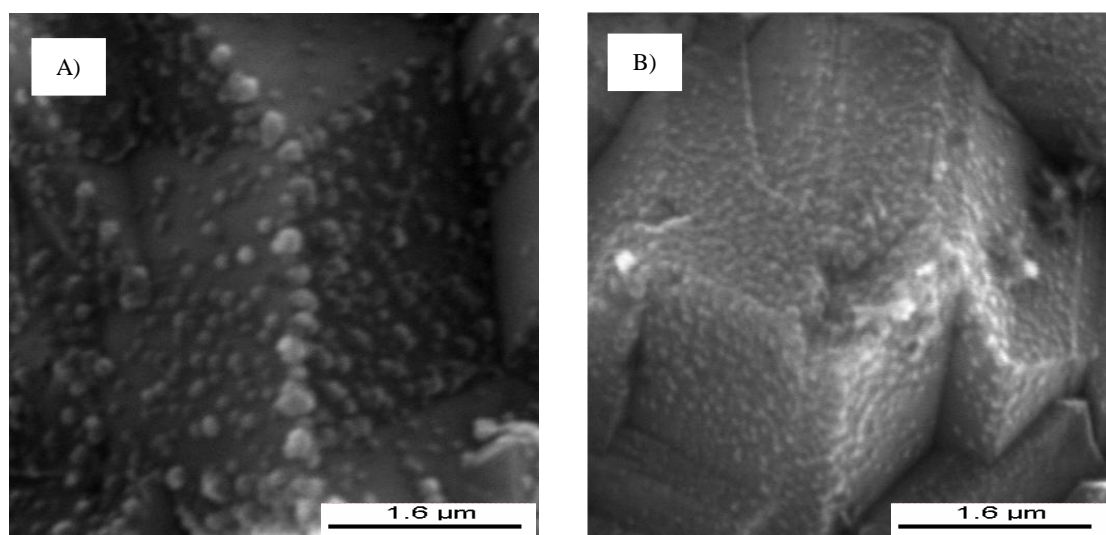


Figura 4.8 - Imagem MEV do depósito de cobre sobre filmes de DDB com diferentes dopagens: A) B/C=5000 ppm e B) B/C=30000 ppm.

As imagens MEV mostraram que a fotoeletrodeposição das partículas de cobre sobre os filmes de DDB apresentaram de forma geral uma distribuição uniforme das partículas nas faces do filme e um formato arredondado. A uniformidade dos depósitos de cobre pode ser associada aos elétrons fotogerados, o que pode melhorar o processo de redução do cobre sobre a superfície do DDB.

Observa-se que as partículas de cobre fotoeletrodepositadas sobre o filme de DDB com maior dopagem (B/C=30000 ppm) estão distribuídas de maneira mais homogênea; quando comparadas às partículas de cobre fotoeletrodepositadas sobre o filme de DDB com menor dopagem (B/C=5000 ppm). Essa diferença de homogeneidade pode estar relacionada com o maior número de portadores presentes nos filmes de DDB com B/C=30000 ppm, que podem facilitar o processo de redução fotoeletroquímica do cobre.

4.3 Remoção de nitrato

Este tópico apresenta um estudo da remoção de nitrato com a variação de diversos parâmetros: densidade de corrente, pH e a utilização de catodo modificado com partículas de cobre.

4.3.1 Influência da densidade de corrente na remoção de nitrato em meio neutro.

A remoção de nitrato foi realizada em meio neutro em uma solução composta por $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 150 \text{ ppm KNO}_3$, em diferentes densidades de corrente (10, 20, 40, 60 e 100 mA cm^{-2}). Primeiramente, realizou-se a calibração do cromatógrafo de íon para acompanhar o decaimento do nitrato em função do tempo. O coeficiente de correlação R^2 da curva de calibração obteve um valor de 0,999652, isso significa que a curva tem boa linearidade e apresenta uma dispersão dos pontos pouco significativa. Em seguida foram realizadas as eletrólises em diferentes densidades de corrente Figura 4.9.

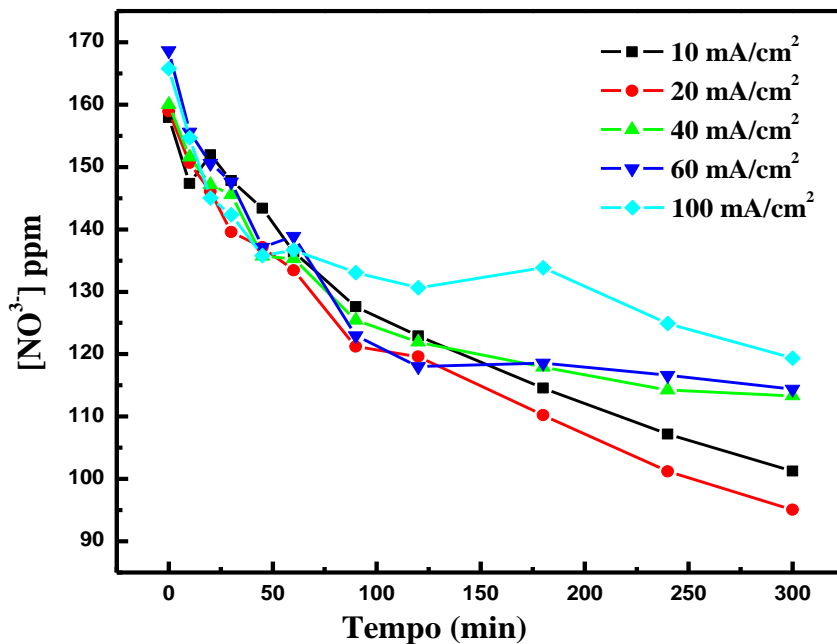


Figura 4.9 - Eletrólise em meio neutro em diferentes densidades de corrente

Na análise da Figura 4.9, observa-se que a densidade de corrente 20 mA cm⁻² apresentou a maior redução da concentração de nitrato, 63,809 ppm, já as densidades de corrente de 10, 40, 60 e 100 mA cm⁻² apresentaram uma redução da concentração de nitrato de 56,668; 45,666; 54,259 e 46,412 ppm respectivamente. Portanto, verificou-se que não existe uma dependência linear entre a densidade de corrente e a taxa redução de nitrato, pois o aumento da densidade de corrente não é seguido por uma maior diminuição da concentração de nitrato. Isso pode estar associado com o alto consumo energético da reação de evolução de hidrogênio que compete com a reação de redução do nitrato, diminuindo assim a eficiência da taxa de redução de nitrato [8, 9, 35]. Os resultados obtidos estão de acordo com o estudo realizado por Li e seus colaboradores [9], onde a taxa de redução de nitrato e a densidade de corrente também não apresentaram uma dependência linear, bem como a melhor eficiência na redução de nitrato foi obtida com a densidade de corrente de 20 mA cm⁻².

O consumo energético específico foi calculado para uma melhor análise das eletrólises em densidades de corrente variadas, esse parâmetro permite avaliar o gasto de energia em relação à massa de nitrato degradada. Porém, é necessário primeiro calcular o consumo energético (CE), que é dado pela Equação 4.1:

$$CE = \frac{E \cdot I \cdot t}{1000} \quad (4.1)$$

Onde:

- E(V) é a diferença de potencial medida entre o ânodo e o cátodo
- I (A) é a corrente aplicada
- t (h) corresponde ao tempo de duração do experimento

A partir do consumo energético pode-se calcular o consumo energético específico (CEs) por meio da Equação 4.2.

$$CEs = \frac{CE}{m} \quad (4.2)$$

O parâmetro m corresponde à massa em gramas de nitrato que foi degradada na eletrólise, esse parâmetro é obtido pela diferença entre a massa inicial e a massa final de nitrato. A Tabela 4.3 mostra a remoção de nitrato em cada densidade de corrente aplicada.

Tabela 4.3 - Remoção de nitrato em diferentes densidades de corrente.

Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Concentração de nitrato degradada (ppm)	E (V)	CE (kWh)	CEs (kWh g ⁻¹)
10	56,668	5,29	8,305x10 ⁻⁴	0,015
20	63,809	6,13	1,925x10 ⁻³	0,030
40	45,666	7,80	4,898x10 ⁻³	0,107
60	54,259	9,21	8,676x10 ⁻³	0,160
100	46,412	12,16	0,019	0,411

Verifica-se na Tabela 4.3 que ocorre uma elevação no consumo energético específico conforme a densidade de corrente é aumentada, pois há uma relação de dependência entre esses parâmetros. Embora haja uma dependência entre os parâmetros não é observada uma linearidade entre eles. Comparando-se as densidades de corrente de 10 e 20 mA cm⁻² verifica-se que o consumo energético específico duplica, porém esse aumento do consumo energético é ainda maior conforme utilizam-se maiores densidades de corrente. Katsounauros e seus colaboradores [76] também observou que o aumento da densidade de corrente de 65, 150, 250 e 450 mA cm⁻² provocou um aumento no consumo energético específico respectivamente para 29,1; 43,9; 60,3 e 97,0 W h g⁻¹.

O pH da solução foi medido no início e no final de cada experimento. Então foi observado que em todos os experimentos realizados o pH da solução inicial apresentou um valor por volta de 5 enquanto que no final o pH medido estava em torno de 11. Esse aumento do pH está relacionado com os íons OH⁻ formados durante o processo de redução do nitrato e dos produtos formados. Pérez e seus colaboradores [29] realizaram um estudo sobre a remoção de compostos nitrogenados com a utilização de eletrodos de DDB. Nesse estudo o

pH inicial da solução estava em torno 6,5 e ao final do experimento foi obtido um pH em torno de 11,8. Os autores propuseram mecanismos de reação para justificar o aumento do pH, Equações 4.3 - 4.6.



Para prosseguir com os estudos optou-se pela utilização da densidade de corrente de 20 mA cm⁻², pois essa densidade de corrente apresentou a maior taxa de degradação de nitrato e um dos menores consumos energéticos específicos.

4.3.2 *Influência do pH na remoção de nitrato*

Um dos parâmetros que pode influenciar a degradação do nitrato é o pH do meio. Após o estudo para avaliar a densidade de corrente mais apropriada para remoção de nitrato, realizou-se um estudo para verificar a influência do pH. Esse estudo foi realizado em meio neutro, meio básico e em meio ácido, para isso utilizando-se soluções composta por K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + 150 ppm KNO₃ com pH ajustado. Para ajustar o pH do meio ácido adicionou-se H₂SO₄ na solução de K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + 150 ppm KNO₃ até alcançar o pH=2; e para o ajuste para meio básico acrescentou-se KOH na solução K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + 150 ppm KNO₃ até obter pH=10. Para esse estudo utilizou-se a densidade de corrente de 20 mA cm⁻².

O cromatógrafo de íons foi previamente calibrado antes da execução dos experimentos tanto em meio ácido quanto em meio básico. Em meio ácido

obteve-se um coeficiente de correlação $R^2= 0,999318$, já a curva de calibração para o meio básico obteve um coeficiente de correlação $R^2= 0,999902$. Os valores de R^2 obtidos mostram que as curvas de calibração apresentam uma boa linearidade e uma dispersão dos pontos pouco significativa. A Figura 4.10 apresenta degradação do nitrato em função do tempo em diferentes meios e a Tabela 4.4 apresenta informações sobre a degradação do nitrato.

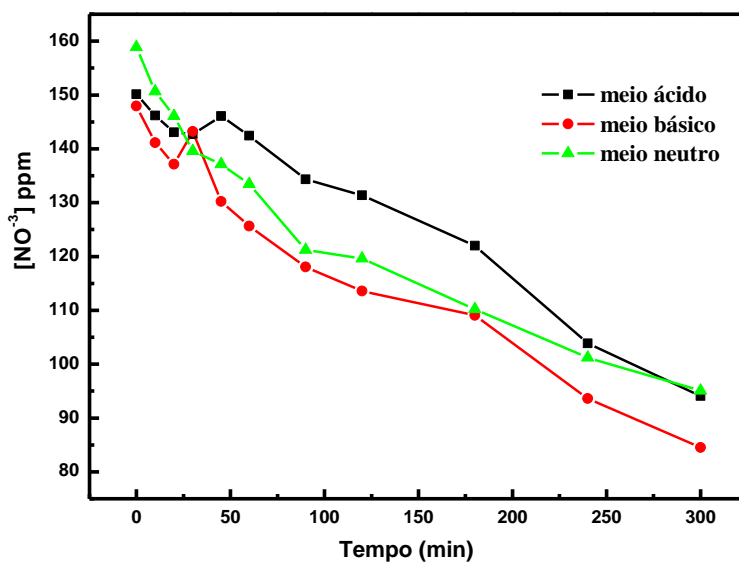


Figura 4.10 – Eletrólise de nitrato em meio diferentes meios.

Tabela 4.4 - Remoção de nitrato em diferentes meios.

pH	Concentração de nitrato degradada (ppm)	E (V)	CE (kWh)	CEs (kWh g⁻¹)
2	56,070	5,24	$1,645 \times 10^{-3}$	0,029
10	63,460	5,57	$1,749 \times 10^{-3}$	0,028
5	63,809	6,13	$1,925 \times 10^{-3}$	0,030

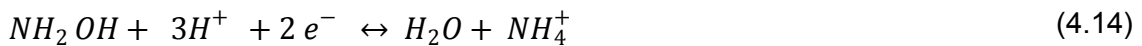
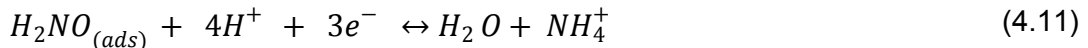
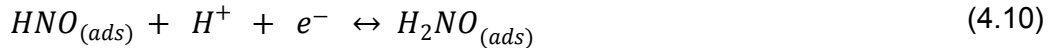
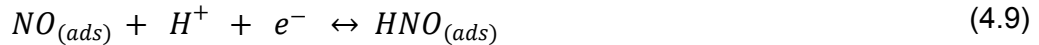
Observando-se a Figura 4.10 e a Tabela 4.4 verifica-se que o nitrato foi degradado nos diferentes meios, apresentando um consumo energético específico semelhante. No entanto, o meio básico (63,460 ppm) e o meio neutro (63,809 ppm) apresentaram maior taxa de degradação de nitrato comparativamente ao meio ácido (56,070 ppm). A semelhança na taxa de degradação de nitrato apresentada pelo meio neutro e o meio básico pode ser associada ao aumento do pH durante a eletrólise em meio neutro, devido à formação de íons OH^- . Já a menor taxa de degradação de nitrato do meio ácido pode ser relacionada com a concentração de íons H^+ os quais competem com os íons NO_3^- pelos elétrons na superfície do catodo, provocando uma diminuição da eficiência da eletrólise [77]. Os resultados deste trabalho estão de acordo com estudo realizado por Li e seus colaboradores [9], onde a concentração de nitrato decaiu de 100 mg L^{-1} para 19,2; 15,6; 12,9; 11,6 e $9,8 \text{ mg L}^{-1}$, para valores de pH inicial de 3, 5, 7, 9 e 11 respectivamente.

Verificou-se que o pH do meio ácido manteve-se constante ($\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}} = 2$), enquanto que o pH da solução básica sofreu uma variação ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 10$ e $\text{pH}_{\text{final}} = 11$). Esse aumento do pH na solução básica pode ser atribuído à produção de íons OH^- durante a eletrólise. Já o fato do pH em meio ácido ter se mantido constante indica que o processo de redução de nitrato nesse meio pode ocorrer por um mecanismo que não forme íons OH^- . No estudo realizado por Rutten e seus colaboradores [78] é apresentado um mecanismo processo

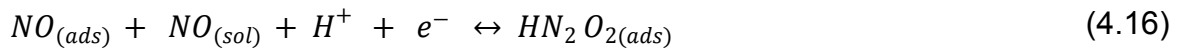
de redução do nitrato em meio ácido, no qual nas cinco horas iniciais ocorre a formação de ácido nitroso (HNO_2), e este é rapidamente seguido pela reação de formação de óxido nítrico NO, Equação 4.7- 4.8.



Em seguida o processo de redução pode ocorrer por um mecanismo que envolve duas rotas distintas. Numa das rotas o NO na solução forma N_2O e N_2 , na outra óxido nítrico adsorvido (NO_{ads}) forma NH_4^+ que pode ser realizado por duas diferentes vias, Equações 4.9 – 4.14, [34, 79].



Na rota em que há a formação N_2O e N_2 o mecanismo não é totalmente conhecido e está decrito pelas Equações 4.15 – 4.18.



4.3.3 Influência do cobre na remoção de nitrato

A Figura 4.11 e a Tabela 4.5 apresentam a degradação de nitrato em função do tempo em diferentes meios (neutro, básico e ácido), com a utilização de um catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial; a uma densidade de corrente constante de 20 mA cm^{-1} .

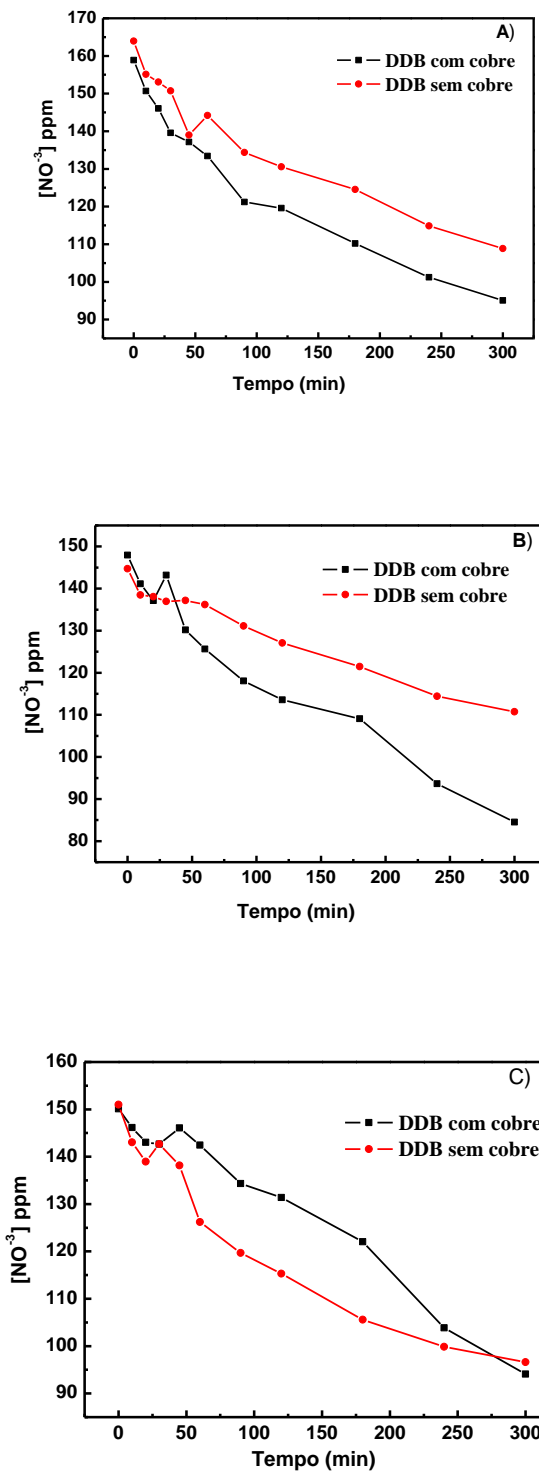


Figura 4.11 – Eletrólise utilizando catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial em diferentes meios A) neutro, B) básico e C) ácido.

Tabela 4.5 - Eletrólise utilizando catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem modificação superficial em diferentes meios

Catodo	Meio	Concentração de nitrato degradada (ppm)	E (V)	CE (kWh)	CEs (kWh g ⁻¹)
DDB/Cu	neutro	63,809	6,13	1,925x10 ⁻³	0,030
DDB	neutro	55,098	6,38	2,003x10 ⁻³	0,036
DDB/Cu	básico	63,460	5,57	1,749 x 10 ⁻³	0,028
DDB	básico	33,988	6,20	1,947x10 ⁻³	0,057
DDB/Cu	ácido	56,070	5,24	1,645 x 10 ⁻³	0,029
DDB	ácido	54,369	5,51	1,730x10 ⁻³	0,032

Observando-se a Figura 4.11 e a Tabela 4.5 constata-se que a concentração de nitrato diminui em todos meios com a utilização do catodo de DDB modificado com partículas de cobre e sem a modificação superficial. Porém, as maiores taxas de degradação de nitrato foram observadas em meio neutro e em meio básico, com a utilização de catodo de DDB modificado com partículas de cobre. O fato do meio neutro ter apresentado uma taxa de degradação nitrato similar ao meio básico pode ser atribuído ao aumento do pH da solução durante a eletrólise, devido a formação dos íons OH⁻. Portanto, pode-se considerar o meio básico como o mais favorável ao processo de redução de nitrato devido à menor concentração de íons H⁺ na solução, os quais competem com os íons nitrato pelos elétrons no catodo. Verifica-se também que o meio básico é o meio mais favorável à ação catalítica do cobre na degradação do nitrato, pois se observa uma diferença significativa entre a eletrólise realizada com catodo de DDB modificado com partículas de cobre e a eletrólise realizada

com catodo DDB sem a modificação superficial. O cobre dificulta a adsorção dos íons H^+ presentes na solução sobre a superfície do catodo favorecendo o processo de redução do nitrato [32, 35].

Além disso, a eletrólise em meio básico com a utilização de um catodo de DDB modificado com partículas de cobre apresentou o menor consumo energético específico ($0,028 \text{ kWh g}^{-1}$) em relação às outras eletrólises. Tais resultados estão de acordo com a literatura onde muitos trabalhos utilizam o meio básico e o cobre com objetivo de aprimorar o processo de redução do nitrato [8, 35, 80, 81, 82].

5 CONCLUSÃO

Em relação aos filmes de DDB produzidos os resultados obtidos nas caracterizações morfológica, estrutural e eletroquímica mostraram que os mesmos apresentaram uma boa qualidade. A Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que os filmes cresceram sobre toda a superfície do substrato sem a presença de fissuras e com uma orientação predominantemente (1 1 1). A Espectroscopia Raman apresentou o pico característico do diamante em 1332 cm^{-1} , a banda em 1500 cm^{-1} atribuída ao carbono com ligações do tipo sp^2 bem como as bandas referentes à incorporação de átomos de boro na rede cristalina do diamante (500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1}). As curvas de Mott-Schottky Plot (MSP) mostraram que a concentração de portadores para os filmes de DDB com B/C=5000 ppm estava entre $2,7 - 5,7 \times 10^{19}$ e para os filmes de DDB com B/C=30000 ppm estava entre $1,6 - 3,0 \times 10^{20}$.

Os resultados mostraram que a deposição das partículas de cobre sobre os filmes de DDB através da fotoeletrodeposição em meio neutro é melhor quando comparado a fotoeletrodeposição em meio ácido e a eletrodeposição em meio neutro e ácido. A influência da dopagem na eletrodeposição também foi avaliada e verificou-se que as partículas de cobre fotoeletrodepositadas sobre o filme de DDB com B/C=30000 ppm estão distribuídas de maneira mais homogênea; quando comparadas as partículas de cobre fotoeletrodepositadas sobre o filme de DDB com B/C=5000 ppm. Essa diferença de homogeneidade pode estar relacionada com o maior número de portadores presentes nos filmes de DDB com maior dopagem.

A remoção de nitrato em diferentes densidades de corrente mostrou que a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} é mais adequada, pois apresentou a maior redução de nitrato e um baixo consumo energético específico. Observou-se que o processo redução de nitrato e a densidade de corrente não apresentaram uma linearidade. Em relação à influência do pH na remoção de nitrato observou-se que a concentração de nitrato degradada em meio básico é maior, pois esse meio tem uma menor concentração de íons H^+ que competem com o nitrato pelos elétrons do catodo. Verificou-se que o melhor efeito

catalítico do cobre na degradação do nitrato ocorre em meio básico, pois o cobre apresenta o melhor comportamento catalítico nesse meio limitando a adsorção dos íons H^+ na superfície do catodo favorecendo o processo de redução do nitrato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] LIMA, J. E. F. W. L. **Recursos hídricos no Brasil e no mundo**. Embrapa, n 33, p. 1- 46, 1 ed, 2001.
- [2] GHAFARI, S et al. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater- A review. **Bioresource Technology**, v.99, p. 3965-3974, 2008.
- [3] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking water quality- nitrate-nitrite in drinking-water**. 4 ed. World Health Organization, 2011.
- [4] TCHOBANOGLOUS, G.; BUSRTON, F. L. **Biological unit processes, waste water engineering, treatment disposal, and reuse**. 3 ed. Singapore, p. 359, 1991.
- [5] PAIDAR, M. *et al.* Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 611, 1999.
- [6] SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, n.155, p. 15-26, 2003.
- [7] THOMAS, J. M.; THOMAS, J.W. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. Weinheim,,. 328 p., 1997.
- [8] REYTER, D. *et al.* Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes - influence of the anode/cathode surface area ratio. **Water Research**, n. 44, p. 1918-1926, 2010.
- [9] LI, M. *et al.* Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. **Bioresource Technology** , v. 101, p.6553-6557, 2010.
- [10] LI, M. *et al.* Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 724-730, 2009.
- [11] LÉVY-CLÉMENT, C. *et al.* Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated waste water. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 606-612, 2003.
- [12] LACASA, E. *et al.* Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 478-484, 2012.
- [13] HUPERT, M *et al.* Conductive diamond thin-films in electrochemistry. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 1940-1949, 2003.

-
- [14] ENACHE, T. A. *et al.* Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on boron-doped diamond electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1342-1345, 2009.
- [15] GALLOWAY, J. N. *et al.* The nitrogen cascade. **BioScience**, v. 53, p. 341-356, 2003.
- [16] COWLING, E.B. *et al.* Challenges and opportunities facing animal agriculture: Optimizing nitrogen management in the atmosphere and biosphere of the earth. **Journal of animal science**, v. 80, p. 157-167, 2002.
- [17] GALLO, A. L. Metabolismo do nitrogênio: ciclo do nitrogênio. Universidade de São Paulo- SP. Disponível em:
<<http://docentes.esalq.usp.br/luagallos/nitrogenio.htm>>. Acessado em: 5 de dezembro de 2012
- [18] Ciclo do Nitrogênio. Disponível em :
<<http://www.mundoeducacao.com/biologia/ciclo-nitrogenio.htm>>. Acessado em 15 de dezembro de 2012.
- [19] RESENDE, A. V. **Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato**. Brasília: Embrapa Documentos 57, 2002.
- [20] ARCHNA *et al.* Nitrate removal from ground water: a review. **E-Journal of Chemistry**, v.9, p. 1667-7675, 2012.
- [21] MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004**. Brasília, 2004.
- [22] HAQUE, I. U., TARIQ, M. Electrochemical reduction of nitrate: a review. **Journal of the Chemical Society of Pakista**, v. 32, n. 3, 2010.
- [23] TAGUCHI, S. *et al.* Kinetic study of nitrate reduction on Pt (1 1 0) electrode in perchloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3626-3634, 2008.
- [24] GROOT, M.T., KOPER, M.T.M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 562, v. 1, p. 81-94, 2004.
- [25] ANDRADE, F. V. *et al.* **Electroanalytic reduction of nitrate over palladium nanoparticle catalysts a temperature-dependent study**. Journal of The Electrochemical Society 154, F.159, 2007.
- [26] REYTER, D. *et al.* Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 507-513, 2011.

-
- [27] AOUINA, N. *et al.* Insight into electroreduction of nitrate ions a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7341-7345, 2010.
- [28] GEORGEAUD, V. *et al.* Electrochemical treatments wastewater polluted by nitrate: selective reduction to N₂ on boron-doped diamond cathode. **Water Science & Technology**, v. 632, p. 206-212, 2011
- [29] PÉREZ, G. *et al.* Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 475-482, 2012
- [30] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical process. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 191-199, 2005.
- [31] RAGHU, S. *et al.* Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents – a comparative approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 748-754, Nov. 2009.
- [32] LACASA, E., *et al.* Electrochemical denitrification with chlorides using DAS and BDD anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 66-71, 2012.
- [33] WELCH, C. M. *et al.* The Detection nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at boron diamond electrode. **Analytical Science**, v. 21, p. 1421-1430, 2005.
- [34] COUTO, A. B. *et al.* Hydrogen and oxygen plasma enhancement on BDD electrode applied to nitrate reduction. **Applied Surface Science**, v. 257, p.10141-10146, 2011.
- [35] SZPYRKOWICZ, L. *et al.* Removal of NO₃⁻ by electrochemical reduction in different reactor configuration. **Applied Catalysis B: Environment**, v.66, p. 1851-1861, 2006.
- [36] ARAI, S.; ENDO, M. Carbon nanofiber-copper composite powder prepared by electrodeposition. **Electrochemistry Communications**, v.5, p. 797- 799, 2003.
- [37] MATSUSHIMA, J. T. *et al.* Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, v. 35, n. 11, 2012.
- [38] NEUBAUER, E. *et al.* The influence of mechanical adhesion of copper coatings on carborn surfaces on interfacial thermal contact resistance. **Thin Solid Films**, v. 433, p.160-165, 2003.

-
- [39] YOSHIHARA, S. *et al.* Photoelectrodeposition copper on boron-doped diamond films: application to conductive pattern formation on diamond. The photographic diamond surface phenomenon. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2711-2719, 1999.
- [40] SCHRANK, C. *et al.* Solid state de-wetting observed for vapor deposited copper films on carbon substrate. **Thin Solid Films**, v. 459, n. 276, 2004.
- [41] TRYK, D. A. *et al.* Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2363-2376, 2000.
- [42] PLESKOV, Y. V. *et al.* Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 220, p. 19-27, 1987.
- [43] JIA, F. *et al.* Effect of B/C ratio on the physical of highly boron-doped diamond films. **Vacuum**, v.84, p. 930-934, 2010.
- [44] MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, p. 237-268, 2011.
- [45] BOONMA, L. *et al.* Observation of photocurrent from band-to-band excitation of semiconducting p-type diamond tin film electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 144, p. 142-144, 1997.
- [46] BAROS, R. C. *et al.* Filmes de diamante dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v.28, p. 317-325, 2005.
- [47] ANGUS, J. C. Development of low-pressure diamond growth in the united state. **Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology**. New York, p. 21-40, 1994.
- [48] LIU, H.; DANDY, D. S. Diamond CVD techniques. **Diamond Chemical Vapor Deposition: nucleation and early growth stages**, p. 14-46, 1996.
- [49] PIERSON, H. O. The CVD of the allotropes of carbon. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD)**, 2° ed, p. 185-216, 1999.
- [50] Matsumoto, S. *et al.* Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 3106-3112, 1982.
- [51] Materiais semicondutores. Disponível em: <<http://www.demar.eel.usp.br/electronica/aulas/Semicondutores.pdf>>. Acessado em: 13 de janeiro de 2013.
- [52] SILVA, L. L. G. **Eletródos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. Tese (Doutorado em Ciência no curso de Física na Área de

Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

[53] GILBERT, D. R.; SINGH, R. K. Diamond deposition and characterization. In: Pearton, S. J. (ed.). **Processing of wide band gap semiconductors: growth, processing and applications** Elsevier, 2013 p. 506-542.

[54] SOUZA, F. A. **Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas.** 2011. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARN67P>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

[55] Eletrônica Básica. Disponível em: <http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm>. Acessado em 20 de abril de 2013.

[56] MATSUSHIMA, J.T. **Estudos de ligas Co/Cu obtidas por eletrodeposição.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[57] MIRANDA, C.R.B. **Estudo de filmes de telureto de chumbo eletrodepositados sobre silício poroso.** 2008. 101 p. (INPE-15349-TDI/1385). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/04.28.12.32>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

[58] O' KEEFFE, A.P. *et al.* Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on n-Si. **Applied Physics Letters**, v.73, p.1002-1004, 1998.

[59] SIERADZKI, K. *et al.* Electrochemical defect-mediated thin-film growth. **Science**, v.284, n.5411, p.138-141, 1999.

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

[61] MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

[62] GOLDSTEIN, J.I. *et al.* **Scanning electron and x-ray microanalysis.** 2. ed. New York: Plenum Press, p. 466, 1992.

[63] LOBO, A.O. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo**, v.24, p. 98-103, 2005.

-
- [64] ALEIXO, L. M. **Voltametria** : conceitos e técnicas. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química . Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/br>>. Acesso em: 27 dezembro de 2012
- [65] QUINTINO, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas**. 2003. Tese (Doutorado em química) - Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, 2003.
- [66] NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de $\text{CO}_x \text{Fe}_{10-x}$ eletrodepositadas sobre Si (11) tipo-n**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [67] DEGANI, A. L. G. *et al.* **Cromatografia um breve ensaio**. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf>. Acessado em 20 de março de 2013
- [68] CHANG, C.; LIAO, Y. CVD diamond growth. **Crystal Growth Technology**, p. 93- 141, 2003.
- [69] TRAVA-AIROLDI, V. J. *et al.* Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 11, p. 1255-1259, 1995.
- [70] ZHANG, R. J. *et al.* Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1288-1294, 1996.
- [71] MIGLIORINI, F.L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011. 121 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.28.17.52-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em:<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3945RG8>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- [72] BERNARD, M. *et al.* About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v.13, p. 896-899, 2004.
- [73] MAY, P. W. *et al.* 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.
- [74] FLETCHER, S. *et al.* The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. **Journal Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 159, p.267-285, 1983.

-
- [75] GRUIJICIC, D.; PESIC, B. Reaction and nucleation mechanisms copper electrodeposition from ammoniacal solution on vitreous carbon. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4426-4443, 2005.
- [76] KATSOUNAROS, I. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p.323-327, 2009.
- [77] BOUZEK, K. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 1185-1193, 2001
- [78] RUTTEN, O.W.J.S. *et al.* The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.29, p. 87-92, 1999.
- [79] DIMA, G.E. *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 15-23, 2003.
- [80] BADEA, G.E. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 996-1001, 2009.
- [81] MATTAROZZI, L. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 488-496, 2013.
- [82] ÖZNÜLÜER, T. *et al.* Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 699, p. 1-5, 2013.