



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

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

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

Carlos Felipe Pereira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 01 de abril de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JC6DJ8>>

INPE  
São José dos Campos  
2015

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

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

**Membros:**

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

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas  
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

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

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

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

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

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

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação  
(SID)

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

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

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

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



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

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

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

Carlos Felipe Pereira

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenei Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 01 de abril de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JC6DJ8>>

INPE  
São José dos Campos  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Pereira, Carlos Felipe.

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

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

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

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

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

CDU 679.826

---



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

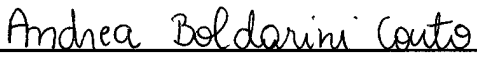
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

Dra. Neidenei Gomes Ferreira

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

Dra. Andrea Boldarini Couto

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

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

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

Dr. Washington Luiz Alves Corrêa

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / USF / Itatiba - SP**

**Este trabalho foi aprovado por:**

**majoria simples**

**unanimidade**

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

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

**São José dos Campos, 01 de Abril de 2015**



*“A mente vê o que escolhe ver”.*

*M. Williany P. Andade .*





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



## AGRADECIMENTOS

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

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

*A Mildred Caroline Élis Ribeiro, pela amizade e indicação.*

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

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

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

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

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



## RESUMO

Este trabalho apresenta a produção, caracterização e aplicação de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) e modificados com cobre a partir do processo de deposição via *Electroless*. Este processo visou aumentar a área condutiva do eletrodo e sua seletividade na redução de íons nitrato utilizando reator eletroquímico de fluxo. Os filmes de diamante foram crescidos sobre substratos de titânio através da técnica de deposição química a partir da fase vapor ("*Chemical Vapor Deposition*"- CVD) em um reator assistido por filamento quente em dois níveis de dopagem. A deposição de Cu sobre os filmes de DDB foi investigada em função dos parâmetros de deposição como pH da solução e tempo de deposição bem como a influência das etapas de sensibilização e ativação. Para ambas as dopagens, os compostos DDB/Cu apresentaram uma morfologia de pequenos grãos em toda a superfície do DDB, quando o processo de deposição foi realizado em pH 12. Em valores de pH 8 e pH 10 nenhum depósito de Cu foi verificado para tempos de deposição de até 180 s. Em geral, a taxa de depósito de Cu aumentou com o aumento do tempo de deposição, em ambas as dopagens. Para eletrodos mais dopados, observou-se maior densidade e melhor uniformidade de partículas de Cu sobre a superfície do filme comparado com os eletrodos menos dopados. As etapas de sensibilização e ativação foram essenciais na deposição de Cu em ambas as dopagens. Considerando a redução de nitrato no reator eletroquímico de fluxo, os resultados preliminares mostraram maior eficiência na eletrólise de nitrato para fluxos de  $300 \text{ L h}^{-1}$  quando o DDB foi utilizado tanto no cátodo como no ânodo, simultaneamente. Isto pode estar relacionado à menor adsorção de impurezas sobre o filme devido ao regime turbulento do reator. De outra forma, quando se utilizou DDB/Cu na região catódica uma maior eficiência na eletrólise foi obtida para o fluxo de  $50 \text{ L h}^{-1}$ , o que pode estar associado ao menor processo de adsorção de hidrogênio no eletrodo promovido pelo Cu.



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

**ABSTRACT**

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





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pag.</u>
Figura 2.1 - Representação esquemática da oxidação superficial ocorrida na etapa do Pré tratamento da <i>Electroless</i> .....	9
Figura 2.2 - Representação esquemática da interação on/dipolo estabelecida na superfície do material entre o estanho e o oxigênio na etapa da sensibilização da <i>Electroless</i> .....	10
Figura 2.3 - Representação esquemática da interação do tipo For a de Wan der Walls estabelecida na superfície do material entre o paládio e o oxigênio na etapa da ativação da <i>Electroless</i> .....	11
Figura 2.4 - Representação esquemática da deposição metálica através da redução dos íons $Cu^{2+}$ promovida pelo formaldeído na etapa da deposição da <i>Electroless</i> .....	13
Figura 2.5 - Imagem comparativa da solução de cobre antes e depois da sua complexação .....	15
Figura 3.1 - Imagem do reator eletroquímico de fluxo utilizado nas degradações de nitrato .....	26
Figura 3.2 - Desenho esquemático do reator eletroquímico mostrando o componente interno (B) e os componentes externos (A) e (C)....	27
Figura 3.3 - Esquema do processo de emissão dos fotoelétrons.....	32
Figura 4.1 - Imagens de MEV filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 e (B) 15000 ppm B/C .....	35
Figura 4.2 - Espectros Raman dos filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 ppm e (B) 15000 ppm B/C.....	37
Figura 4.3 - Curva de MSP para a dopagem de 15000 ppm B/C na frequência de 10 kHz e 10 mV de amplitude .....	38

Figura 4.4 - Espectros de FTIR-ATR da superfície dos filmes de DDB: (A) antes do tratamento eletroquímico e (B) depois do tratamento eletroquímico.....	40
Figura 4.5 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com depósitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.....	42
Figura 4.6 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com depósitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.....	43
Figura 4.7 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com depósitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposição de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.....	45
Figura 4.8 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com depósitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposição de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.....	47
Figura 4.9 - Imagens de MEV dos filmes de DDB com depósitos de Cu em pH 12, sem sensibilização e ativação, com o tempo de deposição de 2400 s e dopagem de: (A) 5000 ppm B/C e (B) 15000 ppm B/C...	48
Figura 4.10 - Espectro representativo de DRX dos filmes de DDB após a deposição de nanopartículas de Cu.....	50
Figura 4.11 - Voltamograma linear de varredura em meio de 1 mmol L <sup>-1</sup> tampão BR pH=3 + 0,01 mol L <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> e velocidade de varredura de 50 mVs <sup>-1</sup> para o eletrodo de DDB/Cu nos tempos de deposição de: (A) 30 , (B) 60 e (C) 180 s.....	51
Figura 5.1 - Redução de nitrato na densidade de corrente de 20 mA cm <sup>-2</sup> em função do fluxo variado em : (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h <sup>-1</sup> .....	55
Figura 5.2 - IMAGEM XPS(colocar).....	56
Figura 5.3 - Redução de nitrato na densidade de corrente de 200 mA cm <sup>-2</sup> em função do fluxo variado em: (A) 50, (B) 100 e (C) 300 L h <sup>-1</sup> .....	58
Figura 5.4 - Redução de nitrato no fluxo de 300 L h <sup>-1</sup> utilizando as densidade de corrente de: (A) 20 e (B) 200 mA cm <sup>-2</sup> .....	60
Figura 5.5 - Redução de nitrato no fluxo de 300 L h <sup>-1</sup> com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.....	63

Figura 5.6 - Redução de nitrato no fluxo de 50 L h <sup>-1</sup> com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.....	65
Figura 5.7 - Redução de nitrato utilizando DDBCu em meios de: (A) sulfato de potássio, (B) tampão carbonato e (C) tampão fosfato função do fluxo de 50 L h <sup>-1</sup> .....	67



## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pag.</u></b>
Tabela 2.1 - Potencial Padrão Redox a 25°C.....	12
Tabela 2.2 - Agentes Complexantes .....	14
Tabela 4.1 – Relação das deposições metálicas e suas respectivas condições de dopagem, pH, tempo e uso de sensibilização e ativação.....	53
Tabela 5.1 - % de concentração de massa de C 1s, O 1s, N 1s, K 2p e S 2p obtidas dos espectros de XPS.....	57
Tabela 5.2 - Relação entre o consumo energético da degradação de nitrato em duas densidades de corrente: 20 e 200 mA cm <sup>-2</sup> .....	62
Tabela 5.3 - Níveis de carga dos nós do sistema para cada invocação de serviço do caso de uso enviar telecomando.....	68



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

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

LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos.....	1
LAQUATEC	Laboratório de Pesquisa Ambiental em Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias.....	1
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	4
MSP	Mott-Schottky Plot.....	4
PVC	Policloreto de Vinila.....	25
PVD	Physical Vapor Deposition (deposição física a partir da fase vapor.....)	3
TEA	Tri-etanol anilina.....	14
UNESP	Universidade Estadual Paulista.....	31
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas.....	25
USP	Universidade de São Paulo.....	25
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> (Ultra alto vácuo).....	33
VL	Voltametria Linear.....	30
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X).....	28



## LISTA DE SÍMBOLOS

		<u>Pag.</u>
A	Amp re.....	22
Ag/AgCl/KCl <sub>sat</sub>	Eletrodo de Refer ncia de Prata/Cloreto de Prata.....	23
CE	Consumo Energ tico.....	61
CEs	Consumo Energ tico Espec fico.....	61
cm	Cent metros.....	18
$\epsilon_D$	Permissividade do diamante.....	38
$\epsilon_0$	Permissividade no vcuo.....	38
e	Carga do el tron.....	38
E	Potencial.....	61
EB	Energia de liga o de um dado n vel eletr nico.....	33
Ek	Energia cin tica do f ton.....	33
g	Gramas.....	62
h	Hora.....	5
hu	Energia do f ton.....	33
Hz	Hertz.....	23
I	Corrente aplicada.....	61
k	Constante de Boltzman.....	38
L	Litro.....	23
m	Metro.....	5

min	Minuto.....	17
$N_D$	Densidade efetiva dos portadores.....	38
s	Segundo.....	24
sat	Saturado.....	23
Sccm	Cent metro C bico por Minuto.....	22
t	Tempo.....	61
V	Volts.....	10
$\varphi$	Função trabalho do material.....	33
$\Delta m$	Diferença entre a massa inicial e a massa final de nitrato durante a degradação.....	61

## SUMÁRIO

	<b><u>Pag.</u></b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 Crescimento de filmes de diamante dopado.....	5
2.2 Deposição de cobre via <i>Electroless</i> .....	7
2.3 Degradação de nitrato.....	17
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
3.1 Crescimento dos filmes de DDB.....	21
3.2 Deposição de partículas de Cu sobre os filmes de DDB.....	23
3.3 Degradação de nitrato em reator eletroquímico de fluxo.....	25
3.4 Técnicas de caracterização morfológica, estrutural, eletroquímica e na aplicação do material.....	28
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS).....	28
3.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	29
3.4.3 Mott Schottky Plot (MSP).....	29
3.4.4 Difractometria de Raios X (DRX).....	30
3.4.5 Voltametria Linear (VL).....	30
3.4.6 Cromatografia de Íons.....	31
3.4.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)...	31
3.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	31

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
4.1 Caracterização dos filmes de DDB.....	35
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	36
4.1.3 Determinação do número de portadores: curvas de MSP.....	37
4.2 Influência dos parâmetros da <i>Electroless</i> .....	39
4.2.1 Influência do pH na deposição metálica.....	41
4.2.2 Influência do tempo na deposição metálica.....	44
4.2.3 Influência das etapas de sensibilização e ativação na deposição metálica.....	47
<b>5 APLICAÇÃO DOS FILMES DE DDB OU DDB/Cu NA DEGRADAÇÃO DENITRATO EM REATOR ELETROQUÍMICO DE FLUXO</b> .....	53
5.1 Influência do fluxo na degradação.....	54
5.2 Influência da densidade de corrente na degradação.....	58
5.3 Degradação com DDB modificado com cobre na região catódica.....	61
5.4 Degradação com variação no eletrólito suporte.....	64
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	67
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação é parte das exigências estabelecidas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espacial, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho foi realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) com apoio do Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST).

A qualidade da água potável no mundo tem sido diretamente afetada por fatores antropogênicos [1]. Além do problema da disponibilidade de água potável, há a questão da poluição pelas águas residuais descartadas de domicílios, estabelecimentos comerciais e indústrias por meio de esgotos sanitários. É possível observar os impactos gerados pela contaminação dos recursos hídricos em toda a sociedade, bem como na saúde pública [2], afetando principalmente os locais onde a água não recebe nenhum tipo de tratamento. Entre os materiais encontrados como contaminantes das fontes de lençóis freáticos responsáveis por causar danos para os cursos de águas naturais está o íon nitrato, gerado devido ao uso de produtos fertilizantes contendo grandes concentrações de compostos nitrogenados bem como inorgânicos e de esterco animal, em plantações; cultivo do solo; esgoto humano depositado em sistemas sépticos e deposição atmosférica [3]. Uma preocupação recente trata do aumento dos níveis de íon nitrato na água potável, particularmente em água de poços em localidades rurais, sendo a principal fonte deste nitrato a lixiviação de terras cultivadas para os rios e fluxos de água, podendo contaminar extensas áreas [4]. O consumo de altas concentrações de íon nitrato por meio das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metahemoglobinemia [5] e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas [6]. Doenças relacionadas com a falta de tratamento da água são uma realidade, desta forma, com o intuito de solucionar estes problemas, muitos trabalhos têm

sido desenvolvidos para melhorar a qualidade da água em lagos, rios, aquedutos e gestão dos recursos hídricos brasileiros [7-9].

Há vários estudos que visam fazer a remoção do nitrato da água, os quais utilizam diferentes técnicas tais como: tratamento biológico [10], troca iônica [11], osmose reversa [12], catalise heterogênea [13] e eletroquímica [14, 15, 16, 17, 18]. 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<sup>-1</sup>. Porém para concentrações superiores essa técnica é inviável; pois necessita de um longo tempo de degradação, de monitoramento constante de diversos parâmetros (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, os materiais mais estudados no processo de redução dos íons nitrato são a Pt [19, 20], Pd [21], Ni [22], Fe [15], Cu [23], diamante dopado com boro (DDB) [18, 24, 25] entre outros. Dentre estes materiais, o DDB tem sido extensivamente utilizado como material de eletrodo devido suas propriedades peculiares incluindo a ampla janela de potencial, possibilitando o trabalho em extremos da região catódica e anódica, resistência à corrosão, alta condutividade elétrica e térmica, baixa corrente de fundo e a alta inércia química [26].

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 [27], 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 [27, 28]. 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 [29].

Existem vários métodos que possibilitam a deposição de Cu sobre o DDB, tais como fotoeletrodeposição [30], *sputtering* [31], eletrodeposição [32], deposição física a partir da fase vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*) [33], técnica por via úmida [34], e deposição por *Electroless* [35, 36]. O alto custo associado com o processo PVD ou deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) tornam-os não atraentes para a deposição em larga escala. Pela técnica de via úmida as partículas de cobre são depositadas de formas isoladas sobre o substrato e esta técnica apresenta maior complexidade de manipulação do que a deposição pela técnica *Electroless*. Por apresentar vantagens como o baixo custo, a simplicidade, a alta taxa de recobrimento, a homogeneidade no depósito e a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas e pressões, a deposição por *Electroless* tem sido escolhida como forma de deposição para o Cu. Outra vantagem desta técnica em relação às demais formas de deposição é que nela as reações são espontâneas, dispensando o uso de corrente elétrica. Portanto o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização de eletrodos de diamante dopado com boro modificados com Cu a partir do processo de deposição via *Electroless*, visando aumentar a área condutiva do eletrodo e sua seletividade para remoção de íons nitrato, utilizando-se um reator eletroquímico de fluxo. Para tanto, este estudo foi organizado na seguinte ordem de capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica realizada ao longo do curso de mestrado. Nesta revisão foram discutidos os aspectos principais do crescimento de diamante dopado com boro sobre substrato de titânio. Foram apresentados também os aspectos fundamentais do método de deposição de

Cu por processo *Electroless*, bem como alguns trabalhos publicados ao longo dos últimos anos sobre a deposição metálica via *Electroless* e o tratamento eletroquímico do íon nitrato.

O capítulo 3 descreve o procedimento experimental utilizado neste trabalho, dividindo-se em três partes: a primeira parte detalha o crescimento dos filmes de diamante dopados com boro (DDB) além de apresentar uma discussão resumida das técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos. A segunda parte explica como foi feito o estudo sistemático e a otimização dos parâmetros para a modificação superficial dos eletrodos de DDB com partículas de Cu via processo *Electroless*. A última parte do capítulo descreve a metodologia usada na redução eletroquímica do nitrato utilizando reator eletroquímico de fluxo.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB com dois níveis de dopagem diferentes e DDB/Cu. As caracterizações morfológicas e estruturais foram estudadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). As caracterizações eletroquímicas foram realizadas através de medidas de Mott-Shottky Plot (MSP).

A partir das caracterizações dos eletrodos DDB e/ou DDB/Cu, o capítulo 5 apresenta a aplicação destes filmes na redução do íon nitrato utilizando reator eletroquímico de fluxo. As condições de remoção do íon nitrato foram otimizadas avaliando os seguintes parâmetros de eletrólise: densidade de corrente, fluxo do eletrólito, tipo de eletrodo e eletrólito suporte. Nesta parte do estudo avaliaram-se estes parâmetros a partir da técnica de cromatografia de íons.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões bem como as perspectivas de trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Crescimento de Filmes de Diamante Dopado

O diamante é um dos materiais mais nobres da natureza. Derivado do grego “adamas”, indestrutível, este material multifacetado é uma variedade alotrópica do carbono. Devido às suas propriedades e à grande possibilidade de aplicação, o estudo do diamante sintético vem ganhando cada vez mais notoriedade na comunidade científica [37-38].

O uso industrial do diamante sintético teve início em meados da década de 1950, quando o material foi aplicado pela primeira vez na área elétrica [39]. O crescimento dos primeiros filmes de diamante utilizava altas pressões e altas temperaturas (do inglês *High Pressure and High Temperature* – HPHT). A partir destas condições, observou-se o crescimento de filmes de diamante monocristalinos de alta pureza [39], sendo a maior parte deste material aplicada em ferramentas de corte [39].

Embora a técnica HPHT tenha sido utilizada durante algum tempo na produção de ferramentas, hoje em dia a deposição química a vapor assistida (do inglês *Chemical Vapor Deposition* - CVD) tem sido muito mais desenvolvida. A técnica CVD consiste em reações químicas na fase gasosa, resultando em um depósito de pós ou materiais sólidos na forma de um filme sobre um dado substrato [40]. Em geral a mistura gasosa é formada por um determinado hidrocarboneto e hidrogênio. No processo de ativação, hidrogênio molecular é transformado em hidrogênio atômico, o qual é altamente reativo. Este ataca o hidrocarboneto estável, usualmente metano, causando sua degradação em radical metil. Sequencialmente acontece a nucleação, o agrupamento de algumas moléculas, ou seja, a coalescência, e o crescimento das regiões policristalinas. A técnica CVD possibilita o desenvolvimento de filmes de boa aderência e taxas de crescimento da ordem de 0,1 a 15  $\mu\text{m/h}$  [39]. As baixas pressões aliadas aos baixos custos tornam esta técnica uma opção viável para o crescimento de filmes.

Na utilização da técnica CVD, os filmes de diamante podem ser obtidos na forma isolante ou semicondutora. Particularmente, o diamante puro tem como característica intrínseca o aspecto isolante, ou seja, se por um lado há grande quantidade de elétrons na banda de valência, por outro não há elétrons na banda de condução, levando em consideração a temperatura de 0 K. No entanto, esta propriedade pode ser alterada, tornando o diamante um semicondutor através da redução de sua resistividade, esta modificação feita através da dopagem, processo pelo qual um novo elemento é inserido na estrutura cristalina do diamante [39]. Existem diferentes elementos que podem ser utilizados como dopantes durante o crescimento de filmes de diamante, onde os mesmos podem ser produzidos como semicondutores extrínsecos tipo p ou tipo n [41]. Neste sentido, comumente são utilizados flúor ou nitrogênio como dopante para gerar um semicondutor tipo n ou, em muitos casos, boro para formar um semicondutor tipo p [41].

Atualmente muitos trabalhos têm sido desenvolvidos a partir dos eletrodos dopados boro [42-44], os quais têm aplicabilidade na área eletroquímica, eletrossíntese e outros [45], como proteção contra corrosão catódica, estudos de evolução de oxigênio, etc. [41]. Há várias possibilidades de dopagem na estrutura cristalina do diamante [46-48], algumas delas consistem em adicionar o dopante depois que o filme de diamante está produzido [49], contudo, há ainda a possibilidade de dopar o diamante durante o crescimento do filme, denominada in-situ [50]. Os melhores resultados são obtidos desta forma, já que a distribuição do dopante na estrutura cristalina se mostra mais homogênea.

Outro fator relevante na produção de filmes de diamante é o substrato. Dentre as possibilidades estão os metais, materiais carbonosos e outros [39]. A escolha do substrato é importante, pois o filme terá propriedades físico-químicas intermediárias entre seus constituintes [39]. Particularmente, o titânio (Ti) é um metal de transição leve e forte [51] bem conhecido devido à sua resistência mecânica. Com baixa densidade, este metal tem muitas aplicações em ligas metálicas, indústria aeroespacial, naval, agrícola e a indústria química

[52]. Suas principais propriedades são a inércia química, resistência à corrosão, resistência mecânica e a biocompatibilidade [52]. O titânio e suas ligas têm sido largamente utilizados como substrato para crescimento de filmes de diamante dopados e não dopados [53-55], este tipo de filme pode ser desenvolvido sob vários níveis de dopagem, dependendo da aplicação eletroquímica desejada [56]. Enquanto filmes de diamante puro demonstram vantagens eletrônicas para aplicações extremas, como alta temperatura, radiação e outras [57], os dopados oferecem várias possibilidades de usos como semicondutores e até como semimetais [58-59].

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

## **2.2 Deposição de Cobre via *Electroless***

A *Electroless* (oxirredução de deposição espontânea) é uma técnica de deposição espontânea que acontece através de uma sequência de reações do tipo oxirredução e tem por finalidade uma deposição metálica [61].

Comparativamente às outras técnicas de deposição, a *Electroless* tem como principais vantagens o baixo custo, a velocidade de deposição, a simplicidade, a alta taxa de recobrimento, a homogeneidade no depósito e a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas e baixas pressões. Outra diferença significativa entre a *Electroless* e as demais formas de deposição é que na primeira as reações são espontâneas, dispensando assim o uso de corrente elétrica [62]. Esta técnica de deposição foi aplicada pela primeira vez em 1984, contudo relatos indicam que os primeiros estudos datam de meados da década de 1960, quando pesquisadores teorizaram sobre o assunto [36,64-67]. A *Electroless* é comumente utilizada para a deposição de finas camadas metálicas em materiais semicondutores, vidros, plástico, cerâmicas, materiais magnéticos e polímeros, e é aplicada em áreas como microeletrônica, microeletromecânica,ótica, células de combustível, baterias, dentre outras [63].

Existem inúmeros trabalhos que relatam diferentes tipos de recobrimento metálico realizados via *Electroless* depositando ouro [68], níquel [69], platina [70], cobre [71] dentre outros. Alguns estudos têm sido desenvolvidos no sentido de recobrir metalicamente substratos carbonosos, como fibra de carbono, grafite, diamante, entre outros [72-75]. É importante destacar que poucos trabalhos na literatura mencionam o recobrimento de filmes de diamante com cobre devido à baixa afinidade química do DDB, fator que dificulta a deposição de partículas metálicas na superfície do filme [74]. Contudo, para aumentar a interação do DDB com o meio, um tratamento prévio da superfície do diamante é fundamental para a deposição metálica, pois as reações redox que acontecem durante o processo da *Electroless* requerem, necessariamente, pontos de ancoragem para as subsequentes etapas desta técnica de deposição [76]. Esta técnica pode ser dividida em quatro etapas principais: o pré-tratamento, a sensibilização, a ativação e a deposição.

Primeira etapa - Pré-tratamento: a afinidade reacional aliada à baixa rugosidade superficial do diamante confere ao filme uma capacidade para depósito e retenção de partículas limitada, podendo comprometer a nucleação e o crescimento de grãos devido à baixa interação entre o substrato e o metal a ser

depositado [77]. Com o objetivo de minimizar este problema, pode-se realizar um tratamento superficial oxidativo, gerando grupos funcionais na superfície do filme que servirão como pontos de ancoragem durante a deposição [78]. Nesta etapa do processo também ocorrem a limpeza e o aumento da área superficial, como ilustra a Figura 2.1.

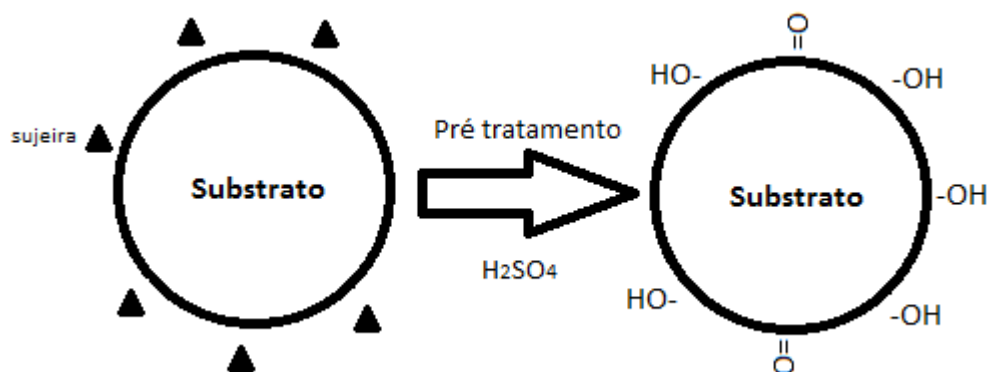


Figura 2.1 – Representação esquemática da oxidação superficial ocorrida na etapa do Pré-tratamento da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

As terminações oxidadas como grupos carboxílicos, hidroxílicos, dentre outros, geradas pelos agentes oxidantes atuam como pontos de ancoragem para a deposição, aumentando a interação entre o filme e o metal que se deseja depositar [79], resultando na melhor aderência entre os mesmos. Existem várias possibilidades de oxidação da superfície de um material como plasma de oxigênio [80], ozônio [81], tratamentos químicos [82] com agentes oxidantes fortes (ebulição em ácido sulfúrico, mistura sulfocrômica, sulfonática, etc.) e tratamento eletroquímico [83].

Segunda Etapa- Sensibilização: esta etapa engloba a imersão do substrato em uma solução, em geral de cloreto estanhoso acidificado por ácido clorídrico. Os íons estanho dissociados em solução, tendem a se acomodar nas regiões próximas às terminações oxidadas do substrato, utilizando-as como ponto de ancoragem. Desta forma, gera-se uma interação do tipo íon/dipolo entre o

estanho e o oxigênio [73] na superfície do filme, como representado na Figura 2.2.

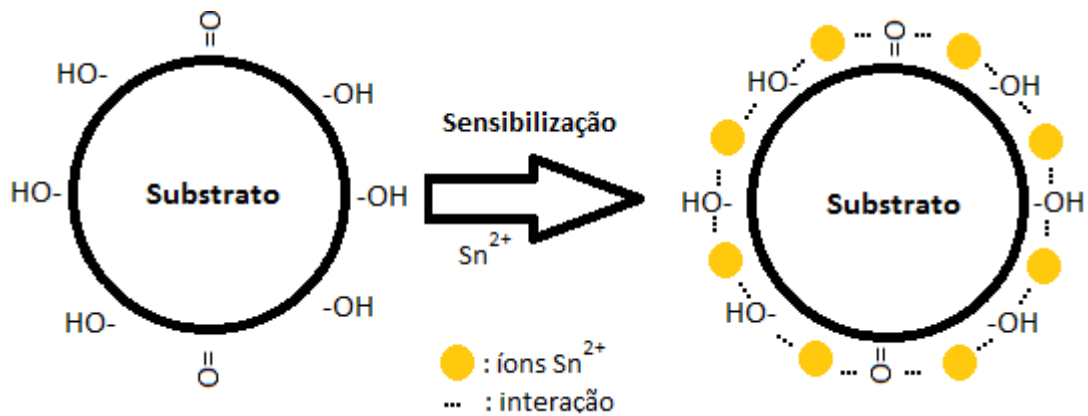


Figura 2.2 – Representação esquemática da interação on/dipolo estabelecida na superfície do material entre o estanho e o oxigênio na etapa da sensibilização da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

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

Terceira Etapa - Ativação: neste ponto do processo há a possibilidade de escolha entre o uso de vários metais nobres como paládio, platina, ouro, dentre outros, para a formação de uma camada com a função catalítica na superfície do material [73]. É comum o uso de paládio nesta etapa, e assim como na sensibilização, a solução acidificada com ácido clorídrico, formando dicloreto de paládio. Este procedimento é realizado para melhorar as taxas de deposição em superfícies não catalíticas. Como o potencial de redução do paládio, +0,83 V, maior em comparação ao potencial de redução do estanho, -0,14 V, natural que o paládio receba os elétrons provenientes do estanho, desta forma, o paládio sofre redução, enquanto o estanho a consequente oxidação. Do ponto de vista superficial, o paládio tem maior afinidade eletrônica em relação ao estanho, recebe seus elétrons durante a reação e também passa a ocupar

as regiões anteriormente utilizadas pelos íons estanho na interface do filme. Entretanto, diferentemente do estanho, o paládio gera interações do tipo forças de Van der Waals com as terminações oxidadas da superfície do filme, como ilustra a Figura 2.3.

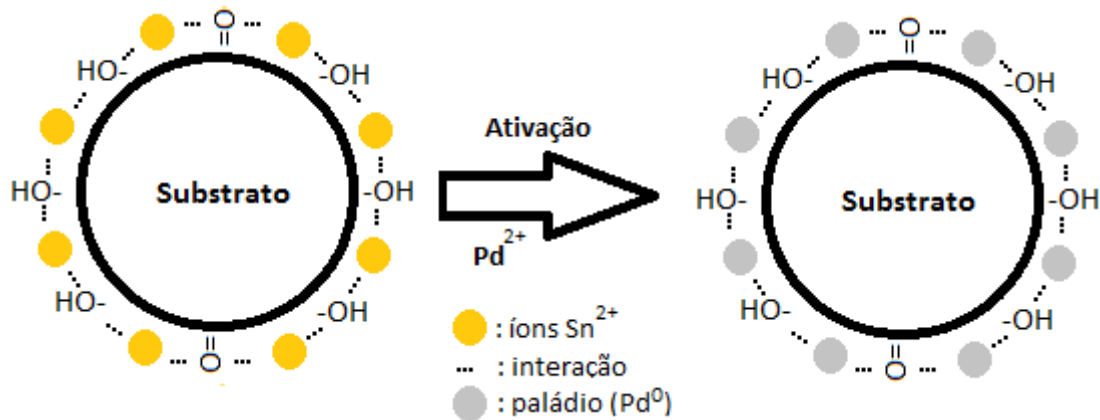


Figura 2.3 - Representação esquemática da interação do tipo Força de Van der Waals estabelecida na superfície do material entre o paládio e o oxigênio na etapa da ativação da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

Quarta Etapa- Deposição: na última etapa da técnica da *Electroless*, uma solução preparada contendo uma fonte de íons metálicos, um agente redutor, um complexante e uma base [73]. Para que haja disponibilidade de íons cobre em solução comum o uso de sulfato de cobre. Outro fator relevante a escolha do agente redutor para os íons cobre que se encontram em solução. A condição eletroquímica para que uma substância possa agir como agente redutor no processo de *Electroless* que o potencial de redução do redutor seja menor do que o potencial de deposição do metal que se deseja depositar.

Existem várias substâncias que servem como agentes redutores, por exemplo, hipofosfito de sódio, formaldeído, hidrazina, entre outros. A Tabela 2.1 apresenta as reações redox e seus respectivos potenciais de redução padrão

de alguns agentes redutores e dos íons cobre, onde estão destacadas a reação de redução do cobre e do formaldeído em dois diferentes pHs ácido e básico.

Tabela 2.1 - Potencial Padrão Redox a 25°C.

Reação	Potencial de redução padrão (E <sup>0</sup> ) / V
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,340
$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \text{ (pH = 0)}$	+0,056
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+0,230
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+0,500
$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 3\text{OH}^- \text{ (pH = 14)}$	-1,070

Fonte: [84].

A hidrazina é um poderoso redutor de íons metálicos, mas possui a desvantagem do seu alto preço e de sua toxicidade. O hipofosfito de sódio é um agente redutor muito eficiente na *Electroless* para a deposição de Ni, contudo este comportamento não é observado em relação ao Cu [74], além de ter um custo comparativamente maior. Acredita-se que haja alguma interferência do meio na redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  proporcionada pela interação entre o hipofosfito e a forma complexada do cobre. De outro modo, o formaldeído é comumente utilizado devido a seu baixo custo e também devido à sua oxidação ocorrer independentemente do complexo formado no meio [74]. Cabe ressaltar que essa oxidação acontece necessariamente em pH's básicos, pois a diferença de potencial do íon Cu e do formaldeído em meio ácido é pequena, diminuindo seu poder redutor. Neste contexto, o formaldeído é responsável por ceder elétrons para o íon metálico. Por outro lado, o metal, ao receber os elétrons do formaldeído, passa da forma iônica para a forma metálica, causando a consequente deposição do cobre sobre a superfície do filme. A Figura 2.4 representa este processo.



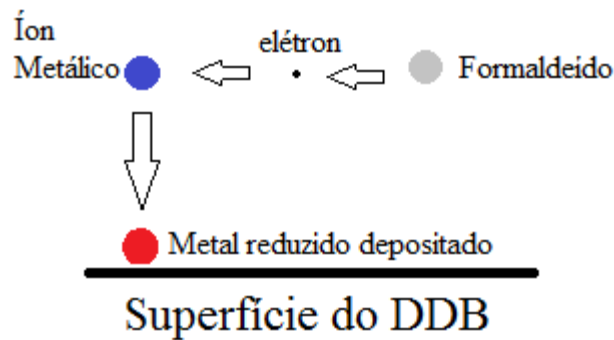


Figura 2.4 - Representação esquemática da deposição metálica através da redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  promovida pelo formaldeído na etapa da deposição da *Electroless*.

Fonte: adaptada [71].

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

Tabela 2.2 – Agentes Complexantes.

<b>Agentes Complexantes</b>
Tartarato de sódio e potássio
ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)
Ácido Cítrico
Tri etanol anina (TEA)

Fonte: [85].

A escolha do agente complexante é um fator importante para a eficiência do processo de *Electroless*, pois se o metal for complexado de maneira muito forte e estável não haverá futuramente a liberação dos íons cobre para a solução, inibindo a continuidade do mesmo, como o caso da complexação do Cu realizada pelo ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). O uso da tri etanol anilina (TEA) gera um composto de baixa interação entre o complexo e os íons cobre, gerando preferencialmente precipitado de hidróxido de cobre, e consequentemente diminuindo a quantidade de íons cobre em solução. Além disso, a TEA pode interferir na oxidação do formaldeído, inibindo a deposição de Cu na superfície do filme [86]. Por sua vez, o ácido cítrico é muito utilizado como agente complexante na *Electroless*, entretanto seu uso é mais adequado quando o agente redutor é o hipofosfito. Quando utilizado em conjunto com o formaldeído, o ácido cítrico também tem um baixo nível de complexação [87]. Segundo a literatura [88], o tartarato de sódio e potássio aparece como uma boa escolha de complexante no caso da deposição do cobre, pois inicialmente ele se liga ao metal, evitando sua precipitação na forma de hidróxido, e posteriormente libera os íons cobre para seguirem na etapa de deposição. Por fim, utiliza-se uma base, geralmente NaOH, para ajustar o pH do meio.

A deposição das partículas de cobre se inicia próximo às terminais oxidadas da superfície do material, utilizando-as como pontos de ancoragem, e, ao longo

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

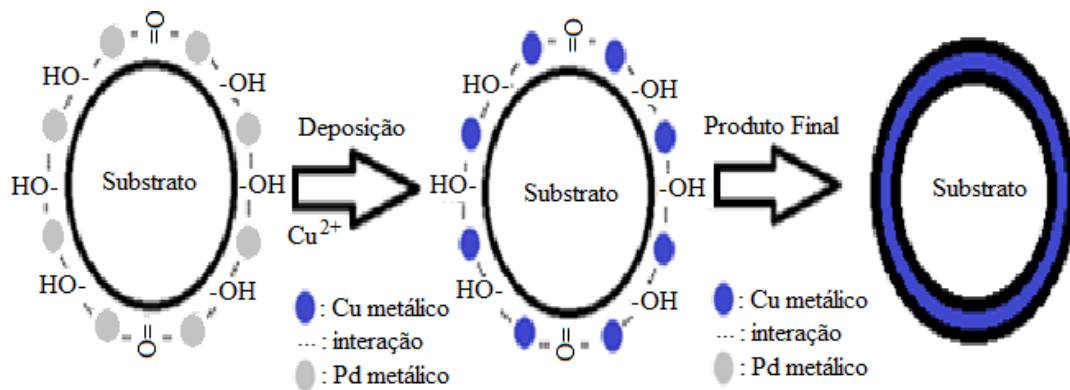


Figura 2.5 – Representação esquemática da deposição de cobre utilizando inicialmente as terminais oxidadas como ponto de ancoragem e posteriormente recobrendo toda a superfície do filme de DDB na etapa da deposição da *Electroless*.

Fonte: adaptada [73].

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando-se deposição metálica via *Electroless* [61-73]. Chen e colaboradores [68] desenvolveram chips emissores de luz e os modificaram através da deposição de partículas de ouro via *Electroless*. O material desenvolvido demonstrou um longo tempo de vida útil e boa estabilidade. O trabalho propôs um modelo que explica a deposição de ouro e comprovou a viabilidade industrial deste tipo de modificação. Por outro lado, Petukhov e colaboradores [69] produziram materiais condutores revestidos de níquel e cobre a partir de substrato desenvolvido com jato de tinta reativa. Uma fina camada metálica foi depositada na superfície do material via *Electroless*, proporcionando a alteração da sua resistividade e uma excelente adesão do metal à superfície do polímero. Em outro estudo, o comportamento do depósito via *Electroless* foi comparado em materiais nano e microcristalinos. Faraji e colaboradores [71] fizeram comparações durante a

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

Um dos possíveis parâmetros variados durante a deposição via *Electroless* a temperatura. Neste sentido, Kundu e colaboradores [89] estudaram a deposição de nquel em banhos nos quais se utilizou altas temperaturas. Observou-se o amolecimento do material e a redução da resistência ao desgaste, comprometendo a vida útil do composto. A modificação superficial via *Electroless* também estudada em materiais magnéticos, principalmente dos discos rígidos, *drives* (unidades de armazenamento de dados), e diversos outros materiais relacionados à informática. Devido à sua grande importância, memórias magnéticas têm sido pesquisadas através da deposição de partículas metálicas. Segundo Shacham-Diamand e colaboradores [63], o desenvolvimento interruptores de proximidade modificados pela deposição de NiFeB melhorou desempenho do material.

A modificação superficial via *Electroless* também tem sido pesquisada em materiais carbonosos. Cordoba e colaboradores [74] estudaram os parâmetros que influenciam a deposição de cobre sobre fibras. Foram avaliados o crescimento e a caracterização de uma camada de cobre depositada sobre dois tipos de microestruturas utilizadas como substrato. Observou-se o crescimento de uma camada de cobre de alta qualidade à temperatura ambiente quando as condições de pré-tratamento foram bem ajustadas. Em outro trabalho, Che e colaboradores avaliaram a possibilidade da deposição de cobre sobre fibra de carbono sem a presença de um metal nobre, normalmente utilizado nas etapas de sensibilização e ativação [90]. Verificou-se a possibilidade de substituir o paládio ou a prata, comumente utilizados como catalisador, para iniciar a sequência de reações químicas do tipo oxirredução. O estudo substituiu o metal nobre por nquel, obtendo-se bons resultados no depósito.

Particularmente, a *Electroless* pode ser utilizada para modificar filmes de DDB. Uma destas aplicações foi estudada em células combustíveis, quando Lyu e colaboradores [70] usaram esta técnica para ativar a superfície do DDB com paládio, tornando a superfície do material catalítica. Verificou-se a diferença da composição do depósito quando a superfície não foi ativada, heterogeneidade na deposição e contaminação da solução, enquanto nos casos em que houve ativação a quantidade de paládio presente nos filmes foi homogênea e sem qualquer contaminação. Outros pesquisadores também utilizaram a *Electroless* para modificar DDB [75]. Neste contexto, Zhao e colaboradores estudaram a deposição de cobre sobre filmes de diamante dopados com boro e modificados superficialmente através de terminações amino. Os metais utilizados nas etapas de sensibilização e ativação foram estanho e paládio, respectivamente. Também foi avaliado o grau de adesão das partículas de cobre depositadas na superfície do filme de diamante, observando-se que a modificação superficial pelos grupos amino tornou a interação entre as partículas de cobre e o filme de diamante mais forte em comparação a um filme não modificado. Os autores concluíram que as terminações amino funcionaram como pontos de ancoragem para o depósito, melhorando a adesão Cu/DDB. Em outro estudo de deposição em filmes de diamante, Niazy e colaboradores [74] realizaram a otimização de alguns parâmetros de deposição de Cu via *Electroless* em substrato de DDB com 1% de Cr. Os melhores resultados foram observados em amostras imersas em solução sensibilizadora durante 5 min e ativadora durante 20 min. As condições do banho foram otimizadas em 20% de NaOH e pH 13.

### **2.3 Degradação de Nitrato**

O uso irrestrito dos recursos naturais associado à falta de uma política ambiental clara e efetiva permitiu que o meio ambiente fosse explorado de maneira insustentável durante muito tempo. Contudo, nas últimas décadas a legislação ambiental tem se tornado mais restritiva devido à notoriedade dos desastres naturais, além dos consequentes apelos da população por uma sociedade menos poluente.

Como citado na introdução deste trabalho, as bases nitrogenadas são comumente utilizadas para aumentar a capacidade produtiva dos solos [91], entretanto os problemas ocasionados pelos resíduos dos fertilizantes se contrapõem aos benefícios gerados para as plantas no meio ambiente. Dentre estes resíduos está o nitrato [92], contaminante proveniente da oxidação do nitrogênio que é considerado uma substância mutagênica, ou seja, em contato com o estômago pode ser convertido em nitrosamina e pode gerar mutações genéticas [93], segundo Fábio Gomes, nutricionista do Instituto Nacional de Câncer. Desta forma, é importante reduzir a concentração de nitrato na água. Várias são as técnicas que possibilitam a redução deste poluente como a como trocânica [94], tratamento biológico [95], catálise heterogênea [96], osmose reversa [97] e tratamentos eletroquímicos [98]. Particularmente, a eletroquímica demonstra vantagens interessantes como a possibilidade de se trabalhar com o fluxo de elétrons do processo oxi-redutivo, baixo custo, baixa quantidade de equipamentos e a possibilidade de se trabalhar em vários volumes. Devido aos parâmetros utilizados na degradação como densidade de corrente, fluxo, tipo de eletrodo, eletrólito suporte, dentre outros, diversos produtos podem ser obtidos como nitrito, nitrogênio, amônio, e outros [99]. Há várias possibilidades de materiais aplicáveis no processo de degradação de nitrato como o diamante dopado com boro [100], cobre [101], ferro [102] e paládio [103].

Reyter e colaboradores [104] estudaram a remoção de nitrato em meio alcalino utilizando eletrodos de cobre como catodos e  $\text{Ti/IrO}_2$  como anodo. Foram estudados os parâmetros para otimização do processo de redução de nitrato em amônia. Na região catódica, o potencial foi definido em 1.4V, enquanto na região anódica o potencial de 2.3V aliado à presença de cloreto e possibilitaram a produção de hipoclorito, o qual oxidou a amônia a nitrogênio. Ainda foi feito um estudo a respeito da área eletroquímica exposta no processo de degradação, obtendo-se os melhores resultados em  $2,25 \text{ cm}^2$ . Outra contribuição feita na degradação de nitrato foi o estudo de Etique e colaboradores [105], os quais avaliaram a redução de nitrato através da mistura Hidroxicarbonato de FerrolII/FerrolIII na presença de ânions fosfato. Foi analisada a influência dos parâmetros na fração degradada de nitrato, bem

como a produção de amônio. Segundo o trabalho, o aumento da concentração de fosfato no meio inibiu a degradação de nitrato por saturar a superfície do eletrodo. O pH foi otimizado em 10,5, contudo este valor produziu mais ons amônio. A saturação dos sítios da superfície levou a um decréscimo da seletividade reacional, portanto, a seletividade foi modificada através da variação dos parâmetros.

Por outro lado, Lacasa e colaboradores [100] utilizaram diamante como anodo e diversos materiais (aço inox, diamante, carvão de silício e grafite) como catodos na degradação de nitrato em célula eletrolítica. A densidade de corrente foi outro parâmetro estudado na eletrólise, e os valores analisados foram de 150, 300 e 1400 A m<sup>-2</sup>. Os resultados mostram grande influência do material utilizado como catodo na degradação e também no tipo de produto gerado, destacando-se NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> e ons amônio. O aço inoxidável e o grafite demonstraram a melhor seletividade na produção de ons amônio. Por outro lado, o carvão de silício levou a uma maior produção de nitrogênio gasoso, obtido através de menores densidades de corrente. Georgeaud e colaboradores [106] também contribuíram na área de degradação de nitrato, estes pesquisadores investigaram a degradação de nitrato utilizando diamante dopado com boro como catodo. Bons resultados foram observados na redução de nitrato, reduzindo-o quase exclusivamente a N<sub>2</sub>. As melhores degradações avaliadas no trabalho foram obtidas com altas concentrações do poluente, baixo pH e altas temperaturas. Ao fim da degradação, foram observadas baixas concentrações de nitrato e amônio.

As propriedades dos filmes de diamante podem ser aprimoradas através da sua modificação superficial [107], dentre as quais está a deposição metálica. Este processo melhora consideravelmente propriedades como a sensibilidade, seletividade, aumento da área superficial, condutividade e atividade catalítica do material [107]. Particularmente, o cobre é uma boa opção de metal a ser depositado em filmes de diamante aplicados na degradação de nitrato, levando em consideração sua atividade catalítica na remoção deste contaminante [108].

Neste sentido, Couto e colaboradores [109] avaliaram a deposição de partículas de cobre sobre diamante dopado com boro tratados com plasma de oxigênio e hidrogênio aplicados na redução de nitrato. Os resultados mostraram grande influência de ambos os tratamentos aplicados. O tratamento feito com hidrogênio gerou um depósito homogêneo com alta densidade de partícula. Acredita-se que este comportamento está associado à hidrogenação da superfície do filme, melhorando sua condutividade. Por outro lado, o tratamento com plasma de oxigênio melhorou a interação entre as nanopartículas de cobre e a superfície do filme. Este comportamento está associado à formação de grupos oxigenados que funcionam como pontos de ancoragem para a deposição de cobre. Os melhores resultados da degradação foram obtidos em meios ácidos.

A redução de nitrato em reator eletroquímico de fluxo também tem sido pesquisada [110-111]. Szpyrkowics e colaboradores analisaram uma série de materiais (Ti/PdO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SS/Pd-Cu nanoestruturado e Ti/Pd-Co) utilizados como catodos para a redução de nitrato em reator de fluxo. Os experimentos demonstraram bons resultados em termos de degradação. A redução ocorreu nos diferentes materiais, e o efeito do cobre, utilizado como catalisador, foi constatado. Outros materiais foram avaliados como catodo no trabalho de Hasnat e colaboradores [111]. Tais pesquisadores estudaram a configuração do reator e alguns tipos de materiais como catodo (Pd-Pt, Ni-Pd, Ag-Pd, Cu-Pd, Rh-Pd) utilizados na síntese de amônia através da redução de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Utilizando-se o Pd puro como catodo foi obtido 100% de amônia como produto, contudo a cinética reacional foi prejudicada durante o processo redutivo. Os eletrodos Pd-Pt, Ni-Pd, Ag-Pd e Cu-Pd tiveram seletividade entre 69 e 82%, por outro lado a taxa de redução foi baixa. O único eletrodo a gerar simultaneamente nitrato e nitrito como produtos foi o Rh-Pd, com uma taxa de redução de 75%.



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Crescimento dos Filmes de DDB

Neste trabalho foram produzidos dois conjuntos de filmes de diamante dopados com boro de diferentes dimensões, sendo que em um conjunto foi realizado crescimento de diamante sobre substrato de Ti nas dimensões 1,0 x 1,0 cm para serem utilizados nos estudos de deposição de cobre pelo processo de *Electroless* e o outro conjunto nas dimensões 2,5 x 2,5 cm para otimização do reator eletroquímico de fluxo nos estudos de remoção de íons nitrato. O primeiro conjunto consistiu em 5 lotes de amostras, onde em cada lote foi possível crescer 4 amostras simultaneamente, totalizando 40 amostras considerando as duas dopagens diferentes de 5000 e 15000 ppm B/C. O segundo conjunto consistiu em 12 amostras de maior dimensão, crescidas individualmente, para atender a uma limitação dimensional do reator eletroquímico de fluxo. Cabe ressaltar que as condições experimentais de crescimento para as amostras de maior dimensão foram similares às aquelas para as amostras crescidas com 15000 ppm B/C uma vez que esta dopagem mostrou melhor eficiência no processo da *Electroless*, conforme está discutido no capítulo 4.

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

Na sequência, a superfície foi limpa com água e acetona para remover quaisquer partículas de poeira, contaminante ou eventuais traços de gordura da superfície do Ti. O substrato foi, então, submetido à sementeira com pó de diamante (0,25 µm) suspenso em hexano em banho de ultrassom durante 30 min, visando aumentar a taxa de nucleação do mesmo. Em seguida, o

substrato foi imerso em uma solução de acetona por 5 min, sob agitação em ultrassom, para remoção de eventual excesso de pó de diamante.

A técnica HFCVD foi utilizada para produzir os filmes de diamante em reator de filamento quente sobre os substratos de Ti, segundo as seguintes condições:

- 5 filamentos de tungstênio de 85  $\mu\text{m}$  de diâmetro;
- Distância entre os filamentos e o substrato 5 mm;
- Temperatura de 650  $^{\circ}\text{C}$ ;
- Pressão de 40 Torr;
- Tempo de deposição de 24 h;
- Mistura gasosa composta por 99% de  $\text{H}_2$  e 1% de  $\text{CH}_4$  em um fluxo total dos gases de 280 sccm (centímetros cúbicos por minuto- standard centimeter cubic minute);
- Corrente no crescimento de 10 A para atingir a temperatura adequada.

Para a dopagem dos filmes de DDB, faz-se passar hidrogênio de uma linha adicional através de um borbulhador contendo óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) dissolvido em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator com fluxo controlado por um rotâmetro. É importante destacar que as concentrações de hidrogênio e metano foram ajustadas considerando esta adição de hidrogênio pelo rotâmetro que controla a dopagem, desta forma, para balancear corretamente a razão  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  foi adicionado 2,8 sccm de  $\text{CH}_4$ , 200 sccm de  $\text{H}_2$  e 77,2 sccm de  $\text{H}_2$  proveniente do hidrogênio de arraste da dopagem. Dois níveis de dopagens foram utilizados no crescimento dos filmes através da variação da concentração da solução de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dissolvido em metanol, 5000 e 15000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. Além disso, vale ressaltar que embora a razão B/C da mistura do borbulhador tenha sido de 15000 ppm para a produção dos lotes mais dopados, estes filmes ficaram altamente dopados devido ao uso do dobro

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

Durante o processo de desligamento do reator, o decréscimo da corrente foi realizado de forma gradual, em uma taxa de variação de  $0,1 \text{ A min}^{-1}$ , para um resfriamento lento. Este processo foi importante para que não houvesse risco de trincas ou delaminações dos filmes, uma vez que os coeficientes de expansão térmica do diamante e do titânio são consideravelmente distintos.

Após o crescimento dos filmes, a densidade de portadores dos mesmos foi avaliada pela técnica de Mott-Schottky Plot. As curvas de Mott-Schottky Plot foram realizadas para os filmes de DDB com concentração de boro de 15000 ppm em meio  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  no potencial entre 0 e  $1,0 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat)}$ , na frequência de 10 KHz para um potencial de perturbação de 10 mV pico a pico.

### **3.2 Deposição de partículas de Cu sobre os filmes de DDB**

Neste tópico é apresentado o procedimento experimental da modificação superficial com partículas de cobre sobre os filmes de DDB via processo *Electroless*, bem como a otimização de alguns parâmetros de deposição como tempo, pH e as etapas de sensibilização e ativação.

Para melhorar a adesão das partículas de cobre nos filmes de diamante foi feito inicialmente um tratamento superficial oxidativo, com o objetivo de formar grupos funcionais oxigenados, tais como, carboxílicos, carbonílicos e hidroxílicos na superfície do DDB antes da deposição metálica [78]. Para isso foi escolhido o tratamento eletroquímico por polarização anódica, aplicando-se um potencial fixo de  $3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat)}$  durante 30 min em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . O monitoramento dos pontos de ancoragem associados com os grupos funcionais oxigenados sobre a superfície dos filmes promovidos por este tratamento foi feito através da análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectrômetro com transformada de Fourier associada à refletância total atenuada (ATR) modelo 100, Perkin Elmer região  $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ .

Alguns parâmetros do processo de deposição de Cu via *Electroless* foram analisados, como a influência da variação do tempo de deposição, do pH do banho de deposição, e das etapas de sensibilização e ativação. Inicialmente variou-se o pH do banho de deposição, em 8, 10 e 12, utilizando tempo de deposição de 180 s e uso das etapas de sensibilização e ativação para ambas as dopagens. Após a escolha da melhor condição de pH, variou-se o tempo da deposição em 30, 60 e 180 s, em pH 12, também utilizando as etapas de sensibilização e ativação. Em seguida, investigou-se a influência das etapas de sensibilização e ativação no processo de deposição em pH 12 e tempo de deposição de 180 s. Numa etapa final, um tempo maior de deposição de 2400 s foi testado nas amostras sem a utilização das etapas de sensibilização e ativação para se avaliar a influência da mesma em amostras condutoras [75], tendo em vista os resultados obtidos durante a deposição de 180 s, como discutido no capítulo 4. Para avaliação dos depósitos obtidos foram usadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raios X (DRX). Para avaliar os depósitos obtidos foram usadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX).

A sensibilização foi realizada, imergindo-se os filmes em uma solução de 40 mL L<sup>-1</sup> HCl e 0,04 mol L<sup>-1</sup> de SnCl<sub>2</sub> durante 300 s. Após esta etapa, a superfície foi lavada com água destilada e em seguida os filmes foram colocadas na solução ativadora contendo 7x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de PdCl<sub>2</sub> com 2.5 mL L<sup>-1</sup> HCl durante 300s. Para o banho de deposição foi utilizada uma solução de 0.1 mol L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> como fonte de íons cobre, 0.2 mol L<sup>-1</sup> KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> usado como complexante e 17.5 mL L<sup>-1</sup> HCHO, como agente redutor. Todas as etapas foram feitas a temperatura ambiente utilizando-se um sistema de agitação por ultrassom. Os pH's das soluções foram ajustados para a condição da análise através da adição de NaOH.

Após a otimização dos parâmetros da *Electroless*, a melhor condição encontrada foi utilizada na modificação superficial dos filmes DDB/Cu aplicados no reator eletroquímico de fluxo, conforme apresentado no capítulo 5.

### **3.3 Degradação de nitrato em reator eletroquímico de fluxo**

A degradação de nitrato em reator eletroquímico de fluxo foi realizada considerando a otimização de alguns parâmetros experimentais tais como: densidade de corrente, fluxo, tipo de eletrodo e eletrólito suporte. O reator eletroquímico de fluxo utilizado nestes experimentos foi primeiramente desenvolvido no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelo Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli em conjunto com o Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (IQSC - USP) [112]. Neste estudo, o referido reator foi adaptado para utilização com eletrodos de diamante no grupo LABEMAC/LAS. Este foi montado em um suporte metal conforme mostra a Figura 3.1. O sistema constituído por uma bomba hidráulica; uma fonte de corrente/tensão (220V) - Instrutherm DC Power Supply FA-1030 acoplada ao reator eletroquímico; um fluxmetro com capacidade máxima de controle de vazão de  $300 \text{ L h}^{-1}$ ; um reator eletroquímico de fluxo ascendente; um banho térmico com temperatura termostaticada em aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$ ; um reservatório de PVC com capacidade volumétrica de aproximadamente dois litros e conexões hidráulicas interligando todo o sistema.



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

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

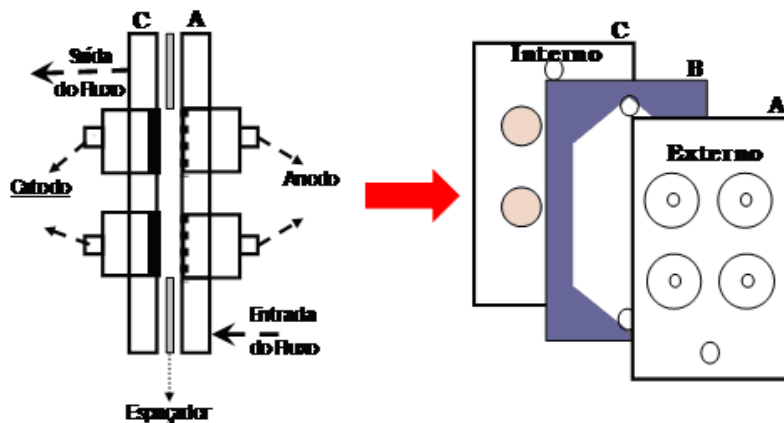


Figura 3.2 - Desenho esquemático do reator eletroquímico mostrando o componente interno (B) e os componentes externos (A) e (C).

Todos os experimentos foram realizados utilizando-se 800 mL de solução e tempo de eletrólise de 5 h. A cada eletrólise os eletrodos eram retirados do reator e limpos com álcool isopropílico, durante 2 min em ultrassom, para remoção de possíveis resíduos adsorvidos fisicamente em sua superfície. Os experimentos foram acompanhados por meio da retirada de alíquotas nos seguintes tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min. Após a remoção das alíquotas as mesmas foram analisadas em um cromatógrafo de íons, o qual foi previamente calibrado. Neste trabalho utilizou-se um cromatógrafo de íons do modelo 850 Professional IC Mettrom com uma coluna de ânions METROSEP A SUPP 5 e eluente composto por  $0,003 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ .

Realizam-se eletrólises em meio neutro em duas densidades de corrente diferentes ( $20$  e  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ), com a finalidade de escolher a melhor densidade de corrente para remoção de nitrato. Para cada eletrólise preparou-se uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ ppm}$  de  $\text{KNO}_3$ . Ambas as correntes também foram aplicadas nos estudos de fluxo, o qual foi variado em  $50$ ,  $100$  e  $300 \text{ L h}^{-1}$ .

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

quatro filmes de DDB com 15000 ppm de dopagem sem a modificação superficial como ânodo. Foi utilizada a melhor densidade de corrente avaliada na primeira etapa do processo, variando-se o fluxo em 50 e 300 L h<sup>-1</sup>. O objetivo dessa etapa foi investigar a influência do cobre na degradação do nitrato.

Com o objetivo de estudar qual o meio mais favorável para remoção do nitrato, foram também realizadas eletrólises em dois diferentes meios com os valores otimizados de densidade de corrente e de fluxo. Foram preparadas duas soluções diferentes, uma composta por 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão fosfato Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 100 ppm KNO<sub>3</sub> e a outra solução contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão carbonato NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 100 ppm KNO<sub>3</sub>.

Para avaliar se ocorreu adsorção na superfície dos filmes DDB após as degradações, a composição química dos mesmos foi analisada antes e depois da degradação utilizando-se a técnica de XPS, utilizando-se um espectrometro Kratos Axis Ultra XPS e fonte monocromática de radiação de raios-X Al-K $\alpha$  ( $\lambda$  = 1486.5 eV). Os fotoelétrons emitidos foram detectados utilizando um analisador hemisférico e resolução espacial 15  $\mu$ m. Todas as medidas foram realizadas a uma pressão residual no interior da câmara principal de aproximadamente 10<sup>-9</sup> Torr. Os espectros Survey foram coletados no range de 0 a 1100 eV, utilizando-se uma energia de passagem, Epass, de 80 eV, tempo de aquisição de 120 s e um número de espectros acumulados de 3 scans. As energias de ligação foram calibradas utilizando-se como referência o pico do Ag 3d igual a 368,3 eV e conferidas, por efeito de comparação, com o valor referente ao pico C 1s igual a 284,5 eV.

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

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

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



imagem de alta resolução da superfície da amostra analisada. De forma sintética, um feixe de elétrons de alta energia incidido em uma determinada área da amostra e perde energia por dispersão e absorção em um determinado volume de contato [113]. A interação dos elétrons e da amostra resulta em vários tipos de espalhamento, como emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, dentre outros [114]. Como resultado se obtém uma imagem representativa da topografia da amostra analisada.

### 3.4.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises foram feitas no Raman do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos - SP. A Espectroscopia de Espalhamento Raman amplamente usada para identificação das formas de carbono, bem como das regiões amorfas pelo deslocamento característico do comprimento de onda e o espalhamento inelástico da luz [115]. O pico característico do diamante corresponde a um deslocamento de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , o qual denota as ligações tipo  $sp^3$ , enquanto o grafite exibe uma banda pouco mais larga em  $1355\text{ cm}^{-1}$ , com ligações tipo  $sp^2$ . Contudo, quando o diamante dopado com boro, estas posições podem ficar deslocadas devido à distorção causada pela incorporação do boro na estrutura cristalina [115]. Cabe ainda ressaltar o possível surgimento de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , associada aos modos vibracionais das ligações boro/boro na estrutura cristalina do material analisado [115].

### 3.4.3 Mott Schottky Plot (MSP)

A técnica de Mott Schottky Plot permite determinar a densidade de portadores através da inclinação da parte linear das curvas obtidas para cada material, inferindo-se assim informações a partir de medidas da capacitância diferencial [50]. As medidas de capacitância foram utilizadas para calcular concentração de portadores no DDB. A frequência relativamente alta 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 R-S para traçar o gráfico  $C^{-2}$  versus E para estimar a concentração de portadores.

#### 3.4.4 Difratometria de Raio X (DRX)

Para as análises dos depósitos de Cu sobre os filmes de diamante foi utilizado um Difratômetro de Raios-x de alta resolução, Philips X'Pert MRD, com monocromador de grafite e radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), 45 kV e 25 mA, no modo de operação  $\omega/2\theta$  ( $\omega = 1^\circ$  e  $2\theta = 10$  a  $100^\circ$ ). Com altas energias e pequenos comprimentos de onda, o raio-X tem uma forma de radiação eletromagnética. Ao incidir um feixe de raios X em um dado material, parte do feixe se dissipa, ou se espalha em várias direções, segundo a lei de Bragg [116]. A técnica de difração de raios-X permite a caracterização de compostos presentes em materiais pela interpretação de diagramas de difração que possibilitam deduzir as constantes reticulares da célula unitária de uma determinada substância cristalina [116].

#### 3.4.5 Voltametria Linear (VL)

A Voltametria Linear é uma técnica eletroanalítica na qual varia-se um potencial linearmente em função do tempo [50]. Gera-se uma curva que relaciona a corrente ao potencial, resultando em um voltamograma pelo qual são inferidas informações qualitativas a cerca do material [50]. As medidas são realizadas a partir de uma célula que contém um eletrodo de trabalho, onde acontecem as reações pertinentes ao processo, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Este estudo foi feito em velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando-se duas soluções eletrolíticas, uma sem a presença de íons nitrato (tampão Britton-Robinson (BR) pH 3) e a outra com a presença de íons nitrato ( $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3 + 1 \text{ mmol L}^{-1}$  tampão BR pH 3). O potencial inicial usado na varredura foi de  $-0,3 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat.)}$  e o potencial final de  $-1,5 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat.)}$ .

#### 3.4.6 Cromatografia de Íons

Para a quantificação do nitrato durante a eletrólise, foi utilizado um Cromatógrafo Iônico. A cromatografia consiste em um método físico-químico utilizado para separar e quantificar misturas de substâncias [117]. Como resultado do processo, gera-se um pico representativo de cada substância que é proporcional ao tempo de retenção na coluna da cromatografia [117]. Para o processo foram utilizadas curvas de calibração com o objetivo de quantificar o nitrato durante o processo de degradação do poluente.

#### 3.4.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas por FT-IR, utilizando-se um espectrofotômetro da PerkinElmer, modelo Spectrum 100, na faixa espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com um total de 8 varreduras, sendo os espectros obtidos segundo a técnica de refletância total atenuada universal (UATR). Esta técnica possibilita a aquisição de um espectro e através dele o estudo dos grupos funcionais presentes na superfície da amostra [118]. O equipamento utilizado encontra-se disponível no Departamento de Física e Química da UNESP/Guaratinguetá. As amostras foram analisadas após um processo de oxidação superficial dos filmes de BDD antes de sofrerem a deposição metálica, com o objetivo de verificar a presença dos grupos funcionais na superfície do filme utilizados como pontos de ancoragem no processo da *Electroless*.

#### 3.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Uma das técnicas mais usadas para investigar e aferir a composição química da estrutura das camadas superficiais de um material é a espectroscopia eletrônica para análise química ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), também chamada de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Os componentes básicos de um XPS consistem em uma fonte de raios X, um analisador de energia para os fotoelétrons e um detector de elétrons. Uma fonte básica de raios X consiste num filamento aquecido (catodo) emissor de elétrons. Estes elétrons são acelerados pelo campo elétrico em direção a um anodo sólido, usualmente resfriado por

água. Pelo bombardeamento de elétrons, criam-se buracos nos níveis mais internos dos átomos do ânodo. Esses buracos são preenchidos por transições de níveis mais altos para os mais baixos com emissão de raios X. Os materiais mais comumente usados como ânodo são Al e Mg, cujas energias são 1486,6 e 1253,6 eV, respectivamente [119]. Raios X Mg ou Al tem uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros.

A técnica de XPS utiliza estes raios X, que incide sobre a superfície da amostra, causando a ejeção de elétrons dos níveis internos dos átomos, pelo efeito fotoelétrico, esquematizado na Figura 3.3. Considerando que a energia dos fotoelétrons depende da energia dos raios X, a fonte de excitação deve ser monocromática e a energia dos raios X produzida deve ser maior que a energia dos níveis que serão excitados.

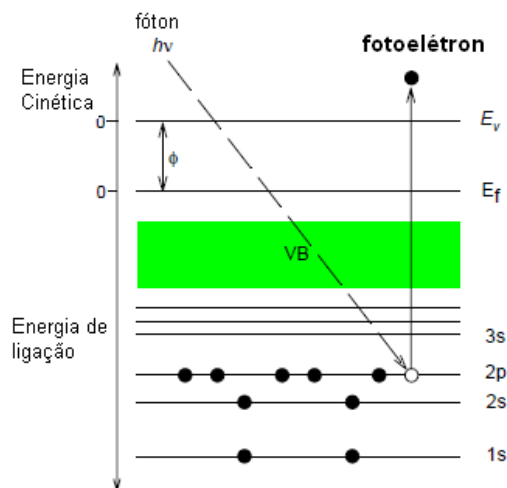


Figura 3.3 - Esquema do processo de emissão dos fotoelétrons.

Quando uma superfície é irradiada com raios X de energia  $h\nu$ , fotoelétrons são emitidos com energia cinética dada pela Equação 3.1.

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Equação (3.1)}$$

onde:

$E_k$  : energia cinética do fotoelétron;

$h\nu$ : energia do fóton;

$E_B$ : energia de ligação de um dado nível eletrônico;

$\phi$  = função trabalho do material.

Uma amostra excitada por raios-x pode emitir elétrons de qualquer orbital cuja energia seja menor que  $h\nu$ . Torna-se necessário selecionar esses elétrons. O analisador atua como um filtro de banda estreita, que permite a passagem unicamente daqueles elétrons que tenham uma energia específica. Para evitar que os elétrons emitidos pela amostra sofram perda de energia por colisões, a câmara de análise e o analisador devem estar em baixa pressão, ou seja, em ultra alto vácuo (UHV). Isso é garantido usando-se bombas iônicas e turbomoleculares.

Para que ocorra a fotoemissão a energia do elétron que será ejetado da amostra deve ser maior que a barreira de potencial da superfície, que é dada pela função trabalho  $\phi$ .

A espectroscopia da energia cinética dos fotoelétrons, portanto, permite a identificação da presença ou não de um elemento, assim como a determinação e a quantificação da composição química da superfície da amostra, dados que os níveis eletrônicos são específicos para cada elemento. Entretanto, sabe-se que elétrons interagem fortemente com a matéria e em consequência disso, as informações obtidas pelos espectros de XPS são referentes apenas às primeiras camadas atômicas.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons dos níveis eletrônicos internos do átomo. Esta energia depende fundamentalmente do número atômico do elemento ( $E_B$  aumenta com o número atômico). A intensidade (área integrada de picos fotoelétricos) é proporcional ao número de

átomos no volume da amostra detectado, permitindo, portanto, obter informações sobre a composição da superfície. Portanto, em uma medida de XPS a informação mais importante é a determinação da energia de ligação EB dos níveis eletrônicos. Outras informações são: os desvios químicos devidos a diferentes estados de valência, fases estruturais, formação de ligas e a determinação da concentração de um determinado elemento químico em uma amostra em função da profundidade, etc.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos filmes de diamante DDB

#### 4.1.1 Microscopia de Eletrônica Varredura

Os filmes de diamante foram analisados morfologicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os filmes de diamante microcristalinos são formados a partir de um mecanismo de crescimento colunar [120], as primeiras partículas surgem através das regiões de nucleação, há a coalescência dos nucleos e o consequente crescimento aleatório dos cristais no filme. Considerando os dois tipos de lotes de amostras crescidas, a Figura 4.1 mostra as imagens MEV de dois filmes de diamante dopados com variação de boro na mistura gasosa de 5000 e 15000 ppm B/C, respectivamente. Nas imagens abaixo se pode notar que os cristais microcristalinos dos filmes recobriram a superfície dos substratos em sua totalidade, observando-se a homogeneidade inerente aos mesmos [121]. Considerando o desafio de crescer filmes de diamante sobre titânio, principalmente devido à grande variação do coeficiente de dilatação, importante destacar que não foram constatados indícios de fissuras, trincas, rachaduras ou quaisquer sinais que sugiram a inviabilidade do material devido uma possível delaminação.

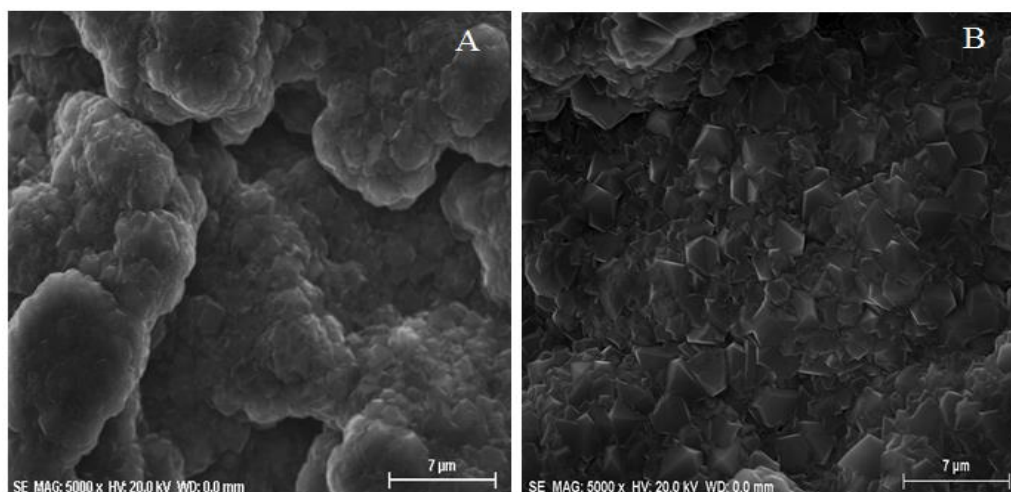


Figura 4.1 - Imagens de MEV filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 e (B) 15000 ppm B/C.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A Espectroscopia de Espalhamento Raman é uma técnica utilizada para identificação das formas alotrópicas de carbono, bem como de suas regiões amorfas pelo deslocamento característico do comprimento de onda e o espalhamento inelástico da luz [115]. A Figura 4.2 mostra os espectros Raman dos filmes menos dopados (A) e mais dopados (B). No espectro (A) se pode notar o pico característico do diamante na região de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , o qual denota as ligações tipo  $sp^3$ , e em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  a banda representativa do grafite, associada a ligações tipo  $sp^2$ . Esta banda é pouco pronunciada, confirmando a boa qualidade dos filmes de diamante. É importante ressaltar a presença de uma banda na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à distorção causada pela incorporação do boro no material, bem como a existência de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , associada aos modos vibracionais das ligações boro/boro na estrutura cristalina, mesmo que em baixa quantidade. Comparativamente, os filmes de maior dopagem (B) indicam uma redução proporcional do pico característico do diamante em relação aos filmes de menor dopagem, presumindo-se a maior inclusão de boro na estrutura cristalina, de acordo com a literatura [114-115]. A banda de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que representa distorção causada pela incorporação de boro no diamante e o grau de desordem estrutural [50], se tornou muito mais evidente em comparação ao espectro de menor dopagem. O aumento desta banda também é associado à redução de intensidade do pico do diamante resultante da relaxação espectral Raman da regra  $k=0$ , decorrente da grande quantidade de boro encontrada na estrutura do material [122]. Outro indicativo do aumento da quantidade de boro no filme (B) em relação ao filme (A) é o crescimento congruente da banda existente na região de  $500\text{ cm}^{-1}$ , associada à quantidade de ligações boro/boro na estrutura, como mostra a Figura 4.2.



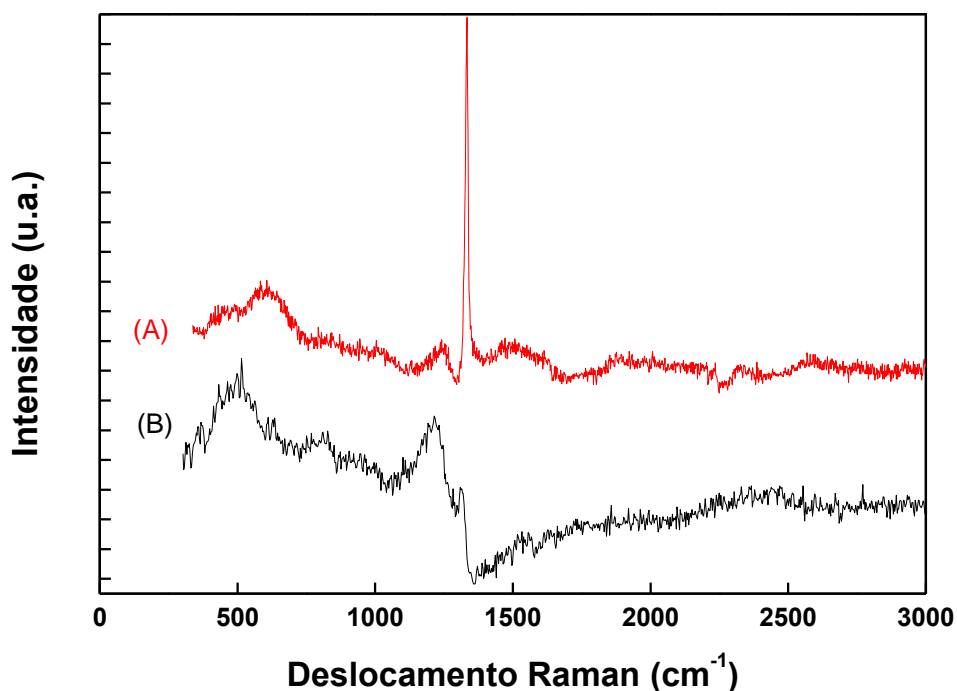


Figura 4.2 - Espectros Raman dos filmes de DDB em duas dopagens: (A) 5000 ppm e (B) 15000 ppm B/C.

#### 4.1.3 Determinação do Número de Portadores - Curvas de (MSP)

As curvas de MSP foram realizadas para os filmes de DDB com concentração de boro de 15000 ppm, pois somente os filmes mais dopados foram escolhidos para a degradação de nitrato como está explicado no fim do item 4.2. O meio utilizado foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  no potencial entre 0 e 1,0 V x Ag/AgCl/KCl(sat), na frequência de 10 kHz para um potencial de perturbação de 10 mV pico a pico. As medidas foram realizadas para estimar a concentração de portadores nos filmes de DDB, de acordo com a Equação 4.1.

$$1/C^2_{cs} = [2/(N_D \epsilon \epsilon_0 e)] * [E - E_{fb} - (kt/e)] \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo:

$N_D$  a densidade efetiva dos portadores;

$\epsilon$  a permissividade do diamante (5,5);

$\epsilon_0$  a permissividade no vácuo;

$e$  a carga do elétron;

$k$  a constante de Boltzmann.

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

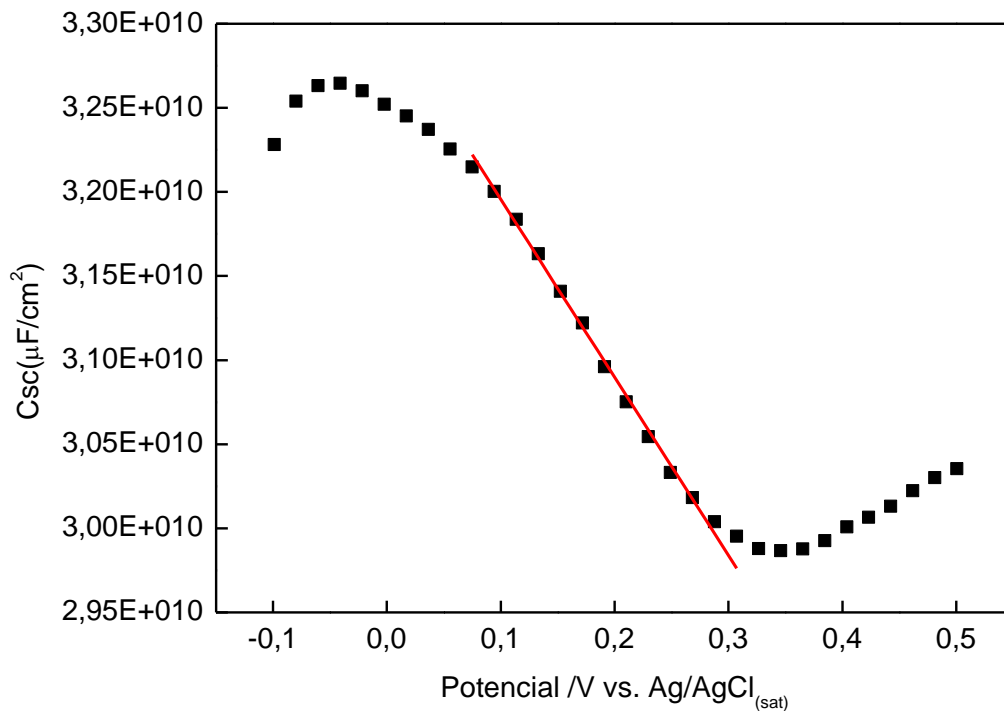


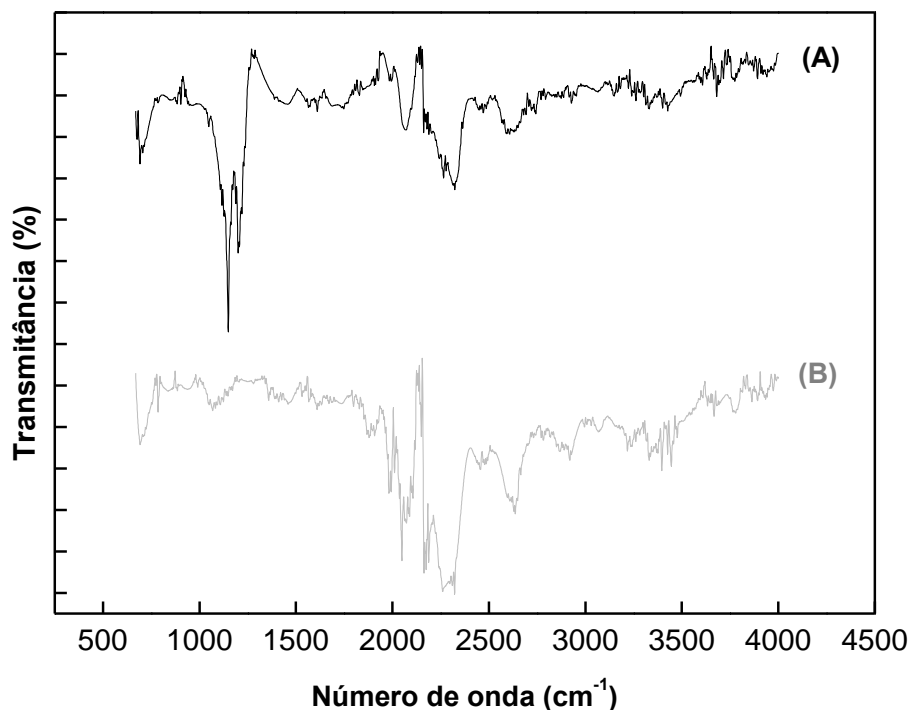
Figura 4.3 - Curva de MSP para a dopagem de 15000 ppm B/C na frequência de 10 kHz e 10 mV de amplitude.

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

#### **4.2 Influência dos parâmetros da *Electroless*.**

Na segunda fase do trabalho foi estudado o processo de deposição de partículas de Cu sobre filme de diamante dopado utilizando a técnica de *Electroless*. Esta representa uma forma de deposição espontânea que acontece através de uma sequência de reações do tipo oxirredução. Existem muitos parâmetros experimentais que podem ser variados no uso desta técnica, no entanto o foco deste trabalho foi a investigação da influência do pH, do tempo de deposição e das etapas de sensibilização e ativação.

Tendo em mente a importância da oxidação superficial dos filmes antes da deposição das partículas de Cu, foi realizado um estudo prévio da etapa do pré-tratamento para verificar a formação dos grupos funcionais gerados na superfície do DDB, pois estes são utilizados como pontos de ancoragem nas próximas etapas da *Electroless*. As análises via FTIR foram realizadas antes e depois do tratamento eletroquímico, nas quais os resultados indicam um comportamento semelhante após a oxidação dos filmes de 5000 e 15000 ppm B/C, desta forma, optou-se por mostrar somente o resultado das amostras mais dopadas. Por outro lado, há uma pequena diferença entre a superfície dos filmes antes e depois da sua oxidação superficial, como indica a Figura 4.4.



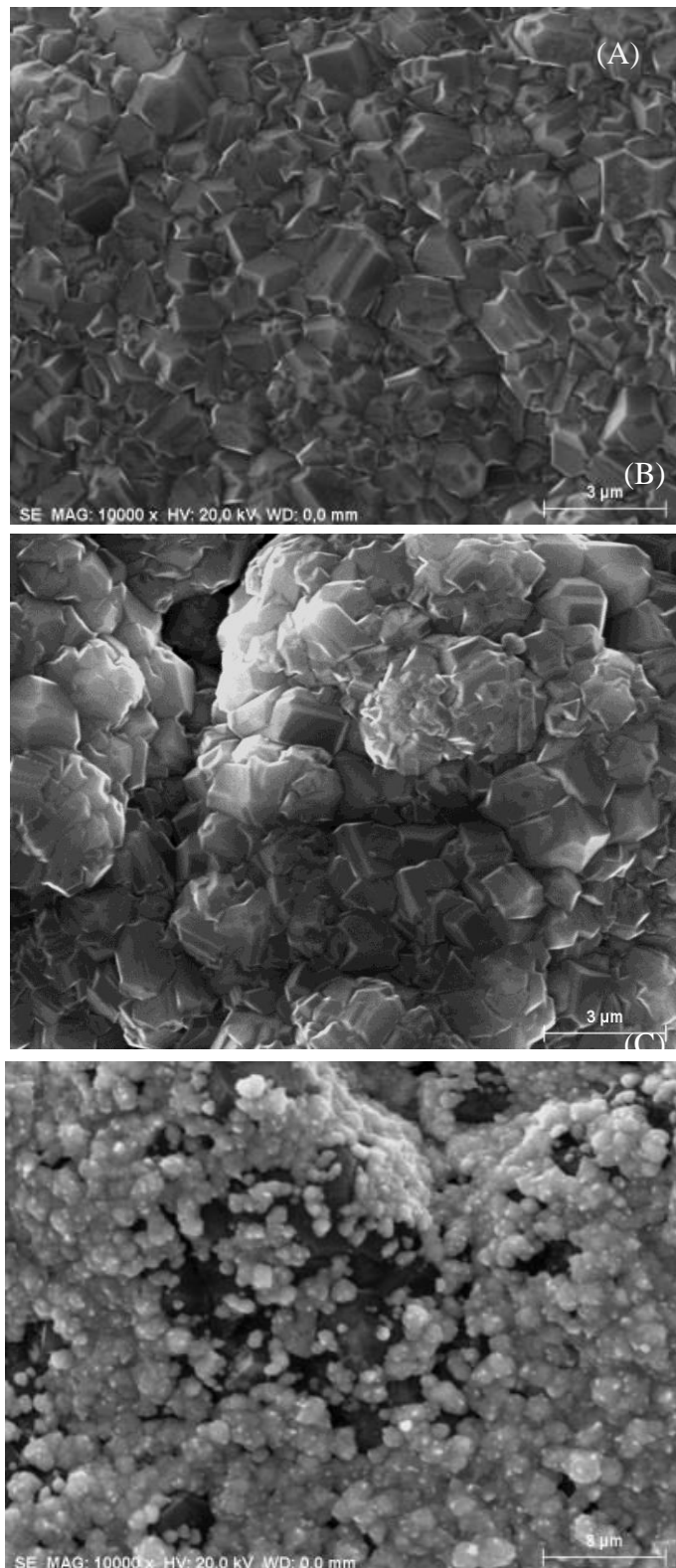
**Figura 4.4** – Espectros de FTIR-ATR da superfície dos filmes de DDB: (A) depois do tratamento eletroquímico e (B) antes do tratamento eletroquímico.

Os resultados apresentados na Figura 4.4 indicam uma alteração na composição da superfície do eletrodo após o pré-tratamento, nos quais os picos representados entre as regiões de 1000-1260 cm<sup>-1</sup>, associados aos grupos funcionais (C-O), estão mais pronunciados nos filmes após o tratamento eletroquímico (A) em comparação aos mesmos antes do tratamento (B), indicando a oxidação ocorrida nos mesmos. Este comportamento está relacionado com a formação de grupos oxigenados na superfície do material, do tipo cetona, ácidos carboxílicos, dentre outros. Cabe ainda ressaltar que a Espectroscopia Raman não revelou qualquer alteração que pudesse comprometer a integridade do filme de diamante após o tratamento eletroquímico, comprovando-se que a oxidação superficial é o processo de

funcionalização da superfície não prejudicaram a morfologia ou a estrutura do DDB.

#### 4.2.1 Influência do pH na deposição metálica.

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



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

A mesma tendência foi observada na análise do material de maior dopagem, a exposição dos filmes à solução de cobre feita em pH 8 e 10, representadas nas Figuras 4.6 (A) e (B) respectivamente, não apresentou depósito no tempo definido, segundo a análise feita via EDX. Contudo, em pH 12 foi observado um depósito de cobre de 72,48%, em massa, na superfície do filme. Este depósito resultou na formação de uma camada fechada de partículas de cobre, além do início do crescimento de uma segunda camada de deposição, representada pelas partículas mais claras na Figura 4.6 (C).

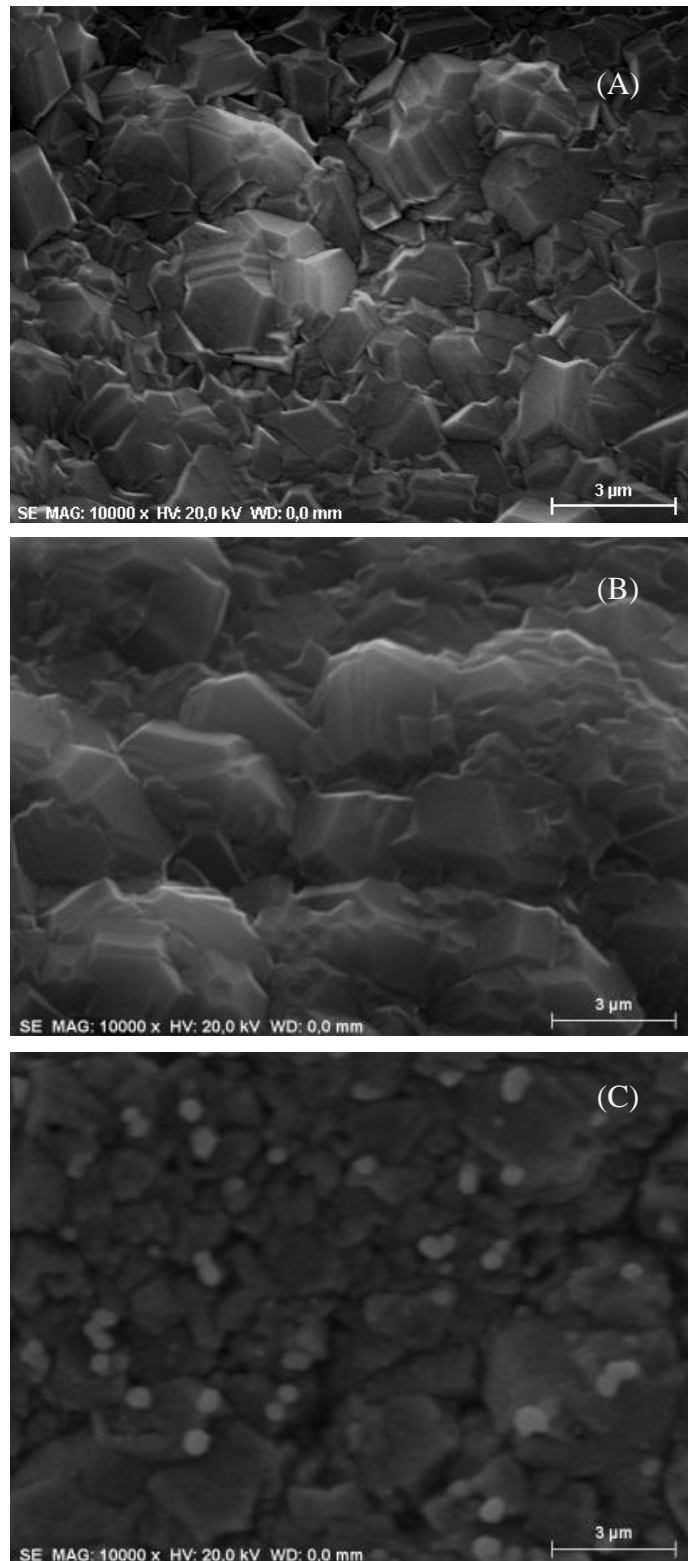
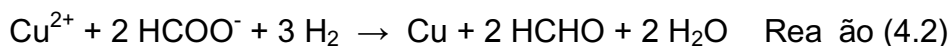
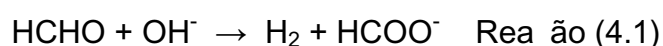


Figura 4.6 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com depósitos de Cu no tempo de 180 s, sensibilizados e ativados em: (A) pH 8, (B) pH 10 e (C) pH 12.

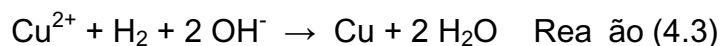


Como não foram observados depósitos nos pH's de 8 e 10 durante a exposição dos filmes no tempo de 3 min, uma condição adicional foi analisada: aumentou-se o tempo de deposição nestes pH's de 3 para 40 min. Neste contexto, verificou-se depósitos em ambos os pH's, no pH 8 a deposição foi de aproximadamente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

Os resultados obtidos demonstram coerência em comparação a outros trabalhos realizados, pois a deposição de um metal mais significativa em filmes mais dopados devido à sua melhor condutividade [123]. Outra peculiaridade que remete à literatura indica que a deposição metálica maior em pH's mais básicos [73], ratificando o conceito de que para o agente redutor, formaldeído, aumenta com o crescimento do pH, como indicam as reações abaixo.



Somando-se as duas equações, a reação global pode ser escrita como:



Segundo o Princípio de Le Chatelier, o aumento da concentração de qualquer substância em uma reação química altera o seu equilíbrio com o objetivo de consumir a espécie adicionada ao meio. De acordo com a Reação 4.1, pode-se notar que com o aumento do pH, ou seja, gerando-se mais hidroxila, há um deslocamento natural do equilíbrio da reação no sentido de formação de produtos, gerando-se mais íons  $[\text{HCOO}^-]$  no meio. Esta alteração afeta diretamente a capacidade redutora do formaldeído, o qual passa a reduzir mais cobre de acordo com a Reação 4.2. Em consequência do deslocamento do equilíbrio reacional gerado pelo aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ , observam-se maiores depósitos em pH's mais altos, como comprovado no estudo de pH da *Electroless*.

#### 4.2.2 Influência do tempo na deposição metálica.

Após definir o melhor pH de depósito em 12, o efeito de outra variável foi analisado: o tempo. Variou-se o tempo dos depósitos de cobre em 30, 60 e 180 s e, assim como no estudo do pH, utilizou-se as etapas de sensibilização e ativação. As figuras abaixo mostram os depósitos realizados nos filmes de menor dopagem. Na figura 4.7 (A) houve uma exposição do filme à solução de cobre durante 30 s, pode-se notar a deposição de nanopartículas do metal correspondente a 1,87% de cobre, em massa, na superfície do filme. A Figura 4.7 (B), correspondente à deposição de 60 s, mostra o cobre em maior quantidade nas faces do filme em relação à Figura 4.7, (A), equivalente a 18,44% em massa de cobre, enquanto a Figura 4.7 (C) demonstra o filme quase totalmente recoberto pelo metal. A imersão de 180 s resultou em um depósito de 69,20% em massa de cobre.

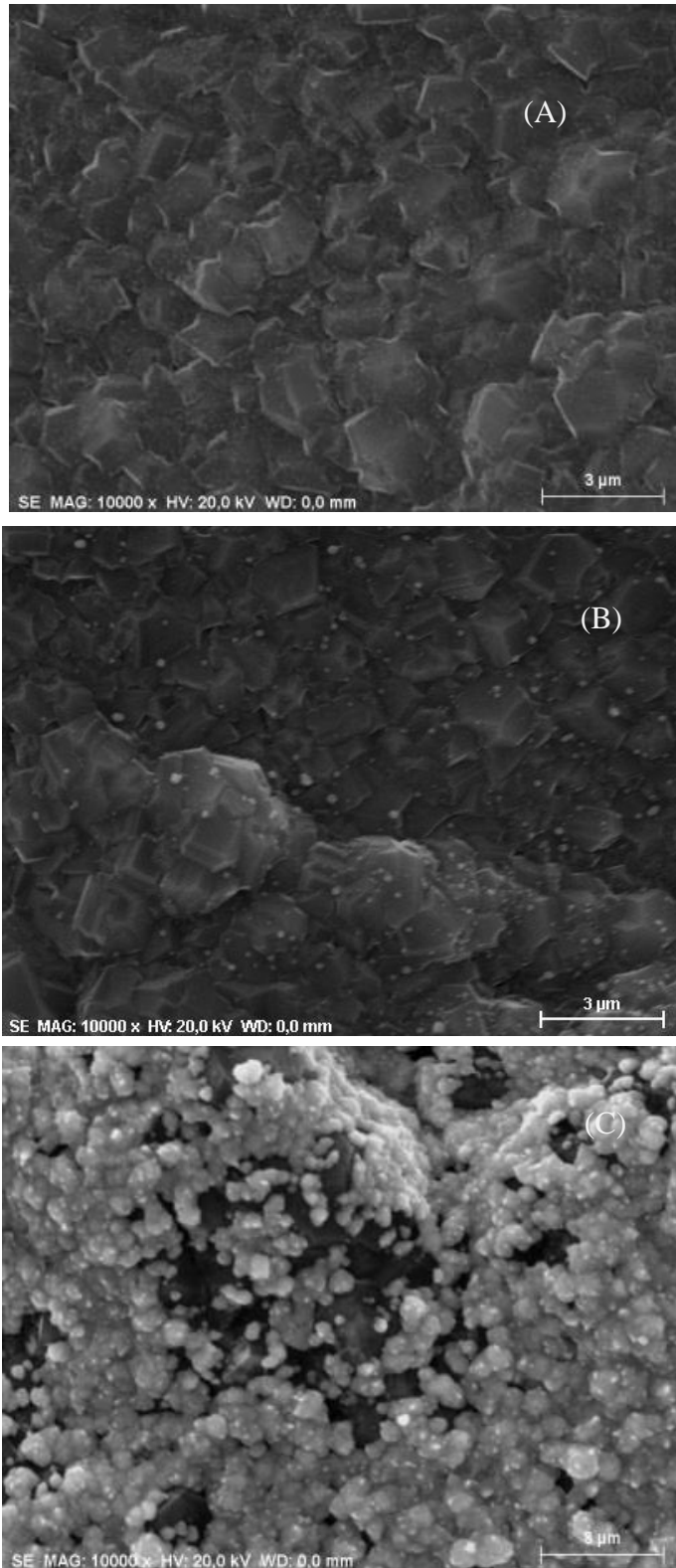


Figura 4.7 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 5000 ppm B/C com depósitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposição de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.

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

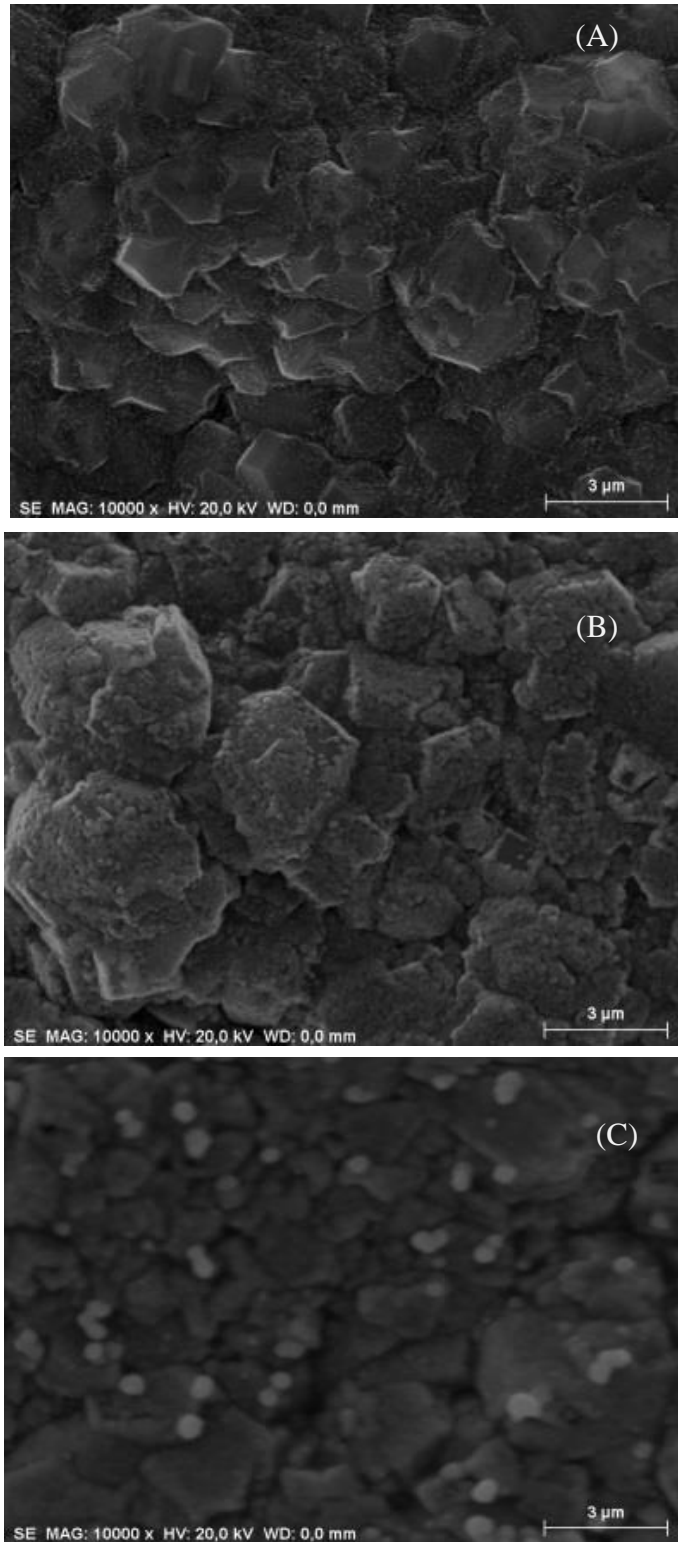


Figura 4.8 - Imagens de MEV dos filmes de DDB de 15000 ppm B/C com depósitos de Cu em pH 12, sensibilizados e ativados, com o tempo de deposição de: (A) 30 s, (B) 60 s e (C) 180 s.

Desta forma, a análise da influência do tempo revelou uma relação direta entre o tempo de imersão dos filmes na solução metálica e a quantidade de cobre depositada. Esta tendência convergente com resultados observados na literatura [73], os quais também elucidam uma relação entre o tempo de exposição à solução e a quantidade de metal precipitada. Como os filmes mais dopados têm maior quantidade de  $sp^2$  no contorno de grão, a fase de oxidação da superfície pode ser mais eficiente. Neste caso, pode ocorrer uma maior quantidade de OH na superfície dos filmes durante a fase do pré-tratamento, levando a um aumento de depósito de partículas de Cu no filme.

#### 4.2.3 Influência das etapas de sensibilização e ativação na deposição metálica.

O último parâmetro estudado na otimização da *Electroless* foi a influência das etapas de sensibilização e ativação. Segundo o levantamento bibliográfico realizado, nenhum trabalho estudou a necessidade destas etapas na técnica da *Electroless* quando a deposição metálica é feita em um material condutor ou semicondutor. Neste contexto, utilizou-se o pH de 12 e o tempo de deposição de 180 s, contudo, nestas condições não se observou nenhum depósito, tanto nos filmes menos dopados quanto nos de maior dopagem. Neste contexto, uma condição adicional foi testada: aumentou-se o tempo de deposição para 2400 s quando não se utilizou sensibilização e ativação. Neste caso, os resultados observados comprovam a deposição em ambas as dopagens, contudo, as porcentagens de cobre encontradas na superfície do BDD foram extremamente baixas. Nos filmes menos dopados a deposição constatada foi de 0,51% em massa de cobre, como mostra a Figura 4.9 (A), enquanto nos filmes de maior dopagem o depósito foi de 0,62% de cobre, de acordo com a Figura 4.9 (B).

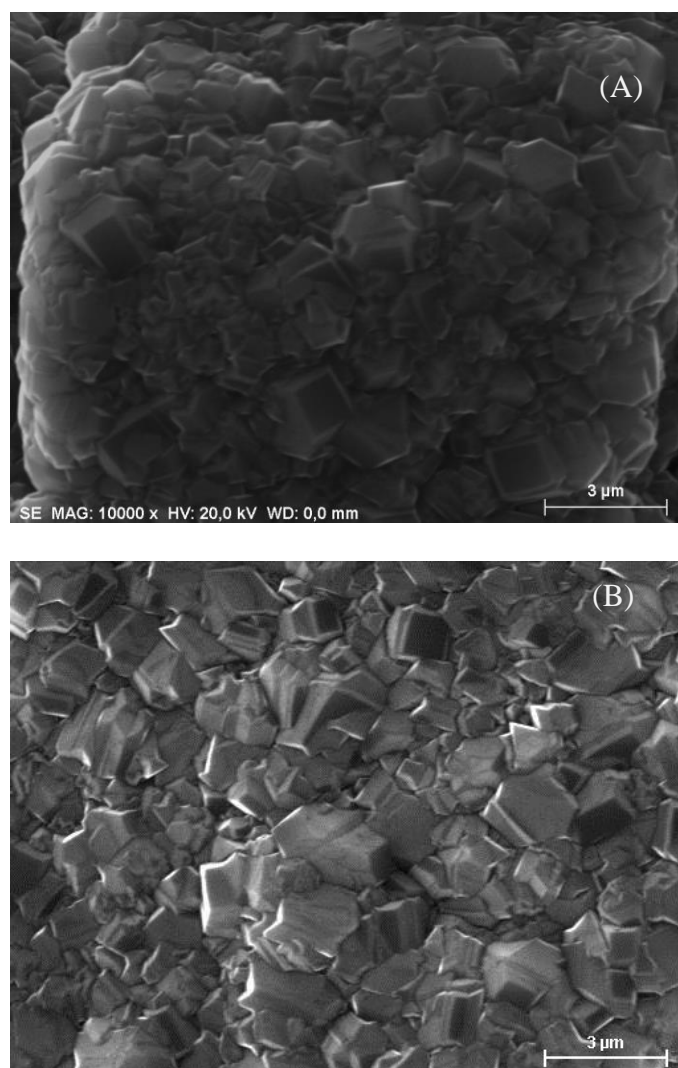


Figura 4.9 - Imagens de MEV dos filmes de DDB com depósitos de Cu em pH 12, sem sensibilização e ativação, com o tempo de deposição de 2400 s e dopagem de: (A) 5000 ppm B/C e (B) 15000 ppm B/C.

No que diz respeito à influência da Sensibilização e Ativação durante a deposição metálica em filmes de diamante dopado, este é o primeiro trabalho a apresentar uma constatação empírica à hipótese de que estas etapas são essenciais na deposição de metais em materiais semicondutores. Indubitavelmente a importância do processo da sensibilização e ativação nos filmes de DDB é notável, entretanto o uso destas etapas não é fundamental à técnica da *Electroless*. Em ambas as dopagens a quantificação metálica revelou a presença de cobre nas amostras que não foram sensibilizadas e

ativadas, contudo esta deposição foi infima, gastando-se por volta de oitenta vezes mais tempo para atingir um depósito na mesma ordem de grandeza das deposições observadas nos filmes que passaram por estas etapas.

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



Tabela 4.1 – Relação das deposições metálicas e suas respectivas condições de dopagem, pH, tempo e uso de sensibilização e ativação.

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

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

Para confirmar a deposição de cobre, todos os filmes passaram por uma análise de Difratomia de Raios X. Independentemente da dopagem, todos os filmes apresentaram resultados similares, indicando o depósito do cobre na sua forma metálica na superfície dos filmes, como indica a Figura 4.10.

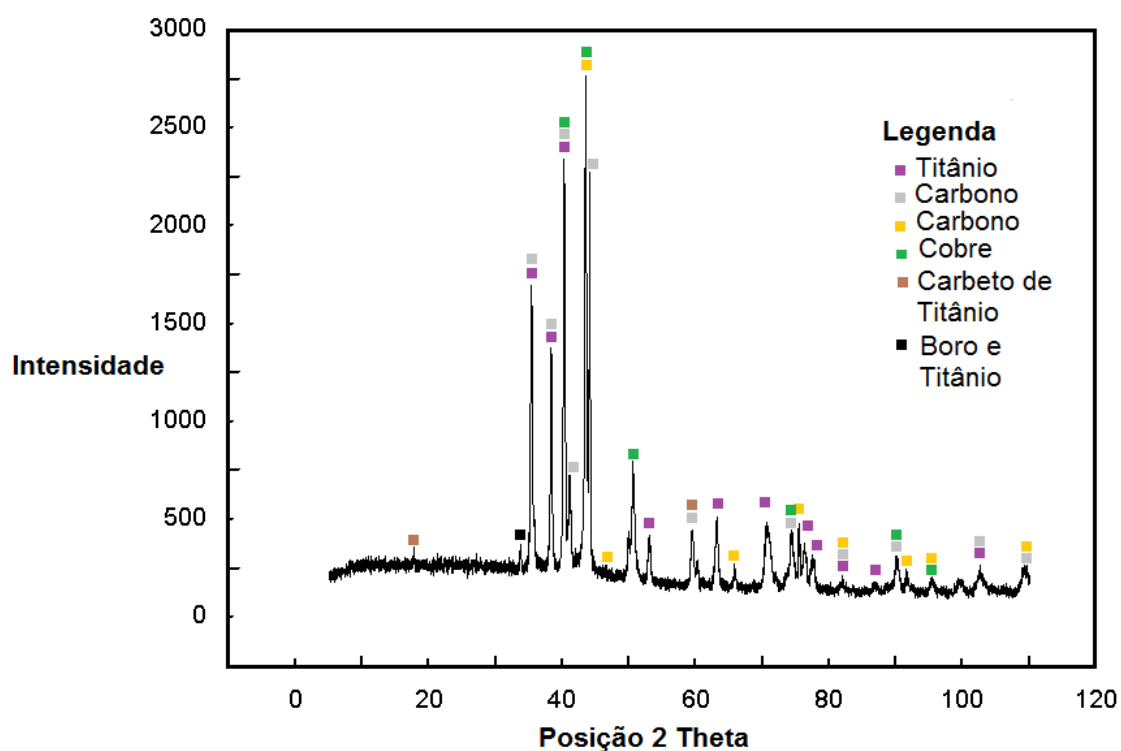


Figura 4.10 - Espectro representativo de DRX dos filmes de DDB mais dopados após a deposição de nanopartículas de Cu.

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

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

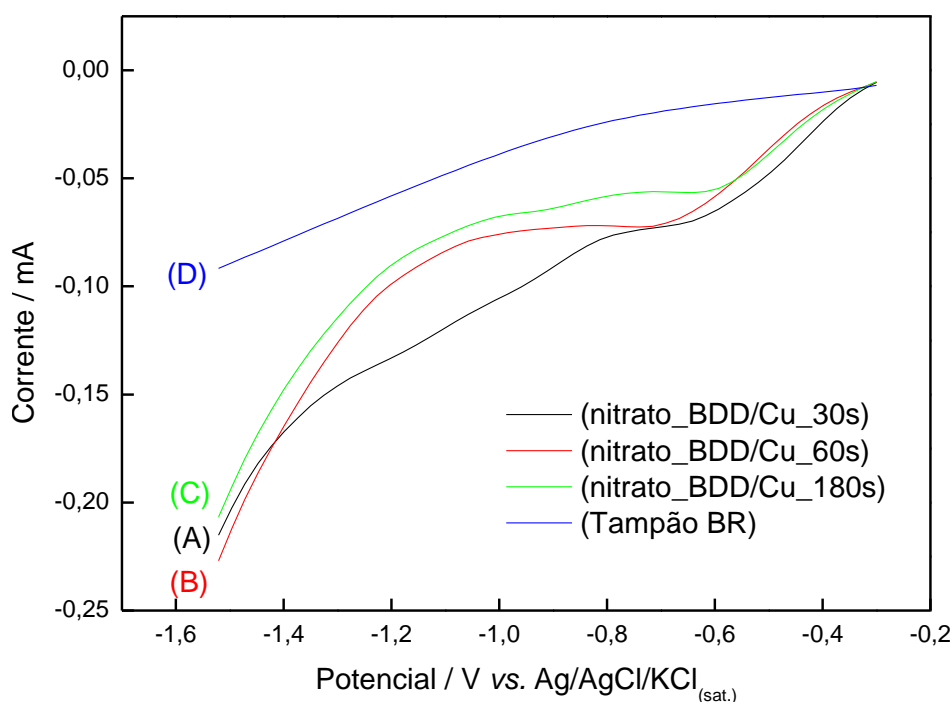


Figura 4.11 - Voltamograma linear de varredura em meio de 1 mmol L<sup>-1</sup> tampão BR pH 3 + 0,01 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> e velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup> para o eletrodo de DDB/Cu nos tempos de deposição de: (A) 30 , (B) 60 e (C) 180 s.

Como pode ser observado na Figura 4.11 (C), apesar da alta densidade de partículas de Cu depositada na superfície DDB utilizando-se tempo de deposição de 180 s (C), este não aumentou a atividade catalítica para redução de nitrato, pois o voltamograma do nitrato apresentou uma corrente catódica

menor quando comparado com os voltamogramas dos DDB/Cu depositados nos tempos de 30 (A) e 60 s (B). Uma diferença mais significativa observada no voltamograma do eletrodo de DDB/Cu no tempo de deposição de 30 s (A), no qual apresentou um pico em torno de  $-0,6 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat.)}$  referente à redução do nitrato a nitrito seguido de um ombro em torno de  $-1,1 \text{ V x Ag/AgCl/KCl(sat.)}$  referente à redução do nitrato a amônia. Além disto, um ligeiro aumento de corrente catódica observada, mostrando que a redução de nitrato foi catalisada na presença de menores quantidades de partículas de Cu. Portanto, o eletrodo de DDB/Cu depositado no tempo de 30 s (A) apresentou melhor atividade e seletividade tanto para nitrito como para amônia na redução do nitrato. Por outro lado, os eletrodos de DDB/Cu depositados nos tempos de 60 (B) e 180 s (C) apresentaram atividade e seletividade apenas para nitrito. No entanto, cabe ressaltar que o eletrodo de DDB/Cu depositado no tempo de 60s mostrou uma definição maior do pico referente à redução do nitrato a nitrito. Considerando-se os resultados acima, o tempo de deposição de 30 s foi escolhido para modificação com Cu por processo *Electroless* sobre eletrodo de DDB de maior dimensão (2,5 x 2,5 cm) para utilização na remoção de nitrato em reator eletroquímico de fluxo.

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

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

Inicialmente foram utilizados grupos de quatro eletrodos de diamante de dopagem 15000 ppm B/C no reator, sem modificação superficial, tanto na região catódica quanto na região anódica. Esta dopagem foi escolhida devido à maior deposição de cobre durante um mesmo período de tempo no processo da *Electroless* e também pela melhor definição de pico durante a voltametria linear em comparação aos filmes de menor dopagem. O tempo de degradação foi estipulado em 5 h, bem como um meio neutro de  $K_2SO_4$  como eletrólito suporte devido ao cátion em comum com o reagente utilizado como poluente,  $KNO_3$ , diminuindo assim a quantidade de picos, a probabilidade de sobreposição de picos durante a cromatografia ou mesmo a detecção de picos com o tempo de retenção semelhante na coluna. Curvas de calibração foram feitas para o uso do cromatógrafo e dois valores de densidade de corrente foram escolhidos para o estudo: 20 e 200  $mA\ cm^{-2}$ . O menor valor de corrente escolhido é explicado por um modelo de transferência de massa [124] utilizado para estimar o limite mínimo de corrente necessária para degradar nitrato obtendo nitrito e amônio como produtos finais [100]. Além disso, trabalhos realizados demonstram a eficácia de degradações realizadas nesta faixa de corrente [100,125-126]. Em contrapartida, o segundo valor de corrente foi escolhido devido a estudos que relatam bons resultados na degradação utilizando maiores valores de corrente [127-128], e também ao interesse de se pesquisar o comportamento de uma degradação que utiliza, comparativamente, uma corrente dez vezes maior. Desta forma, definiram-se dois valores de densidade de corrente, distintos em uma ordem de grandeza, para investigar

uma possível relação de proporcionalidade entre a densidade de corrente utilizada e a porcentagem de nitrato degradada.

### **5.1 Influência do fluxo na degradação.**

Foram estudados três fluxos em duas densidades de corrente, o fluxo foi variado em 50, 100 e 300 L h<sup>-1</sup>, inicialmente na densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. Todos os fluxos avaliados indicaram a degradação de parte do poluente, implicando em uma queda acentuada na concentração de nitrato no início dos experimentos ainda que esta taxa de decaimento não tenha demonstrado continuidade após a primeira hora de degradação. Na superfície dos eletrodos catódicos existe uma competição entre o nitrato e o hidrogênio. Desta forma, acredita-se que a taxa de degradação foi reduzida após a primeira hora devido à adsorção física do hidrogênio na superfície do material, diminuindo-se a interação entre o eletrodo e o poluente ao longo do tempo. Como explicado no capítulo 3, alquotas foram retiradas durante a degradação e os resultados foram analisados por cromatografia de íons. Os valores obtidos foram normalizados em todos os resultados apresentados. As eletrólises do poluente nos fluxos de 50 (A) e de 100 L h<sup>-1</sup> (B) foram muito semelhantes, obtendo-se 6 e 7% de degradação, respectivamente. Por outro lado, no fluxo de 300 L h<sup>-1</sup> a degradação foi maior, reduzindo-se 13% do poluente.

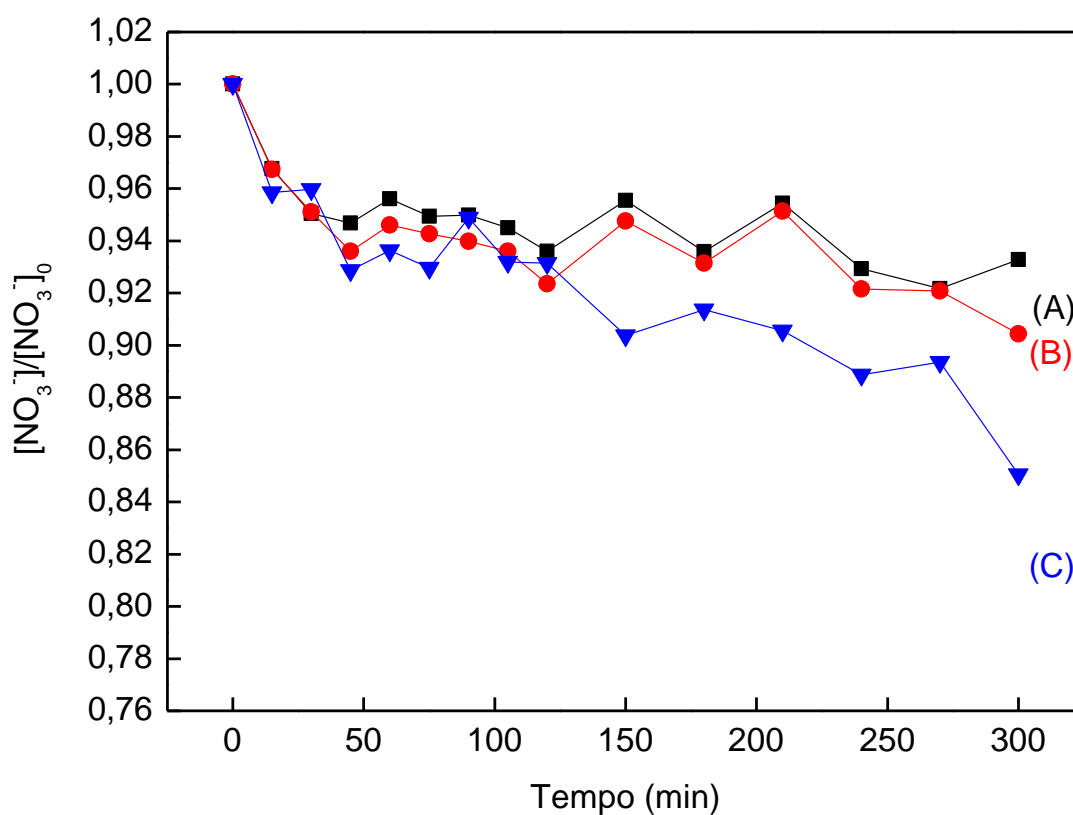


Figura 5.1 - Redução de nitrato na densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  em função do fluxo variado em : (A)  $50 \text{ L h}^{-1}$ , (B)  $100 \text{ L h}^{-1}$  e (C)  $300 \text{ L h}^{-1}$ .

A redução de nitrato observada no fluxo de  $50 \text{ L h}^{-1}$  (A) de 6% foi muito semelhante à obtida no fluxo de  $100 \text{ L h}^{-1}$  (B) de 7%, durante o uso da densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-1}$ . Portanto, acredita-se que esta variação na vazão não foi suficiente para alterar o regime de escoamento laminar estabelecido nos menores fluxos. Contrapondo-se a este resultado, há uma melhora significativa na degradação realizada no fluxo de  $300 \text{ L h}^{-1}$  (C), onde reduziu-se 13% do poluente devido à menor adsorção física de partículas de hidrogênio na superfície do eletrodo proporcionada pelo regime de escoamento turbulento do fluido.

Para justificar a inferência da adsorção física de partículas de hidrogênio na superfície dos eletrodos, os filmes foram analisados por XPS antes e depois das degradações, comprovando-se a adsorção de íons na superfície dos filmes, principalmente após uma eletrólise de baixo fluxo. A Figura 5.2 apresenta uma avaliação geral da composição química de todos os elementos presentes na superfície do filme de DDB a partir do espectro Survey de XPS antes e depois do processo de eletrólise do íon nitrato.

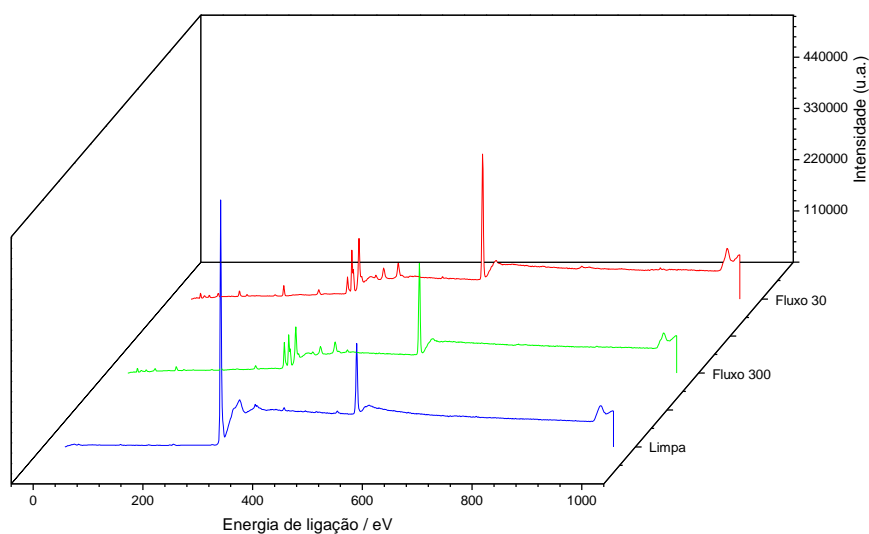


Figura 5.2 - Espectro Survey de XPS do filme de DDB antes e após a eletrólise do íon nitrato.

O espectro mostrou a presença de dois picos principais referentes ao C 1s (284,5 eV) e O 1s (529,2 eV) para o filme de DDB antes da eletrólise do íon nitrato. Como pode ser visto na Figura 5.2, após a eletrólise do íon nitrato observou-se a presença de elementos químicos diferentes como N 1s (398,6 eV), K 2p (292,8) e S 2p (164,3 eV) atribuído a possíveis elementos contaminantes sobre a superfície dos filmes de DDB, além de uma diminuição do pico referente ao C 1s e um aumento do pico O 1s. Este resultado confirma que houve adsorção de intermediários na superfície do eletrodo durante o processo de redução do íon nitrato. As informações detalhadas das concentrações atômicas do C 1s, O 1s, N 1s, K 2p e S 2p foram calculadas a



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

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

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

Como pode ser observado na Tabela 5.1, houve maior porcentagem de contaminante quando a eletrólise foi realizada em fluxo de 30 L h<sup>-1</sup> comparada com aquela realizada com fluxo de 300 L h<sup>-1</sup>. Outra diferença significativa foi a relação C/O na superfície do diamante antes e após a redução do íon nitrato. Ocorreu uma diminuição maior desta relação quando a eletrólise foi realizada utilizando-se fluxo de 30 L h<sup>-1</sup>. Este comportamento pode estar relacionado a uma possível inibição de sítios ativos do eletrodo de DDB, como consequência ocorreu uma pequena diminuição na eficiência da redução do íon nitrato utilizando fluxo de 30 L h<sup>-1</sup>.

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

sua movimentação, permitindo que partículas como o hidrogênio permaneçam adsorvidas no eletrodo.

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

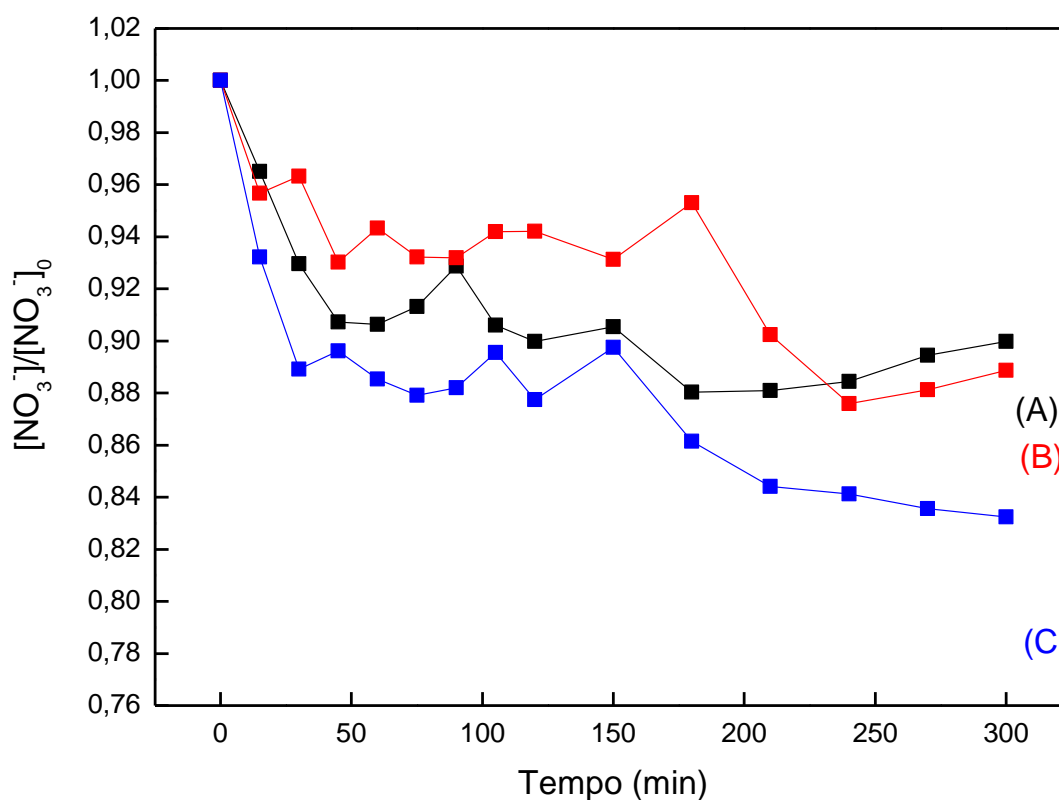


Figura 5.3 – Redução de nitrato na densidade de corrente de  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  em função do fluxo variado em: (A)  $50$ , (B)  $100$  e (C)  $300 \text{ L h}^{-1}$ .

Estes resultados indicam uma coerência quando comparados às degradações realizadas com a densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , ratificando a tendência da queda acentuada da concentração do poluente nos primeiros instantes da eletrólise, ainda que este comportamento não tenha continuidade ao longo do processo. Em suma, uma tendência foi observada no estudo de fluxo com o uso de eletrodos não modificados: quanto maior o fluxo melhor a eficiência de degradação de nitrato. Além disso, como foi observada grande similaridade entre as degradações realizadas nos fluxos de  $50 \text{ L h}^{-1}$  e  $100 \text{ L h}^{-1}$ , optou-se por negligenciar o estudo do fluxo de  $100 \text{ L h}^{-1}$  nas próximas etapas do trabalho baseado na inferência de que a pequena variação na vazão não foi suficiente para alterar o comportamento da degradação de forma satisfatória.

## **5.2 Influência da densidade de corrente na degradação.**

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

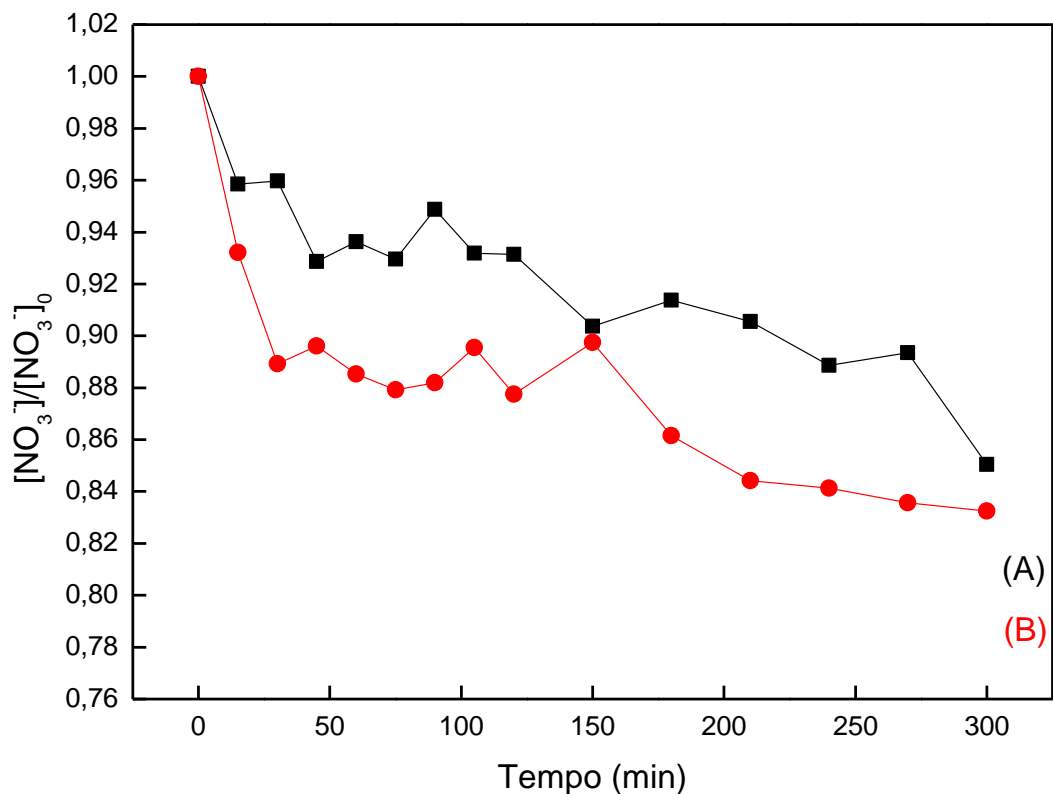


Figura 5.4 – Redução de nitrato no fluxo de 300 L h<sup>-1</sup> utilizando as densidade de corrente de: (A) 20 e (B) 200 mA cm<sup>-2</sup>.

Outra constatação relevante foi que embora haja uma maior degradação na densidade de corrente de 200 mA cm<sup>-2</sup> (B), não se observou uma relação de proporcionalidade em comparação à degradação de 20 mA cm<sup>-2</sup> (A). A variação em termos de porcentagem degradada pouco significativa quando se leva em consideração uma corrente dez vezes maior, desta forma, presume-se que o uso da densidade de corrente de 200 mA cm<sup>-2</sup> uma escolha inapropriada para o caso em questão, pois não há uma relação de linearidade entre a densidade de corrente aplicada e a porcentagem de nitrato degradada [102]. O pequeno aumento observado na taxa de degradação após aumentar significativamente o gasto energético pode estar relacionado à reação de evolução do hidrogênio, a qual compete com a degradação de nitrato

consumindo parte da energia fornecida à eletrólise, resultando em uma taxa de degradação do poluente inferior ao esperado [102,104,110,126]. Os dados obtidos têm convergência com trabalhos já realizados [102,126], onde também não se observou a relação linear entre consumo energético e porcentagem de nitrato degradada, além destes trabalhos ratificarem a densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> como a melhor escolha para a degradação. O cálculo de consumo energético específico abaixo foi realizado para ilustrar a inviabilidade do uso da maior corrente, de acordo com a Equação 4.1:

$$CE = (E \cdot I \cdot t) / 1000 \quad (4.1)$$

Sendo:

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

Após este cálculo possível determinar o consumo energético específico, através da seguinte Equação:

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

Sendo:

- $\Delta m$  (g): diferença entre a massa inicial e a massa final de nitrato durante a degradação.

A Tabela 5.2 relaciona as massas de nitrato degradadas e o respectivo consumo energético das eletrólises nas densidades de corrente utilizadas.

Tabela 5.2 – Relação entre o consumo energético da degradação de nitrato em duas densidades de corrente: 20 e 200 mA cm<sup>-2</sup>.

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

Embora se possa observar a similaridade em termos de massa de nitrato degradada, a energia utilizada nas eletrólises é totalmente distinta. Em um comparativo, o consumo energético específico da degradação realizada utilizando a maior corrente é mais de vinte vezes maior em relação à menor corrente. Portanto, há uma relação de dependência entre consumo energético e densidade de corrente, ainda que esta associação não seja linear [126,129]. Levando-se em consideração que todos os parâmetros como resistividade do meio, eletrólito suporte, eletrodos e fluxo foram igualmente mantidos nas degradações, acredita-se que a energia excedente foi utilizada nas reações paralelas de evolução de hidrogênio durante a eletrólise.

Para dar continuidade às degradações foi escolhida a densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, pois esta demonstrou uma relação mais adequada entre energia consumida e quantidade de poluente degradada.

### 5.3 Degradação com o DDB modificado com cobre na região catódica

Após a análise de fluxo e corrente, a etapa seguinte do trabalho foi a modificação superficial dos filmes de diamante utilizados na região catódica através da *Electroless* e o uso dos eletrodos na degradação. O tempo de imersão dos filmes na solução de cobre escolhido foi de 30 s, conforme discutido no capítulo 4 no tópico referente à voltametria linear. De acordo com a literatura [100], a deposição de uma fina camada de partículas de cobre tem

um efeito catalítico na degradação de nitrato, reduzindo a adsorção física de hidrogênio na superfície no eletrodo catódico, favorecendo a adsorção do poluente. Com o intuito de manter um parâmetro comparativo, estudou-se a influência dos eletrodos modificados nos fluxos de 50 e 300 L h<sup>-1</sup>, lembrando que o fluxo de 100 L h<sup>-1</sup> apresentou um comportamento muito similar ao fluxo de 50 L h<sup>-1</sup>. Estes fluxos foram estudados na densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> e comparados com os respectivos resultados obtidos antes da deposição metálica. A Figura 5.5 compara as degradações feitas no maior fluxo, antes e depois da modificação.

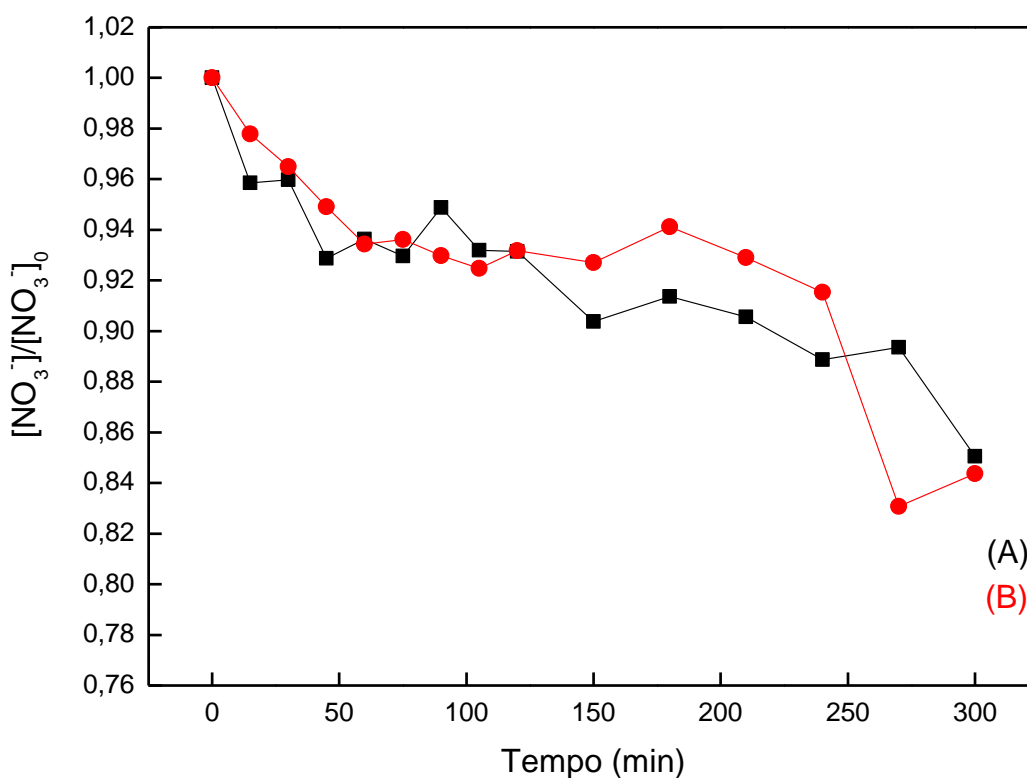


Figura 5.5 – Redução de nitrato no fluxo de 300 L h<sup>-1</sup> com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.

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

antes da modificação metálica (A), o desempenho dos eletrodos foi similar durante a eletrólise. Este comportamento pode ser atribuído ao regime turbulento, que, assim como o cobre, inibe a adsorção física do hidrogênio na superfície do eletrodo, contudo, é importante destacar que a influência da grande vazão no meio foi mais significativa do que o efeito do eletrodo modificado em uma eletrólise de alto fluxo.

O mesmo tipo de estudo foi realizado para o menor fluxo. Contrapondo-se aos dados observados nos maiores fluxos, o comparativo realizado na menor vazão apresentou um comportamento significativamente distinto. O regime laminar, estabelecido no fluxo de  $50 \text{ L h}^{-1}$ , gerou a menor agitação possível durante o escoamento do líquido, possibilitando assim a maior adsorção física das partículas de hidrogênio no eletrodo. Desta forma, neste regime, onde a mecânica de fluidos favoreceu a maior adsorção de partículas nos filmes, o efeito do cobre como metal catalítico se tornou mais expressivo. Enquanto o DDB (A) demonstrou uma queda acentuada na concentração do poluente somente até o final da primeira hora, os resultados utilizando o eletrodo modificado DDB/Cu (B) apresentaram uma taxa de decaimento com maior continuidade ao longo do processo, comprovando a maior atuação do cobre na redução de nitrato nos menores fluxos, como mostra o comparativo da Figura 5.6. Neste tipo de regime de escoamento de fluidos o cobre é o responsável pela menor adsorção de hidrogênio nos eletrodos, confirmando a atividade catalítica do metal na degradação de nitrato [100,126].



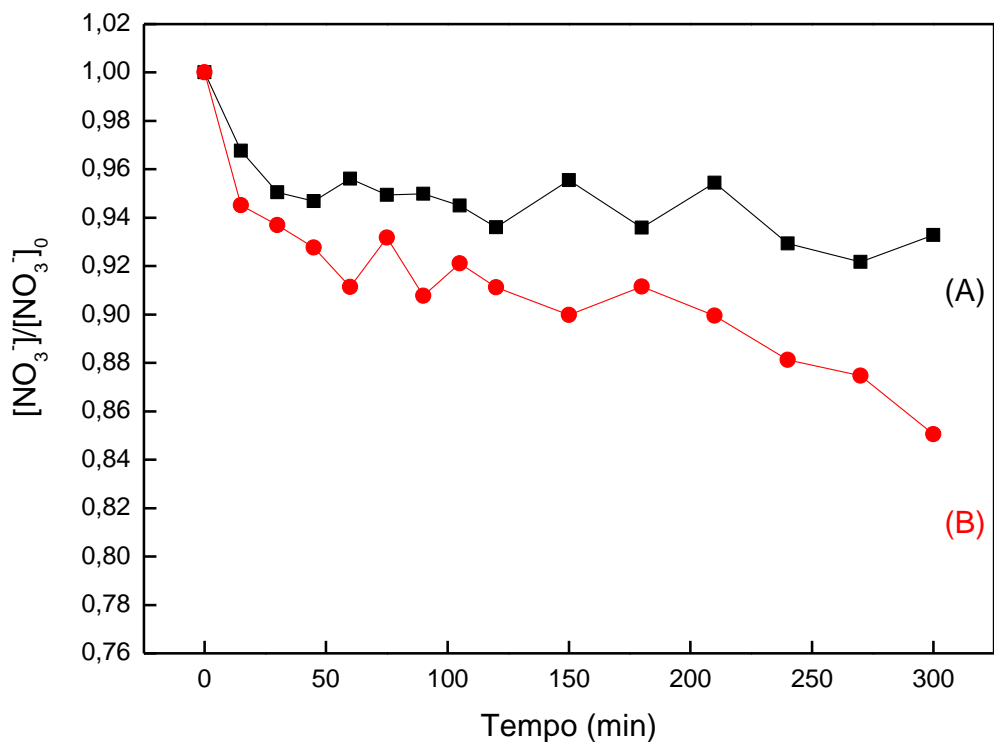


Figura 5.6 – Redução de nitrato no fluxo de 50 L h<sup>-1</sup> com dois tipos de eletrodos: (A) DDB e (B) DDB/Cu.

Em síntese, neste estudo duas contribuições foram associadas ao uso dos eletrodos modificados: a primeira indicou que o uso do cobre melhorou a degradação, principalmente no menor fluxo. A segunda revelou que a tendência observada nos eletrodos antes da modificação metálica, referente à melhor eficiência de degradação dos maiores fluxos, se inverteu após a deposição de cobre. Neste caso, o uso do metal catalítico para os menores fluxos levaram aos melhores resultados. Desta forma, escolheu-se para a próxima fase do trabalho o uso de eletrodos modificados aplicados no menor fluxo.

#### 5.4 Degradação com Variação no Eletrólito Suporte

Até esta etapa do trabalho o meio utilizado como eletrólito suporte foi composto de uma solução de  $K_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 100 ppm de  $KNO_3$ . Entretanto, a última fase do estudo engloba a alteração do meio da degradação, avaliando-se assim a eletrólise em uma solução de tampão fosfato e também em solução de carbonato. Assim, para não haver discrepâncias em termos de condutividade entre os diluentes do nitrato, a concentração iônica destes dois meios foi mantida  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o pH inicial da solução de fosfato foi igual ao do meio sulfato, 7, enquanto o pH estabelecido na solução de carbonato foi 10.

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

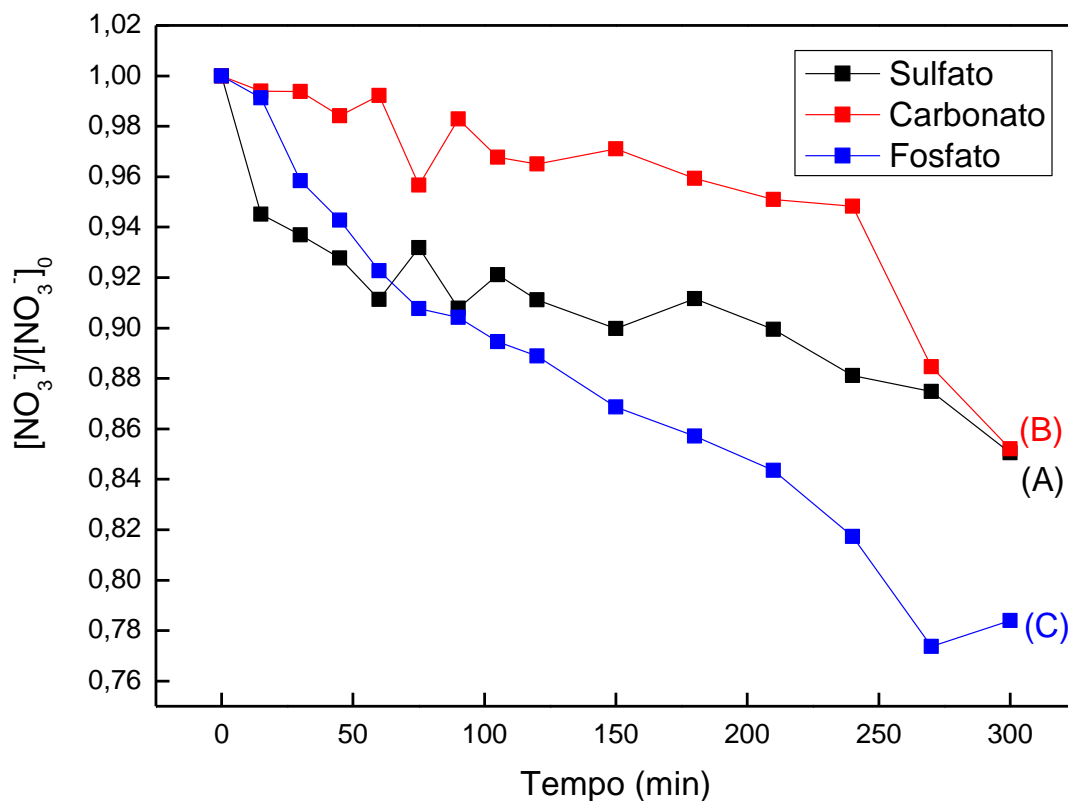


Figura 5.7 – Redução de nitrato utilizando DDBCu em meios de: (A) sulfato de potássio, (B) tampão carbonato e (C) tampão fosfato função do fluxo de 50 L h<sup>-1</sup>.

Em termos energéticos, houve um pequeno aumento do consumo quando se utilizou a solução de carbonato em relação à de sulfato. Este meio demonstrou a melhor relação entre massa degradada e consumo energético. Esta solução ainda degradou, comparativamente, a maior quantidade de massa de nitrato, e conseguiu manter o consumo energético específico em níveis comparáveis aos outros meios, de acordo com a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Relação entre o consumo energético da degradação de nitrato na densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> em três meios: sulfato, tampão carbonato e tampão fosfato.

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

Ainda que as correntes aplicadas nas degradações tenham sido iguais, equivalentes à densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, os valores de consumo energético apresentaram algumas diferenças. A eletrólise que utilizou sulfato como eletrólito suporte obteve o menor consumo energético entre os meios, entretanto, esta condição não levou à degradação da maior massa observada. Este comportamento pode estar associado à formação de persulfato no anodo, que é considerado um agente oxidante forte. Com isto pode ocorrer uma possível reoxidação dos intermediários gerados durante a eletrólise de nitrato, diminuindo a eficiência do processo. O uso da solução tampão carbonato resultou em um aumento do consumo energético, em relação ao sulfato. Contudo, este meio resultou na menor redução de nitrato em termos de massa degradada. O uso da solução tampão fosfato demonstrou um gasto energético comparável à solução de tampão carbonato, ou seja, ligeiramente maior do que o observado na degradação em meio sulfato. No entanto, este foi o eletrólito suporte que indicou a maior degradação de nitrato entre os meios, possivelmente por ser um eletrólito inerte, não ocorrendo a formação de agentes oxidantes durante a eletrólise.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho buscou apresentar contribuições em três etapas distintas, na produção, caracterização e aplicação de eletrodos DDB. Na primeira etapa observou-se o crescimento de filmes de DDB de alta qualidade em duas dopagens distintas através da técnica HFCVD. As análises de MEV revelaram cristais homogêneos recobrando todo o substrato, em ambas as dopagens, indicando a ausência de trincas, rachaduras ou delaminação.

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

Em uma etapa final, otimizaram-se alguns parâmetros do reator eletroquímico de fluxo no estudo da eletrólise do nitrato utilizando-se DDB e/ou DDB/Cu. Um pequeno aumento de eficiência nas eletrólises foi obtido para o DDB em altos fluxos devido à menor adsorção de impurezas na superfície do eletrodo, atribuída ao regime turbulento do reator. Por outro lado, utilizando-se eletrodos DDB/Cu na região catódica, observaram-se melhores resultados nos menores fluxos, o que pode estar associado ao menor processo de adsorção de hidrogênio no eletrodo promovido pelo Cu. A densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> foi a mais apropriada, pois não se observou uma relação de linearidade entre o aumento da densidade de corrente aplicada e a porcentagem de nitrato degradada. Dentre os meios avaliados, o tampão fosfato degradou mais poluente com um gasto energético comparativamente menor. Sugere-se aos próximos estudos analisar o processo de degradação de nitrato em fluxos menores do que 50 L h<sup>-1</sup>, variar a temperatura e adicionar cloro ao eletrólito suporte.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FALKENBERG, L. J.; STIAN, C. A. Too much data is never enough: A review of the mismatch between scales of water quality data collection and reporting from recent marine dredging programmes, **Ecological Indicators**, Elsevier, v. 45, p. 529-537, 2014.
- [2] SZABO, J.; MINAMYER S. **Decontamination of biological agents from drinking water infrastructure**: a literature review and summary. Elsevier, Environment International, 2014. p. 124-128.
- [3] BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- [4] SETE, P. B. et al. Lixiviação de nitrogênio em um Cambissolo cultivado com pessegueiro e submetido à aplicação de composto orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Costão do Santinho, SC. **Resumos...** Costão do Santinho: SBCS, 2013., 2014.
- [5] WORLD CANCER RESEARCH FUND/ American Institute for Cancer Research. **Food, nutrition and the prevention of cancer**: a global perspective. Washington: American Institute for Cancer Research, 1997.
- [6] SISINNO, C.L.S. et al. Non-inert industrial solid waste disposal in landfill dumps: evaluation of toxicity and implications for the environment and human health. **Cad. Saúde Pública** v.19 n. 2 Rio de Janeiro Mar./Apr., p. 369-374, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X2003000200003>.
- [7] CARDOSO, F. et al. Mapa das áreas aflorantes dos aquíferos e sistemas aquíferos do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 17., E ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 18., 2012. Bonito, MS. **Anais...** Brasília: ANA, 2012.
- [8] DOS SANTOS, R.R.R. **Sistema de fiscalização da Agência Nacional de Águas**. 2013. vi, 32 f., il. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Gestão do Agronegócio)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

- [9] BRAGA, A.C.R. et al. A dimensão da disponibilidade h drica: uma análise entre a conjuntura brasileira e o relat rio de desenvolvimento mundial da água. **Ambiência**, v 10.1 ,p. 111-124, 2014.
- [10] TCHOBANOGLOUS, G.; BUSRTON, F. L. Biological unit processes, waste water engineering, treatment disposal, and reuse. **Singapore**, v.3, p. 359, 1991.
- [11] PAIDAR, M. et al. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 611,1999.
- [12] SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse omosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, v.155, p. 15-26, 2003.
- [13] THOMAS, J. M.; THOMAS, J.W. Principles and practice of heteregenous catalysis. **Wheinhein**, p. 328, 1997.
- [14] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes - influence of the anode/catode surface area ratio. **Water Research**, v. 44 , p. 1918-1926, 2010.
- [15] LI, M. et al. Treatment of nitrate contamineted water using an electrochemical method. **Bioresource Technology** , v. 101, p.6553-6557,2010.
- [16] LI, M. et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 724-730, 2009.
- [17] CLÉMENT-LÉVY, C. et al. Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated waste water. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 606-612, 2003.
- [18] LACASA, E. et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, p. 478-484, 2012.



- [19] TAGUCHI, S. et al. Kinetic study of nitrate reduction on Pt (1 1 0) electrode in perchloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3626-3634, 2008.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] REYTER, D. et al. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 507-513, 2011.
- [23] AOUINA, N. et al. Insight into electroreduction of nitrate ions a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7341-7345, 2010.
- [24] GEORGEAUD, V. et al. Electrochemical treatments wastewater polluted by nitrate: selective reduction to N<sub>2</sub> on boron-doped diamond cathode. **Water Science & Technology**, v. 632, p. 206-212, 2011
- [25] PÉREZ, G. et al. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 475-482, 2012
- [26] LACASA, E. Electrochemical denitrification with chlorides using DAS et al. **Chemical Engineering Journal, and BDD anodes**. v. 184, p. 66-71, 2012
- [27] WELCH, C. M. et al. The Detection nitrate using in-situ copper nanoparticle deposition at boron diamond electrode. **Analytical Science**, v. 21, p. 1421-1430, 2005.

- [28] COUTO, A. B. et al. Hydrogen and oxygen plasma enhancement on BDD electrode applied to nitrate reduction. **Applied Surface Science**, v. 257, p.10141-10146, 2011.
- [29] BYEON, J. H. et al. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for No removal. Surface & Coatings Technology. **Surface and Coatings**, v.202, p. 3571-3578, 2008.
- [30] FUJISHIMA, A.J. et al. Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances. **Electrochimica Acta**, n. 44, p. 2711, 1999.
- [31] NEUBAUER, E., et al, The influence of mechanical adhesion of copper coatings on carbon surfaces on the interfacial thermal contact resistance. **Thin Solid Films**, v. 433, p. 160-165, 2003.
- [32] ARAI, S. M. Endo, **Electrochem. Commun.** ,v. 5, p. 797, 2003.
- [33] SCHRANK, C. Solid state de-wetting observed for vapor deposition copper films on carbon substrates. **Thin Solid Films**, 459, 276. 2004
- [34] MA, J. C. et. al. **Phys. Chem.**, 2001, B 105, 1994.
- [35] LU, W. et al. Amine Electrochim. **Acta**, 2002, 47, 1601.
- [36] MALLORY, O.; HAJDU, J. B. **Electroless plating** - fundamentals and applications. New York: Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, 1990, Cap. 12 p. 289–389.
- [37] DECLEMENTS, R.; SWAIN, G. M. The Formation and Electrochemical Activity of Microporous Diamond Thin Film Electrodes in Concentrated KOH . **Journal Electrochemical Society**, v. 144, p. 857, 1997.
- [38] PEILIN, Z. et al. Electrochemical characterization of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 353, p. 171-173, 1995.
- [39] SCHWANDER, M.; PARTES, K.; A review of diamond synthesis by CVD processes, **Diamond and related materials**, p 1287-1301, 2011.

- [40] SILVA, L. M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso**. 2014. 100 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014.
- [41] KRAFT, A. Doped Diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, p 355-385, 2007.
- [42] PLESKOV, Y.V. et al. 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 physical of highly boron-doped diamonds films. **Vacuum**, v.84, p. 930-934, 2010.
- [44] Haenni, W. et al. Comninellis. In: CH. NEBEL (ed.). **Thin-film diamond part B**. [S.l]: Academic Press, Semiconductors and Semimetals series, Elsevier, 2004, p. 149.
- [45] FRYDA, M. SCHAFFER, L.; TROSLER, I. Recent Res. Devel. **Electrochem.**, 2 p. 85(2000).
- [46] BERNI, L. A. et al. Experimental results of a dc glow discharge source with controlled plasma floating potential for plasma immersion ion implantation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, p. 1592-1595, 2000. (INPE-13758-PRE/8947).
- [47] KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantation and subsequent plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, n. 1-2, p. 204-208, Aug. 2004.
- [48] SANTOS, M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol**. 2013. 134 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/10.16.18.29-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia

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

[49] HOSHIDA, L et al. Deposição de filmes de carbono tipo diamante sobre aço inoxidável 304 por meio das técnicas de rf-magnetron sputtering e implantação iônica por imersão em plasma e deposição. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas, PE: CBECIMAT, 2008.

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

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

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

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

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

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

- [56] FERREIRA, N.G. et al. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, August 2002.
- [57] ARGOITIA, A. et al. Heteroepitaxy of diamond on c-BN: Growth mechanisms and defect characterization. **Materials Research Society**, v. 9, p. 1849- 1865, July 1994.
- [58] MIGLIORINI, F. L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011, 12 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado do Curso de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Estado de São Paulo, 2011.
- [59] SUN, J. et al. Boron doped diamond electrodes based on porous Ti substrates. **Materials Letters**, v. 83, p 112-114, (2012).
- [60] WEI, J.J.; LI, C.M.; GAO, X.H.; HEI, L.F.; LVUN, F.X. The influence of boron doping level on quality and stability of diamond film on Ti substrate, **Applied Surface Science** v. 258, p. 6909 – 69013, 2012.
- [61] COUTO, A. B. **Consolidação de nanopartículas de cobre em fibras de carbono e diamante para aplicação como sensor de íons nitrato em águas residuais**. São José dos Campos: INPE, Março 2010.
- [62] YUNG, E.K.; ROMANKIW, L.T.; ALKIRE, R.C. Plating of copper into through-holes and vias. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, p. 206, 1989.
- [63] Shacham-Diamand, Y. et al., 30 years of Electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. **Microelectronic Engineering**, v. 132, p. 35-45, 2015.
- [64] Mandich, N.V.; Krulik, G.A. The evolution of a process: 50 years of electroless nickel. **Met. Finish**, v. 90, p. 25–27, 1992.

- [65] MALLORY, G.O. ; HADJU, J.B. **Electroless Plating Fundamentals and Applications**. Orlando, Florida: American Electroplaters and Surface finishers Society, International Headquarters, 1990.
- [66] Djokic', S.S. Electroless deposition of metals and alloys. In: CONWAY, B.E.; White, R.J.; O'M Bockris (Eds.). **Modern aspects of electrochemistry**, v.35, Nova lorque; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. p. 51–120.
- [67] Dubin, V.M. et al. Electroplating process for Cu chip metallization & Chap. 3 Electroless barrier and seed layers for on-chip metallization. In: DATTA, M.; OSAKA, T.; SCHULTZE, J.W. (Eds.). **New trends in electrochemical technology, microelectronic packaging**. Nova lorque: CRC Press, 2004, Chap. 2 p. 3-31.
- [68] CHEN, P.Y. et al., Functional electroless gold ohmic contacts in light emitting diodes, **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 063511-1, 2011.
- [69] PETUKHOV, D.I. et al., Nickel and copper conductive patterns fabricated by reactive inkjet printing combined with electroless plating, **Materials Letters**, v.132, p.302-306, 2014.
- [70] LYU, X. et al. A novel electroless method to prepare a platinum electrocatalyst on diamond for fuel cell applications, **Journal of Power Sources**, v. 242, p. 631-637, 2013.
- [71] FARAJI, S. et al. An investigation on electroless Cu-P composite coatings with micro and nano-SiC particles. **Materials and Design**, v. 54, p. 570-575.
- [72] PARK, B., et al., Removal NO over Copper Supported on Activated Carbon Prepared by Electroless Plating, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p.142-145, 1999.
- [73] CÓRDOBA, J.M.; ODÉN, M. Growth and characterization of electroless deposited Cu films on carbon nanofibers. **Surface & Coatings Technology** p. 3459-3464, 2009.

- [74] NIAZY, A.R. et al. Parameters optimization of electroless deposition of Cu on Cr-coated diamond, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 24, p.136-145, 2014.
- [75] ZHAO, J. et. al. Electroless deposition of copper and fabrication of copper micropatterns on CVD diamond film surfaces. **Applied Surface Science** v. 254 p. 3282-3287, 2008.
- [76]STONE, F.E. Electroless plating: Fundamentals and applications. **AESF**, p. 331-375, 1990.
- [77] YUNG, E.K. et al. Plating of copper into through-holes and vias. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, p. 206, 1989
- [78] BARRENA, M.I. et al. Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process. **Mater. Lett.**, v. 62 , n. 3, 494, 2007
- [79] XU, C.L. et al. Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method. **Mater. Res. Bull.**, v. 39, p. 1499-1505, 2004.
- [80] ERIN, P. et al. Ar/O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O plasma surface modification of SnO<sub>2</sub> nanomaterials to increase surface oxidation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p. 379-388, 2015.
- [81] OH, B. et al. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), **Journal of Hazardous Materials**, v. 279 (2014), p. 105-110.
- [82] ENTHALER, S. et al. Exploring the coordination chemistry of 2-picolinic acid to zinc and application of the complexes in catalytic oxidation chemistry, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 46, p. 320-323, 2014.
- [83] NOURI-NIGJEH, E. et al. Electrochemical oxidation of quaternary ammonium electrolytes: unexpected side reactions in organic electrochemistry, **Electrochemistry Communications**, v. 21, p. 54-57, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



- [94] PAIDAR, M. et al. Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 29, p. 611, 1999.
- [95] TCHOBANOGLOUS, G.; BUSRTON, F. L. **Biological unit processes, waste water engineering, treatment disposal, and reuse**. 3 ed. Singapore, 1991. p. 359.
- [96] THOMAS, J. M.; THOMAS, J.W. Principles and practice of heterogeneous catalysis. **Wheinstein**, p. 328, 1997.
- [97] SCHOEMAN, J.J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, n.155, p. 15-26, 2003.
- [98] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio. Elsevier. **Water Research**, v. 44, p.918-926 (2010).
- [99] HAQUE, I.U.; TARIQ, M. Electrochemical reduction of nitrate: a review. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 32, n 3, 2010.
- [100] LACASA, E. et al. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213214, p. 478-484, 2012.
- [101] AOUIA, N. et al. Insight into electroreduction of nitrate ions on a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochemical Acta**, v. 55, p. 73417345, 2010.
- [102] LI, M. et al. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. **Bioresource Technology**, v. 101, p.6553-6557, 2010.
- [103] 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.

[104] REYTER, D. et al. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes - influence of the anode/cathode surface area ratio. **Water Research**, n. 44, p. 1918-1926, 2010.

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

[106] GEORGEAUD, V. et al. Electrochemical treatments wastewater polluted by nitrate: selective reduction to N<sub>2</sub> on boron-doped diamond cathode. **Water Science & Technology**, v. 632, p. 206-212, 2011.

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

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

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

[110] SZPYRKOWICZ, L. et al. Removal of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from water by electrochemical reduction in different reactor configurations. **Elsevier. Environmental** v.66 p. 40-50, 2006.

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

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

registro: PI0002363-9, data de depósito: 19/06/2000, título: "PROCESSOS ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS CONTENDO CIANETOS LIVRES E/OU COMPLEXADOS COM METAIS PESADOS" . Instituição(ões) financiadora(s): UNICAMP.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- [122]ZHANG, R.J. et al. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v.5, p. 1288-1294, 1996.
- [123] MAY, P. W. et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 105-117, 2008.
- [124] PANIZZA, M. et al. Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: prediction of specific energy consumption and required electrode area, **Electrochem. Soc.** v. 148 p. D60-D64, 2001.
- [125] LACASA, E. et al. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes, **Chemical Engineering Journal** , v.184 p. 66-71, 2012.
- [126] RIBEIRO, M. C. E.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Nitrate Removal by Electrolysis Using Cu/BDD Electrode Cathode. **ECS Transactions**, v. 58, n. 19, p. 21-26, 2014.
- [127]HASNAT, M.A. et al. Different reaction routes in electrocatalytic nitrate/nitrite reduction using an H<sup>+</sup>- conducting solid polymer electrolyte, **Catalysis Communications** , v.10,p.1132-1135, 2009.
- [128] HASNAT, M.A. et al. Influence of Rh on electrocatalytic reduction of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> over Pt and Pd films, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 317, p. 61-67, 2010.
- [129] 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.