



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

ANA CAROLINA DOS SANTOS IBERNOM

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE
ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO NA DETECÇÃO
DE METAIS

Manaus-AM

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

ANA CAROLINA DOS SANTOS IBERNOM

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE
ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO NA DETECÇÃO
DE METAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas – UFAM, como um dos requisitos para obtenção do título de “Mestre” no Programa de Pós-Graduação em Química. Área de concentração: Métodos Analíticos e Estudos Ambientais.

Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga

ORIENTADORA

Manaus-AM

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

I12e Ibernorn, Ana Carolina dos Santos
Estudo da Influência da Estrutura e Morfologia de Eletrodos de Diamante Dopados com Boro na Detecção de Metais / Ana Carolina dos Santos Ibernorn. 2017
111 f.: il.; 31 cm.

Orientadora: Dr.^a Neila de Almeida Braga
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Estrutura. 2. morfologia. 3. eletrodo. 4. detecção. 5. metais. I. Braga, Dr.^a Neila de Almeida II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E
MORFOLOGIA DE ELETRODOS DE DIAMANTE
DOPADOS COM BORO NA DETECÇÃO DE METAIS”**

Ana Carolina dos Santos Ibernorn

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 07 de dezembro de 2017.

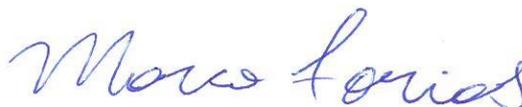
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga

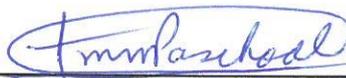
Universidade Federal do Amazonas

Orientadora



Prof. Dr. Marcos Antônio dos Santos Farias

Membro UFAM



Prof.^a Dr.^a Fabiana Maria Monteiro Paschoal

Membro UFAM/ICET

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 07 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, criador da vida, que me possibilitou a oportunidade de entrar no mestrado, guiando meus passos e dirigindo a minha vida, me dando forças para superar os problemas e os momentos mais difíceis.

Aos meus pais Sr. Horeb Ibernorn e Sra. Anágila Maria dos Santos Ibernorn, que são minhas maiores fontes de inspiração e admiração, por me apoiarem sempre em todas as minhas ações, por terem me ensinado a ter responsabilidade e determinação para alcançar meus objetivos.

Ao meu irmão Felipe dos Santos Ibernorn por demonstrar seu apoio e carinho nos momentos mais difíceis.

Aos meus parentes em geral que contribuíram com a conclusão deste trabalho ao se disponibilizarem para ajudar de alguma forma durante a minha formação, sendo sempre muito gentis.

A minha orientadora, Dr^a. Neila de Almeida Braga, que foi um presente de Deus em minha vida por ter acreditado em meu trabalho, pela confiança depositada, pela compreensão e pela amizade em todas as etapas de realização deste trabalho.

Aos professores, Dr. Eduardo Adriano Cotta e Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho, por se disponibilizarem a ajudar na caracterização morfológica dos eletrodos.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), pelos conhecimentos lecionados da melhor maneira possível, contribuindo desta forma para a minha aprendizagem.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI), por toda colaboração e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Robson e Marcus, pela paciência ao me ensinarem tudo sobre as técnicas voltamétricas, sempre disponibilizando seu tempo para me ajudar.

As Agências de Fomento FAPEAM, CNPQ e CAPES, pelo investimento e incentivo na pesquisa.

RESUMO

A contaminação por metais potencialmente tóxicos em corpos aquáticos e etanol combustível tem provocado alterações prejudiciais significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos dos corpos receptores, e, conseqüentemente, do meio ambiente. A detecção destes metais é geralmente realizada por meio de técnicas espectroscópicas que requerem a utilização de equipamentos onerosos para a indústria. Atualmente, buscando uma alternativa mais viável quanto ao custo e que possua uma seletividade adequada, sensibilidade e reprodutibilidade na detecção destes contaminantes é necessário que sejam impostas metodologias confiáveis na determinação desses íons metálicos. Este trabalho teve como objetivo analisar as voltametrias de redissolução como técnicas importantes na análise de metais-traço levando em conta a estrutura dos eletrodos utilizados. Não há na literatura trabalhos que realizem uma correlação acerca das diferentes formas de microestruturas e morfologias dos eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB) na detecção de íons Cu^{2+} e Fe^{2+} em meio aquoso e etanólico, empregando a Técnica de Voltametria de Redissolução Anódica acoplada à Voltametria de Onda Quadrada (VRA/VOQ). Foi selecionado como eletrólito suporte em meio aquoso o KCl 1M e para meio etanólico o H_2SO_4 0,04 M para o Cu e o HCl 0,04 M para o Fe. Para o estudo da estrutura e morfologia dos eletrodos foram utilizados os parâmetros otimizados de dois trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Pesquisas em Química Inorgânica (LPQI) com relação à determinação de Cu^{2+} e Fe^{2+} em meio aquoso (FERREIRA, 2013) e etanol combustível (PEREIRA, 2015). Neste trabalho foi abordado de forma mais aprofundada a influência da microestrutura e morfologia dos eletrodos DDB, destacando qual a importância destes para a detecção dos metais abordados e aplicação dos mesmos em amostras reais. A metodologia foi submetida a validação, onde foram validadas as figuras do mérito: seletividade, a linearidade, a precisão (ensaio interdia), a exatidão (percentual de recuperação) e os limites de detecção e quantificação. Os resultados indicaram que a amostra nanocristalina (DNDB) apresentou melhor resposta para as detecções tanto em meio aquoso, quanto em meio etanólico, apresentando os melhores limites de detecção e quantificação (LD variando de $2,44 \times 10^{-4}$ a $3,69 \times 10^{-4}$; LQ variando de $3,26 \times 10^{-4}$ a $3,84 \times 10^{-4}$) devido a sua morfologia e estrutura quando comparado aos demais eletrodos. Além do fato de apresentar uma maior janela de potencial e o voltamograma do processo de reversibilidade mais bem definido.

Palavras – chave: Estrutura, morfologia, DDB, detecção, metais, voltametria.

ABSTRACT

Contamination by potentially toxic metals in aquatic bodies and fuel ethanol has caused significant detrimental changes in the physical, chemical and biological behavior of the recipient bodies, and consequently of the environment. The detection of these metals is generally accomplished by means of spectroscopic techniques which require the use of expensive materials for the industry. Currently, searching for a more cost-effective alternative and having adequate selectivity, sensitivity and reproducibility in the detection of these contaminants, it is necessary that reliable methodologies in the determination of these metallic ions are imposed. This work had the objective of analyzing the redemulsion voltammeteries as important techniques in trace metal analysis taking into account the structure of the electrodes used. There are no papers in the literature that perform a correlation on the different forms of microstructures and morphologies of Boron Doped Diamond (DDB) electrodes in the determination of Cu^{2+} and Fe^{2+} ions in aqueous and ethanolic environments, using the Anodic Redissolution Voltammetry Technique coupled to Square Wave Voltametry (VRA/VOQ). It was selected as electrolyte support in aqueous medium the 1M KCl and for ethanolic medium 0.04M H_2SO_4 for Cu and 0.04M HCl for Fe. For the study of the structure and morphology of the electrodes were used the optimized parameters of two works developed in the Laboratory of Inorganic Chemistry Research (LPQI) in relation to the determination of copper and iron in aqueous media (FERREIRA, 2013) and fuel ethanol (PEREIRA, 2015). In this work, the influence of the microstructure and morphology of the DDB electrodes was discussed in more depth, highlighting the importance of these structures for the detection of the metals and their application in real samples. The methodology was submitted to validation, where the figures of the merit were validated: selectivity, linearity, precision (interdia test), accuracy (percentage of recovery) and limits of detection and quantification. The results indicated that the nanocrystalline sample (DNDB) presented the best response for detections in both aqueous and ethanolic environments, presenting the best limits of detection and quantification (LD ranging from $2,44 \times 10^{-4}$ to $3,69 \times 10^{-4}$; LQ ranging from $3,26 \times 10^{-4}$ to $3,84 \times 10^{-4}$) due to its morphology and structure when compared to the other electrodes. In addition to presenting a larger window of potential and the voltammogram of the process of reversibility better defined.

Key words: Structure, morphology, DDB, detection, metals, voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Curva da onda de potencial triangular vs o tempo.....	27
Figura 02: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol. L ⁻¹ e KCl 1 mol L ⁻¹ vs. Ag/AgCl.....	28
Figura 03: Voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase reversível (iii) e irreversível.....	29
Figura 04: Representação esquemática da Voltametria de Onda Quadrada (VOQ).....	31
Figura 05: Voltametria de redissolução anódica e catódica.....	33
Figura 06: Imagens Fotográficas do aparato utilizado nas análises eletroquímicas: (A) Microcomputador; (B) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302; (C) Célula eletroquímica com três eletrodos; (D) Contra eletrodo de Pt; (E) Eletrodo de trabalho DDB; (F) Eletrodo de referência Ag/AgCl.....	42
Figura 07: Fluxograma esquemático mostrando as etapas de montagem das soluções dentro da célula eletroquímica para o meio aquoso e etanólico.....	44
Figura 08: Fluxograma esquemático para o estudo das figuras de mérito do trabalho.....	45
Figura 09: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante.....	46
Figura 10: Imagem de satélite do Igarapé do Quarenta nas proximidades de bairros e indústrias do distrito industrial de Manaus.....	52
Figura 11: Imagem obtida por MEV da superfície dos filmes de diamante crescido sobre substrato de titânio com o nível de dopagem de 15.000 ppm, sob diferentes condições experimentais: (a) DMDB (198 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano); (b) DNDB (120 sccm de argônio, 28 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano); (c) DRDB (160 sccm de argônio, 38 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano).....	56
Figura 12: Imagens de MFA das amostras por variações na mistura gasosa.....	59
Figura 13: Espectros Raman dos filmes em função da diferença nas misturas gasosas.....	61
Figura 14: Exemplo de uma deconvolução de um trecho do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme de 15000 ppm e 18 h de tempo de crescimento, mostrando o centro da Lorentziana em 509,659 cm ⁻¹	63
Figura 15: Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela equação 9 por variações da concentração de argônio.....	64
Figura 16: Difrátogramas de raios X separados obtidos dos filmes DDB com nível de dopagem 15000 ppm, sendo: DMDB para os filmes de diamante microcristalino dopado com boro, DNDB para os filmes de diamante nanocristalino dopado com boro e DRDB para os filmes de diamante renucleado dopado com boro.....	66
Figura 17: Gráfico da relação das intensidades dos picos $I_{(111)}/I_{(220)}$ em função da quantidade de Ar.....	67
Figura 18: Gráfico do tamanho médio dos grãos estimado pela equação 10 para o plano cristalográfico (111) do diamante por diferentes quantidades de argônio na mistura gasosa....	69
Figura 19: Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em função da concentração de argônio.....	71
Figura 20: Voltamogramas do sistema redox em solução de ferrocianeto ($Fe(CN)_6^{-3/4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s para três tipos de eletrodos, sendo (a) DMDB, (b)DNDB e (c) DRDB.....	74

Figura 21: Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{p_c} - E_{p_a}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV/s) para diferentes concentrações de argônio nos filmes.....	75
Figura 22: Corrente de oxidação (I_{p_a}) por raiz quadrada da velocidade de varredura dos três eletrodos a partir da diferença na mistura gasosa.....	76
Figura 23: Curvas analíticas construídas a partir de solução estoque de cobre (Cu) e ferro (Fe) utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L para meio aquoso, variando os parâmetros eletroquímicos, sendo para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$	79
Figura 24: Curvas analíticas construídas a partir de solução estoque de cobre (Cu) e ferro (Fe) utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L em meio etanólico, variando os parâmetros eletroquímicos, sendo para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$	80
Figura 25: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DMDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).....	83
Figura 26: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DNDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).....	84
Figura 27: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DRDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).....	85
Figura 28: Gráficos da curva analítica e dispersão de resíduos estatísticos do Cu em meio aquoso com 5 níveis de concentração ($E_{dep} = -0,2 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$).....	87
Figura 29: Gráficos da curva analítica e dispersão de resíduos estatísticos do Cu em meio etanólico com 5 níveis de concentração ($E_{dep} = -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$).....	87
Figura 30: Gráfico dos percentuais de recuperação a nível de baixa (0,001 mg/L), média (0,004 mg/L) e alta (0,007 mg/L) concentração para os metais Cu e Fe em meio aquoso e etanólico..	91
Figura 31: Passos para a obtenção do Limite de Detecção e Quantificação em matriz.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Comparação de algumas propriedades do BDND e BDMD.....	24
Tabela 02: Preparo das soluções calibradoras para a construção da curva analítica.....	44
Tabela 03: Parâmetros da VRA/VOQ preestabelecidos para análise em água.....	51
Tabela 04: Parâmetros eletroanalíticos otimizados para os metais Cu e Fe para análise em etanol combustível.....	52
Tabela 05: Rugosidades em nanômetros obtidas pela MFA para as áreas de 20x20 micrômetros e 5x5 micrômetros para os filmes com diferentes misturas gasosas.....	60
Tabela 06: Teste F para o estudo da seletividade em meio aquoso para os três eletrodos.....	81
Tabela 07: Teste F para o estudo da seletividade em meio etanólico para os três eletrodos...	81
Tabela 08: Dados da linearidade obtidos pela regressão pelo método dos mínimos quadrados.....	86
Tabela 09: Coeficientes de variação das medias dos picos de VRA obtidos e o coeficiente de variação de Horwitz.....	89
Tabela 10: Concentrações calculadas a partir das curvas de controle de baixa, média e alta concentração e os percentuais de recuperação dos metais de interesse em meio aquoso e etanólico.....	90
Tabela 11: LD e LQ obtidos para os três eletrodos.....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CV – Carbono Vítreo
CVD - Chemical Vapor Deposition
DDB – Diamante Dopado com Boro
DMDB – Diamante Microcristalino Dopado com boro
DNDB - Diamante Nanocristalino Dopado com boro
DRDB - Diamante Renucleadoo Dopado com boro
DRX - Difractometria de Raios X
EGM – Eletrodo de Gota de Mercúrio
Epa – Potencial de Pico Anódico
Epc – Potencial de Pico Catódico
HPLC - Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
Ipa – Corrente de Pico Anódica
Ipc – Corrente de Pico Catódica
LPQI - Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica
LABEMAC - Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos
LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
MFA - Microscopia de Força Atômica
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
TOC - Carbono Orgânico Total
UFAM – Universidade Federal do Amazonas
VC – Voltametria Cíclica
VRA – Voltametria de Redissolução Anódica
VRC – Voltametria de Redissolução Cotódica
VRA/VOQ - Voltametria de Redissolução Anódica acoplada à Voltametria de Onda Quadrada
 ΔE_p – Variação de Potencial de Pico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Materiais Eletródicos.....	16
3.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB).....	18
3.3 Aplicações Eletroanalíticas dos Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB).....	21
3.4 Influência da Morfologia e Estrutura na resposta eletrônica de eletrodos DDB.....	22
3.5 Técnicas Voltamétricas.....	25
3.5.1 Voltametria Cíclica (VC).....	27
3.5.2 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ).....	30
3.5.3 Voltametria de Redissolução.....	32
3.6 Validação.....	34
3.6.1 Figuras de Mérito.....	34
3.6.1.1 Seletividade.....	34
3.6.1.2 Faixa de Trabalho e Faixa Linear de trabalho.....	35
3.6.1.3 Linearidade e Sensibilidade.....	36
3.6.1.4 Precisão.....	37
3.6.1.5 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	39
3.6.1.6 Exatidão.....	39
3.6.1.7 Robustez.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Equipamentos e Materiais.....	42
4.1.1 Equipamentos.....	42
4.1.1.1 Célula Eletroquímica.....	42
4.1.1.2 pHmetro.....	43
4.1.2 Limpeza dos Materiais.....	43
4.2 Reagentes e Soluções.....	43
4.2.1 Soluções Estoque dos Metais.....	43
4.2.2 Preparo das soluções para ensaio das figuras de mérito analítico.....	44
4.3 Eletrodos DDB.....	45
4.4 Técnicas utilizadas para as Caracterizações dos Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB).....	47
4.4.1 Análise Morfológica.....	47
4.4.2 Análise Estrutural.....	48
4.4.3 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB.....	50
4.4.3.1 Limpeza do Eletrodo.....	50
4.4.3.2 Janela de Potencial.....	50
4.4.3.3 Reversibilidade.....	51
4.4.4 Validação da Metodologia Eletroanalítica.....	51
4.4.5 Aplicação em amostras reais.....	52

4.4.6 Correlação entre a morfologia e estrutura dos eletrodos DDB e a validação.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais.....	54
5.1.1 Análise Morfológica.....	54
5.1.1.1 Análise Morfológica obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
5.1.1.2 Análise Morfológica obtida a partir da Microscopia de Força Atômica.....	58
5.1.2 Análise Estrutural.....	60
5.1.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores.....	61
5.1.2.2 Resultados das análises de Difração de Raios X (DRX) e aplicação da fórmula de Scherrer.....	65
5.2 Caracterização Eletroquímica.....	70
5.2.1 Janela de Potencial.....	70
5.2.2 Área Ativa e Reversibilidade dos Eletrodos DDB.....	72
5.3 Validação da Metodologia Eletroanalítica.....	77
5.3.1 Seletividade.....	78
5.3.2 Linearidade.....	82
5.3.3 Precisão.....	87
5.3.3.1 Repetitividade.....	88
5.3.4 Exatidão.....	89
5.3.4.1 Percentual de Recuperação.....	89
5.3.5 Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	92
5.4 Correlação das Caracterizações com a Validação.....	94
5. CONCLUSÃO.....	96
6. REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Esta dissertação é fruto de um importante trabalho de colaboração entre o grupo de pesquisa em Catálise Química e Materiais do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI), localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM) com o grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Esta colaboração foi essencial para o desenvolvimento do trabalho experimental, pois o grupo LABEMAC forneceu os eletrodos necessários à pesquisa. Os dois grupos são reconhecidos por desenvolver várias pesquisas na área de Química, principalmente em Eletroquímica com trabalhos relacionados às técnicas de Voltametrias utilizando eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) para detecção de metais.

Atualmente, a Química Analítica vem aperfeiçoando as técnicas e os métodos para a determinação de diversos analitos em quantidades muito pequenas em soluções aquosas e etanol. A análise de elementos traços é feita principalmente por técnicas tradicionais, como: a espectrometria de absorção atômica que envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier que é utilizada para estudo de espécies que absorvem luz transformando sua energia em vibrações moleculares, dentre outras (LIM e LEWIS, 2013; LOHUMI *et.al.*, 2015; ALESSIO *et al.*, 2017; GERMINARIO *et. al.*, 2017). Entretanto, apesar destas técnicas apresentarem uma alta sensibilidade para a detecção de analitos a nível traços, elas requerem na maioria das vezes uma instrumentação sofisticada, cuja aquisição e manutenção são dispendiosas para análises rotineiras. Com este propósito também são utilizadas técnicas eletroquímicas que surgem como alternativas eficazes, simples e de baixo custo (NDLOVU *et al.*, 2012; ALMEIDA *et. al.*, 2014; NIU *et. al.*, 2014; IZQUIERDO e KRANZ, 2016; BANSOD *et. al.*, 2017).

O aperfeiçoamento das técnicas eletroquímicas está intimamente relacionado à melhoria da sensibilidade analítica (característica da técnica utilizada) e também da seletividade (relacionada ao material do eletrodo de trabalho). Assim, o desenvolvimento de técnicas rápidas, confiáveis e sensíveis que possam ser utilizadas para detecção de compostos de interesse ambiental, biológico e industrial vem sendo objeto de estudo na química ambiental (ALMEIDA *et al.*, 2014; XIA *et. al.*, 2017; BANSOD *et. al.*, 2017).

As técnicas voltamétricas têm sido constantemente utilizadas para a determinação de íons metálicos principalmente para análises em amostras ambientais, essa intensa utilização se

deve a vantagens, como: baixos limites de detecção, alta sensibilidade, possibilidade de especiação química, análise multielementar, além dos custos relativamente baixos (DESHMUKH *et al.*, 2017).

Análises de redissolução eletroquímica têm sido reconhecidas como uma poderosa ferramenta para a determinação de traços de metais. Esta alta sensibilidade é atribuída à combinação de uma etapa efetiva de pré-concentração com um procedimento de medida, que garantem uma alta qualidade na leitura dos sinais analíticos dos metais. Tais características têm estimulado a adaptação da voltametria de redissolução para numerosas aplicações (DORNELLAS *et al.*, 2013; SKOOG, HOLLER e WEST, 2014; FANG *et al.*, 2015; CROMPTON, 2015; SHAHBAZI *et al.*, 2016). No entanto, não basta apenas ter uma técnica voltamétrica confiável, é necessário ter um eletrodo de trabalho confiável e sensível.

O mercúrio foi largamente utilizado como eletrodo de trabalho, na forma de filme ou de gota pendente, devido as suas excelentes propriedades analíticas, que promovem um ótimo desempenho em análises eletroquímicas. Entretanto, a alta toxicidade do mercúrio restringe o uso contínuo deste metal como material de eletrodo, além dos gastos com licenças ambientais que as empresas que utilizam o mercúrio necessitam pagar, isso intensifica as pesquisas na tentativa de apresentar um eletrodo sólido livre de mercúrio (CHESTER *et al.*, 2014; ZAIB *et al.*, 2014; MAHAJAN *et al.*, 2017). Portanto, sendo o mercúrio um material adequado para análises voltamétricas, porém um elemento de alta toxicidade, torna-se de extrema importância a busca de novos eletrodos que apresentem as qualidades do mercúrio, acrescidas de baixa toxicidade, facilidade de produção, e principalmente alta sensibilidade com relação aos analitos de interesse. Algumas alternativas e materiais de eletrodo têm sido investigados, incluindo várias formas de carbono (BEITOLLAHI, IVARI e MAHANI, 2016; FANG *et al.*, 2016; GHALKHANI, BEHESHTIAN e SALEHI, 2016), ouro (CASTRO, LUZ e CRESPILO, 2013; WANG *et al.*, 2016; GIACOMINO *et al.*, 2016) e bismuto (ROMIH *et al.*, 2016; KONG *et al.*, 2016; JOVANOVSKI *et al.*, 2017).

Recentemente um novo tipo de eletrodo, o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), tem sido introduzido como uma alternativa ao eletrodo de mercúrio. Embora as pesquisas estejam ainda em andamento, os dados relevantes existentes sugerem que possuem um importante número de propriedades eletroquímicas que os distinguem de outros eletrodos. Algumas dessas propriedades são: baixa e estável corrente de fundo; ampla janela de potencial em meios aquosos e não-aquosos; extraordinária estabilidade morfológica e estrutural a altas

temperaturas; boa resposta a alguns analitos aquosos e não-aquosos, sem qualquer pré-tratamento convencional (FERREIRA, 2013; HE *et al.*, 2015; KAVAN *et al.*, 2015; DINCER *et al.*, 2015).

Levando em consideração essas propriedades dos eletrodos DDB, os mesmos têm sido estudados e analisados nos últimos anos com o intuito de avaliar a capacidade deles na detecção de metais (HAIDAR *et al.*, 2013; ARANTES *et al.*, 2014; LI, BOND e SHANG, 2015; BRAGA *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2016; BELGHITI *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2017). Pode-se destacar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB, dependem fortemente de suas propriedades superficiais tais como tamanho de grão, orientação cristalográfica e conteúdo sp^2 nos contornos de grão do filme, que segundo a literatura, pode influenciar diretamente na sensibilidade da técnica, proporcionando uma piora ou melhora durante a detecção de diversos metais como Fe, Co, Pb e Ni (BALDAN *et al.*, 2013; BOGDANOWICZ *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2015; SARDINHA *et al.*, 2017; PECKOVÁ *et al.*, 2017).

Baseado nas vantagens da estrutura e morfologia dos eletrodos DDB e as suas excelentes propriedades, aliado ao fato de não haver na literatura trabalhos que correlacionem as propriedades superficiais do DDB com sua resposta eletroquímica na detecção de metais em meio aquoso e etanólico, este trabalho tem como finalidade o estudo da influência da estrutura e morfologia destes eletrodos na detecção dos metais Cu^{2+} e Fe^{2+} em soluções aquosas e etanol, tendo como base dois trabalhos já estudados para esta aplicação (FERREIRA, 2013; PEREIRA, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo acerca da influência da Estrutura e Morfologia de Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB) na determinação de íons Cu^{2+} e Fe^{2+} em soluções aquosas e etanol combustível, utilizando a Técnica da Voltametria de Redissolução Anódica acoplada com Voltametria de Onda Quadrada VRA/VOQ.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente os eletrodos DDB.
- Aplicar os eletrodos DDB na detecção de Cu^{2+} e Fe^{2+} em solução aquosa e etanol combustível, utilizando a técnica da Voltametria de Redissolução Anódica.
- Validar o método proposto conforme os critérios do DOQ – CGRE 008/2016.
- Aplicar os três eletrodos DDB na determinação eletroquímica das espécies de interesse (Cu^{2+} e Fe^{2+}) em amostras reais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Eletródicos

Existem diferentes tipos de eletrodos de trabalho, classificados de acordo com o material empregado na sua construção e dimensão. Dentre os mais utilizados em voltametria se encontra o eletrodo de gota de mercúrio (EGM) que são únicos devido à sua alta sensibilidade, reprodutibilidade, ampla janela catódica de potencial e muitos íons metálicos são reduzidos reversivelmente à amálgama na superfície de um eletrodo de mercúrio (GAJDAR *et. al.*, 2016).

Atualmente, os estudos acerca da detecção de analitos, sejam orgânicos ou inorgânicos, requerem limites de detecção cada vez menores. O EGM possui corrente residual (não-faradáica) limitando sua sensibilidade em muitos casos até 10^{-12} mol L⁻¹. Quando utilizado em análises de analitos, em baixas concentrações, a corrente residual associada ao EGM pode ser maior que a corrente de difusão, o que impossibilita a medição exata das correntes de difusão. Além disso, o eletrodo gota de mercúrio é considerado a maior ferramenta eletroanalítica devido às suas propriedades peculiares, tais como a sua alta sobretensão para a reação de evolução de hidrogênio (RIBEIRO *et al.*, 2014). Recentemente as características deste eletrodo estão sendo mais bem trabalhadas devido ao gotejamento controlado por dispositivos eletromecânicos, graças aos recursos instrumentais incorporados nos equipamentos. Isto permite ao usuário controlar o tempo de duração e o tamanho da gota, que são selecionados no painel do equipamento em uso, permitindo maior medição por meio deste eletrodo (GIANNAKOPOULOS *et al.*, 2013).

No entanto, o EGM pode apresentar mau funcionamento em razão do entupimento do capilar e pela desvantagem da inabilidade de operar em potenciais mais positivos que 0,00 V vs SCE (eletrodo de calomelano saturado - do inglês Saturated Calomel Electrode) (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). Como este procedimento também envolve a formação de um filme sobre a superfície do mercúrio, também é comum a perda de linearidade em concentrações relativamente altas (em torno de 10^{-6} mol L⁻¹) (GIANNAKOPOULOS *et al.*, 2013).

Além das características negativas citadas sobre o eletrodo de gota de mercúrio, estudos recentes mostram que por mais que este eletrodo possua uma boa medição para metais pesados, o mesmo vem sendo substituído por outros tipos de eletrodos de trabalho usados em voltametria, por causa dos temores de toxicidade do mercúrio do EGM, sendo a sua utilização regulada ou mesmo proibida (FISCHER *et. al.*, 2016). Ainda segundo Ribeiro et al (2014), ao longo da última década, a pressão ambiental para restringir o seu uso na prática de laboratório

analítico, devido à toxicidade de mercúrio líquido, tem aumentado por meio do alto custo de licenças ambientais que as empresas precisam pagar para usar o EGM. Em resposta, alguns países Europeus proibiram seu uso, através da regulamentação legislativa (DANHEL *et al.*, 2013). Assim, o desafio atual na ciência eletroanalítica é o desenvolvimento de materiais de eletrodos sólidos ambientalmente amigáveis para substituir a EGM.

Os novos eletrodos de trabalho usados em voltametria, tais como os eletrodos sólidos e os eletrodos quimicamente modificados, eletrodos de carbono vítreo, tem como objetivo ser uma nova alternativa de detecção. Embora muitos destes novos eletrodos ainda estejam sendo pesquisados e analisados, os mesmos vêm ganhando destaque por apresentarem um considerável potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica. Sardinha (2017) e colaboradores destacam em seu trabalho que dependendo do tipo de eletrodo, os mesmos podem ser utilizados pelo menos 20 vezes consecutivamente sem descrever qualquer procedimento para a limpeza entre sucessivas medições, como os eletrodos de carbono.

A Engenharia de Materiais vem desenvolvendo estudos para a elaboração de eletrodos híbridos, mais versáteis, mais estáveis, de fácil manipulação e emprego (PACHECO *et al.*, 2013). Com isso, podemos destacar os eletrodos à base de carbono (MASHADIZADEH *et al.*, 2016; VELMURUGAN *et al.*, 2016), como os eletrodos de carbono vítreo (CV), onde estes apresentam grandes vantagens como ampla janela de potencial e baixas correntes de fundo, quando comparados aos eletrodos de metais nobres, como ouro (YANG *et al.*, 2016) e platina (WUDARSKA *et al.*, 2015). A principal desvantagem dos eletrodos metálicos é que apresentam elevadas taxas de transferência de elétrons frente aos eletrodos de carbono, além de possibilitarem a formação de óxidos de ouro e platina na região de potenciais, comprometendo a detecção de espécies que oxidam concomitante à formação desses óxidos (CHENG *et al.*, 2017).

Os eletrodos de trabalho, inicialmente representados pelo mercúrio na polarografia, evoluíram substancialmente, passando por eletrodos metálicos puros (HASHIMOTO *et al.*, 2016; DANNER *et al.*, 2016; KOO *et al.*, 2017) e ligas (HALPERN E MARTIN, 2013; INOUE *et al.*, 2015; YI, YANG e ZHAO, 2016), materiais compósitos (WEI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; MENG *et al.*, 2016) e pastas (PACHECO *et al.*, 2013; GRIMNES e MARTINSEN, 2015). Atualmente, a literatura reporta como boa alternativa os eletrodos de diamante, já que são excelentes candidatos a materiais eletródicos por exibirem uma grande janela de potencial de trabalho, alta resistência à corrosão e estabilidade mecânica, resistência

a incrustações, a falta de uma película de óxido superficial, e controlável terminação de superfície quando comparados com outros materiais frequentemente utilizados, como o carbono vítreo, grafite e platina (FIERRO, COMNINELLIS e EINAGA, 2013; EINAGA, 2014; WATANABE *et al.*, 2015; GUMPU *et al.*, 2015; SARDINHA *et al.*, 2017)

Entretanto, essa capacidade do eletrodo de diamante se deve a uma dopagem do mesmo com algum material condutor, já que o diamante puro possui características isolantes (KAVAN *et al.*, 2015). A dopagem destes eletrodos de diamante, principalmente com boro, constitui o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), que têm ganhado força nas últimas duas décadas por apresentarem um número importante de propriedades eletroquímicas distinguíveis das de outros eletrodos comumente usados, como baixa corrente de fundo, extensa janela de potencial, estabilidade eletroquímica, dentre outros (SUGITANI *et al.*, 2013; FIERRO, COMNINELLIS e EINAGA, 2013; KUZMANOVIC *et al.*, 2015).

3.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)

O diamante é um material que possui excelentes propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas. No entanto, para fazer uso das propriedades do diamante, é necessário dotá-lo com características semicondutoras, já que o mesmo em seu estado natural é um dos melhores isolantes presentes na natureza, podendo ter sua condutividade melhorada pela adição de dopantes na rede cristalina deste material, como: o eletrodo DDB dopado com boro que foi utilizado em trabalhos para verificar o perfil de difusão de espécies eletroativas (SUGITANI *et al.*, 2013), para a detecção de dopamina e ácido ascórbico em água variando a espessura do filme (QI *et al.*, 2016) e para a degradação eletroquímica do anti-hipertensivo losartana em meio aquoso por eletrooxidação (SALAZAR *et al.*, 2016); o eletrodo DDB dopado com nitrogênio que foi utilizado para verificar o seu desempenho para redução eletroquímica de nitrobenzeno (ZHANG *et al.*, 2013), para verificar as propriedades termoelétricas deste eletrodo comparando a proporção diamante e grafite presente em sua amostra (HAASE *et al.*, 2015), para fazer um estudo acerca do desempenho na detecção simultânea de Cd (II) e Pb (II) por voltametria de onda quadrada (LI *et al.*, 2016); o eletrodo DDB dopado com oxigênio que foi utilizado no estudo da estrutura eletrônica do mesmo (ULLAH *et al.*, 2015), para o estudo da estrutura e propriedades mecânicas de filmes finos de carbono com dopagem com oxigênio (SAFAIE *et al.*, 2016), para o estudo das propriedades ópticas destes eletrodos (SAFAIE, ESHAGHI e BAKHSHI, 2016); e, o eletrodo DDB dopado com enxofre que foi utilizado para

o estudo do efeito da temperatura de crescimento em sua estrutura (HONGLERTKONGSAKUL *et al.*, 2013) e para estudo do tratamento de água (PERAZZOLO *et al.*, 2016).

Essa classe de materiais vem sendo intensamente estudada pelo grupo LABEMAC (Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos) desde 1991, pois devido apresentar propriedades específicas possibilita sua exploração e seu uso em diversas aplicações, como na oxidação de compostos orgânicos e detecção de metais. Com isso, a resposta eletroquímica do eletrodo DDB depende do nível de dopagem dos filmes, o qual pode originar filmes com propriedades eletrônicas que vão desde isolantes em baixas dopagens, para semicondutor ou até mesmo comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem (AZEVEDO *et al.*, 2013; FIERRO, COMNINELLIS e EINAGA, 2013; BOGDANOWICZ *et al.*, 2013).

Com isso, para aplicação dos filmes diamante é necessário considerar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos de diamante, em geral, depende do nível de dopagem (AZEVEDO *et al.*, 2013). O diamante em seu estado natural é considerado um semicondutor de banda larga ($E_g = 5,5$ eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como, alta temperatura, voltagem e radiação (MEDEIROS *et al.*, 2013).

A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de realizar e com uma eficiência maior que a dopagem tipo-n, devido ao pequeno tamanho do átomo de boro (dopagem tipo-p), ele pode ser incorporado na rede cristalina do diamante tanto por substituição, como nos interstícios. Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após ou durante o processo de crescimento dos filmes de diamante. Em termos de homogeneidade de dopagem, os melhores resultados, correspondentes a qualidade do cristal e a redução da resistividade dos filmes, têm sido observados para filmes de diamante, cuja dopagem tem sido realizada durante o processo de crescimento, não sendo observada a mesma qualidade em filmes dopados após o crescimento (BOGDANOWICZ *et al.*, 2013).

Além do efeito da dopagem para o eletrodo de DDB, o mesmo tem sido estudado devido a sua baixa corrente de fundo e estabilidade eletroquímica comparada com outros eletrodos anteriormente citados (HIPPAUF *et al.*, 2014). A baixa corrente de fundo proveniente da

crystalinidade e da superfície plana do eletrodo de DDB, permite que o mesmo ofereça uma alta relação sinal/ruído quando utilizado como sensor eletroquímico em aplicações de eletroanálises. Outra importante vantagem do eletrodo de DDB é o fato de o mesmo possuir uma extensa janela de potencial de trabalho (até 3V), o que lhe permite fazer a identificação de reações redox em determinados potenciais que estariam fora do intervalo de trabalho de outros eletrodos convencionais (MARTON *et al.*, 2014). Além disso, apresentam baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido, possibilitando uma melhor detecção de metais pelo eletrodo DDB (FRANÇA *et al.*, 2013).

A condutividade superficial do eletrodo DDB é influenciada por polarizações anódicas e/ou catódicas, mostrando-se sensível à presença de compostos inorgânicos e orgânicos em diferentes matrizes com concentrações em nível de traços. Se por um lado o eletrodo é constituído por terminações superficiais de hidrogênio (geradas por polarizações catódicas) apresenta caráter hidrofóbico, afinidade eletrônica negativa e alta condutividade, por outro, as terminações superficiais em oxigênio (geradas por polarizações anódicas) possuem natureza hidrofílica, apresenta afinidade eletrônica positiva e tem baixa condutividade (PECKOVÁ *et al.*, 2017).

A literatura aborda alguns trabalhos realizados com a finalidade de verificar a sensibilidade, precisão e poder de resolução do eletrodo DDB, evidenciando a potencialidade do diamante como sensor eletroquímico. A utilização deste eletrodo possibilitou a detecção de diversos tipos de substâncias, tais como: Detecção do íon Ni^{2+} em meio ácido (NEODO *et al.*, 2013); Determinação de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em amostras de mel (HONÓRIO *et al.*, 2014); Determinação de chumbo em amostras de água (ARANTES *et al.*, 2014); Detecção de dopamina e ácido ascórbico em amostras reais (QI *et al.*, 2016); Detecção de íons cúpricos para monitoramento da corrosão marinha (NIE *et al.*, 2016); Determinação eletroquímica de pterostilbene em meio surfactante catiônico (YIĞIT *et al.*, 2016); Detecção de ácido úrico em amostras reais (YU *et al.*, 2016)

Ainda sobre este eletrodo DDB, podemos destacar os estudos realizados pelo grupo Catálise Química e Materiais, desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI) situado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM), cujo grupo se destaca no estudo da Eletroquímica/ Bioeletroênica, onde está associada ao desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para a especiação das espécies metálicas presentes nas bacias hidrográficas do município de Manaus, envolvendo também o estudo, caracterização

morfológica, estrutural e eletroquímica dos eletrodos de diamante dopados (DDB) utilizados no desenvolvimento das referidas metodologias, assim como validação das técnicas eletroanalíticas. O foco de um dos trabalhos deste grupo consistiu em analisar e avaliar estes eletrodos por meio da detecção de cobre, ferro e zinco em águas de igarapé (FERREIRA-Dissertação, 2013); Determinação de sódio, ferro, zinco e cobre em etanol combustível por voltametria de redissolução anódica (PEREIRA-Dissertação, 2015); Estudo da técnica de voltametria adsortiva de redissolução anódica, empregando o eletrodo DDB para detecção de metais (FERREIRA-Dissertação, 2016).

3.3 Aplicações Eletroanalíticas dos Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB)

As características dos eletrodos DDB se devem ao aprimoramento do método de dopagem dos filmes de diamante, abrindo com este material uma ampla faixa de aplicações eletroquímicas com estes filmes, já que os mesmos possuem propriedades excelentes a serem trabalhadas, como podemos citar a intensa aplicação para degradação e oxidação de compostos orgânicos (LEVENT, 2013; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2013; MIGLIORINI *et. al.*, 2015; MIGLIORINI *et. al.*, 2016; BARRIOS *et al.*, 2016).

Para trabalhos de detecção de metais, o eletrodo DDB é utilizado principalmente por técnica de voltametria, onde se destaca neste campo de pesquisa a voltametria de redissolução anódica (VRA) (FERREIRA, 2013; BRAGA *et al.*, 2015; PEREIRA, 2015; FERREIRA *et al.*, 2016).

Injang *et al.* (2013), elaboraram um método para determinação simultânea de Pb (II), Cd (II) e Zn (II) em ervas por voltametria de redissolução anódica com onda quadrada, utilizando eletrodos de nanotubos de carbono. Foram encontrados limites de detecção 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb (II) , 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd (II) e 11 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Zn (II).

Arantes *et al.* (2014), realizaram um estudo sobre a detecção de metais pesados, utilizando eletrodos DDB, pela técnica de VRA. Foi analisada a influência das características morfológicas e o nível de dopagem em filmes nanocristalinos e microcristalinos dopados com boro, onde a resposta cinética foi associada ao nível de dopagem do eletrodo e sua morfologia, destacando que uma redução no tamanho do grão pode aumentar a área eletroativa, promovendo, assim, maior sensibilidade e seletividade na detecção. A análise visou a detecção de chumbo, realizada em tampão de acetato de amônio a pH 4,5, variando-se a concentração de

chumbo, na gama de 1 a 10 mg L⁻¹. Nesta análise, o melhor limite de detecção e reprodutibilidade encontrado foram para os filmes de diamante nanocristalinos, dopados com 2000 mg L⁻¹.

Braga et. al. (2015), avaliaram o eletrodo DDB como um material promissor para aplicação na área ambiental, principalmente para detecção de metais pesados como cobre, ferro e zinco. O eletrodo DDB foi caracterizado morfológica e estruturalmente por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Espectroscopia de Espalhamento Raman. As condições experimentais utilizadas neste trabalho levaram à produção de filmes de diamante policristalino dopados e caracterizados por boa aderência, com predominância de carbono sp³. Estes filmes DDB foram também caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica, apresentando uma janela de potencial de aproximadamente 3 V.

Fierro et al. (2013), avaliaram a alta sensibilidade do eletrodo DDB na detecção de Cr⁶⁺. O estudo foi baseado na redução eletroquímica do Cr⁶⁺ para Cr³⁺, tendo uma curva de calibração de R=99, porém não foi levado em consideração à influência da morfologia e estrutura dos eletrodos. O limite de detecção ficou em torno de 3ppb e a reprodutibilidade mostrou um excelente trabalho.

Entretanto, não foram encontrados na literatura trabalhos para determinação de metais com a utilização de diferentes condições da forma do eletrodo DDB, fazendo a comparação entre os mesmos para saber qual eletrodo pode verificar a influência da morfologia e estrutura para tais detecções de metais com o uso da Voltametria de Redissolução Anódica (VRA). Assim, considerando as diversas aplicações desse eletrodo, principalmente no que diz respeito à detecção de metais via métodos de redissolução, este trabalho realizou um estudo de comparação de eletrodos DDB com o intuito de verificar a influência da estrutura e morfologia dos mesmos na detecção de metais em solução aquosa e etanol, utilizando a voltametria de redissolução anódica como análise eletroquímica, visto que esta se caracteriza como uma técnica bastante sensível e promissora para este tipo de análise.

3.4 Influência da Morfologia e Estrutura na resposta eletrônica de eletrodos DDB

Atualmente, a literatura reporta sobre trabalhos relacionados à capacidade dos eletrodos de DDB, destacando sua importância na oxidação de orgânicos e detecção de metais, como citado no tópico anterior. No entanto, pouco se tem dito e relacionado com a morfologia e a

estrutura dos eletrodos DDB. O comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB dependem fortemente de suas propriedades superficiais tais como tamanho de grão, orientação cristalográfica e conteúdo sp^2 em contorno de grão filme (BALDAN *et al.*, 2013).

As propriedades superficiais que influenciam no tamanho dos grãos de diamante do eletrodo de DDB é um tema de grande interesse na comunidade científica. São esperadas propriedades destes sistemas para reter características singulares em matéria de filmes de diamante policristalino, principalmente quando se refere às diferenças entre um eletrodo microcristalino e nanocristalino (AZEVEDO *et al.*, 2013).

A primeira referência relativa a estes materiais como "nanocristalinos" foi apresentado no Workshop sobre Filmes de Diamante Finos em 1990 (ONG *et al.*, 1990). Em 1994, Gruen e colaboradores relataram que o crescimento de filmes "de grão fino" ou diamante nanocristalino dopado com boro (Boron Doped Nanocrystalline Diamond - DNDB) foi obtido por Chemical Vapor Deposition (CVD) sob condições de carbono com alta concentração de argônio e baixa concentração de hidrogênio (GRUEN *et al.*, 1994). E, em 1999, este novo material foi revisto sob o rótulo de "Filmes Diamantes nanocristalinos" (GRUEN, 1999).

Segundo a literatura, os eletrodos de diamante nanocristalino promovem uma melhoria da sensibilidade analítica e seletividade dos filmes em comparação com os eletrodos de diamante microcristalino, isto é devido à área eletroativa que sofre redução do tamanho do grão de diamante do micro para o nano (AZEVEDO *et al.*, 2013). Considerando as características eletroquímicas de sensores baseado em DNDB, vários estudos têm relatado resultados promissores para estes eletrodos como resposta rápida, baixo limite de detecção, alta estabilidade, e excelente precisão de resposta (WANG, 2013; ZHOU *et al.*, 2013; AZEVEDO *et al.*, 2013). Além disso, filmes nanocristalinos proporcionam uma melhor atividade catalítica, diminuindo o sobrepotencial de certas reações de oxidação-redução (ARANTES *et al.*, 2014).

Quando o tamanho da estrutura é diminuído, a razão superfície/volume aumenta consideravelmente e os fenômenos de superfície predominam sobre a química e física do material (AZEVEDO *et al.*, 2013). Assim, existem algumas propriedades específicas para os filmes de DNDB que os diferenciam do microcristalino. Na Tabela 01 são apresentadas algumas das diferenças entre DNDB e do diamante dopado com boro microcristalino (Boron Doped Microcrystalline Diamond - DMDB).

Tabela 01: Comparação de algumas propriedades do DNDB e DMDB (adaptado de AZEVEDO *et. al.*, 2013).

PROPRIEDADES	DNDB	DMDB
Extensão da janela de potencial	2,5 a 3,0 V	3,0 a 3,5 V
Condutividade	Dopado e não dopado	Dopado
Rugosidade	Baixa	Alta
Área de superfície eficaz	Alta	Baixa

Conforme mostrado pela Tabela 01, existem características importantes de materiais cristalinos que precisam ser bem compreendidas, a fim de melhorar a sua eficiência de aplicação em uma ampla gama de áreas como mecânica, biomedicina e eletroquímica. Alguns estudos encontrados na literatura têm demonstrado a importância de eletrodos nanocristalinos de diamante dopado com boro.

Pecková et al. (2017), estudaram a relação entre a morfologia do filme, a condutividade e o nível de dopagem com boro. Eles sugeriram que a produção de elétrodos com rugosidade e condutividade controladas podem ser considerados excelentes para aplicações eletroquímicas.

Migliorini et. al. (2014), apresentam a produção e a caracterização de filmes de diamante dopado com boro (DDB) depositados em titânio (Ti) (BDD / Ti) com diferentes teores de sp^2 . A eletrooxidação do corante Reactive Orange 16 (RO16) é estudada sistematicamente considerando a influência das ligações sp^2 . Os resultados para as degradações eletroquímicas dos corantes foram investigados por técnicas espectroscópicas de análise UV / VIS, Carbono Orgânico Total (TOC) e Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC). O eletrodo DDB com a menor porcentagem de CH_4 apresentou a melhor eficiência para a redução da aromaticidade, redução da cor da solução e na análise do TOC. Este desempenho foi associado à sua melhor pureza de diamante. Este estudo também demonstrou que existe um compromisso entre a condutividade dos filmes e o aumento do tipo sp^2 das ligações na estrutura do filme.

Souza et. al. (2013), estudaram a transição do diamante dopado com boro ultra-nanocristalino para filmes de diamante nanocristalino, demonstrando que a estrutura do eletrodo depende da adição de boro dopante para o crescimento da mistura de gás. A morfologia, rugosidade e estrutura destes filmes têm propriedades marcadamente diferentes, que foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando a transição do crescimento ultra-nanocristalino (processo de renucleação) para uma estrutura em coluna de películas nanocristalinas. Os valores de densidade, avaliados por espectros de Raman e por análise de plotagem de Mott-Schottky, variaram de 1020 a 1021 $B\text{ cm}^{-3}$ à medida que o nível

de dopagem aumentava. O tamanho de grão e a intensidade relativa dos picos (111)/(220) são obtidos a partir dos padrões de difração de raios X (XRD) dos filmes. O tamanho médio de grão dos diamantes aumentou de 10 para 35 nm para filmes com 2 000 e 30 000 ppm B/C, respectivamente, na solução de borbulhador de metanol. A orientação preferencial também mudou, de (220) para (111), à medida que aumentava o nível de dopagem do boro.

Os eletrodos nanocristalinos possuem uma morfologia com grãos que tendem a formar aglomerados. Estes aglomerados têm aproximadamente 1,5 μm de diâmetro, com grãos menores de 30 nm. Filmes de DNDB com aglomerados cultivadas em um substrato de titânio, também foram relatados por Souza et al (2013). Eles observaram uma couve-flor ou formação de diamante em forma de bola, os chamados ballas diamante. Eles discutiram que ballas diamante é quase o diamante com microestrutura fortemente entrelaçada e que cresce na transição de diamante facetado ao grafite. Os eletrodos DNDB exibem uma linha mais larga devido a um tamanho de grão menor e uma fração mais elevada de ligações sp^2 em comparação com o microcristalino. É importante salientar que o tamanho cristalino é calculado a partir da linha de alargamento dos picos de raio x que podem ser fortemente afetados pela densidade cristalina, utilizando técnicas eletroanalíticas (INAM e BILGIN, 2013).

As técnicas eletroanalíticas são utilizadas para determinar diversos analitos em quantidades muito pequenas, que geralmente são determinados por técnicas espectroscópicas e cromatográficas. Com isso, a eletroanalítica vem por meio das técnicas voltamétricas dar uma nova alternativa de detecção para estes analitos, se destacando em medições eletrocinéticas e analíticas (OLIVEIRA *et. al.*, 2013; ARANTES *et. al.*, 2014).

3.5 Técnicas Voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (PACHECO *et al.*, 2013), nas quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície deste eletrodo de trabalho ou eletrodo indicador, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

As técnicas voltamétricas são classificadas como dinâmicas, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica que, por sua vez, é medida em função da aplicação

controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (PACHECO *et al.*, 2013).

Esta técnica eletroanalítica têm sido utilizada amplamente em diversas áreas de conhecimento como na medicina (GUGOASA *et al.*, 2015; HARUN *et al.*, 2015; ARAGÓ *et al.*, 2016), bioquímica (MANCERA, GARCÍA-LÓPEZ e HERNÁNDEZ-LÓPEZ, 2015; FERRAZ, 2016; MENG *et al.*, 2016), biologia molecular (SUWATCHARA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2015; BIANI e ZANELLO, 2016), química ambiental (SANDER, HOFSTETTER e GORSKI, 2015; DUERANINGA *et al.*, 2016; IZADYAR, AMOODY e ARACHCHIGE, 2016) e físico-química (EIBAND *et al.*, 2014; TARUSHI *et al.*, 2015; GULABOSKI *et al.*, 2016), já que a mesma possui uma certa seletividade e especificidade nas determinações, uma grande sensibilidade e baixos limites de detecção. Além disso, essa técnica possui algumas vantagens frente às técnicas tradicionais (técnicas espectroscópicas e cromatográficas), como: possibilidade, na maioria das vezes, de análise direta da amostra, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento; a análise direta de materiais coloridos ou com partículas sólidas dispersas, diferente das técnicas espectroscópicas e métodos ópticos que, maioria das vezes, requerem separações preliminares; curto tempo na realização das análises e baixo custo da instrumentação (SHRIVASTAVA, SHARMA e SONI, 2013).

Os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré-concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou direção ou inversão da direção da varredura de potencial. Este método depende da medida de corrente em função do potencial aplicado, onde empregam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho utilizados na voltametria são relativamente pequenos. Com isso, a escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho (PACHECO *et al.*, 2013).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a Voltametria Cíclica (VC), a

Voltametria de Onda Quadrada e os Métodos de Redissolução (Voltametria de Redissolução Anódica – VRA e Voltametria de Redissolução Catódica – VRC).

3.5.1 Voltametria Cíclica (VC)

A VC é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas, sendo que os resultados gerados são capazes de fornecer rapidamente informações importantes sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações de transferência eletrônica, e um conjunto de reações químicas ou processos de adsorção. Em estudo eletroanalíticos a voltametria cíclica é muitas vezes a primeira experiência realizada, pois esta técnica oferece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas e uma avaliação do efeito sobre o processo redox (WANG, 2013).

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. Com isso, gera um ciclo inteiro na forma de onda triangular de potencial, onde é observada a varredura direta e a varredura reversa com a mesma velocidade (PACHECO *et al.*, 2013), como mostra a Figura 01:

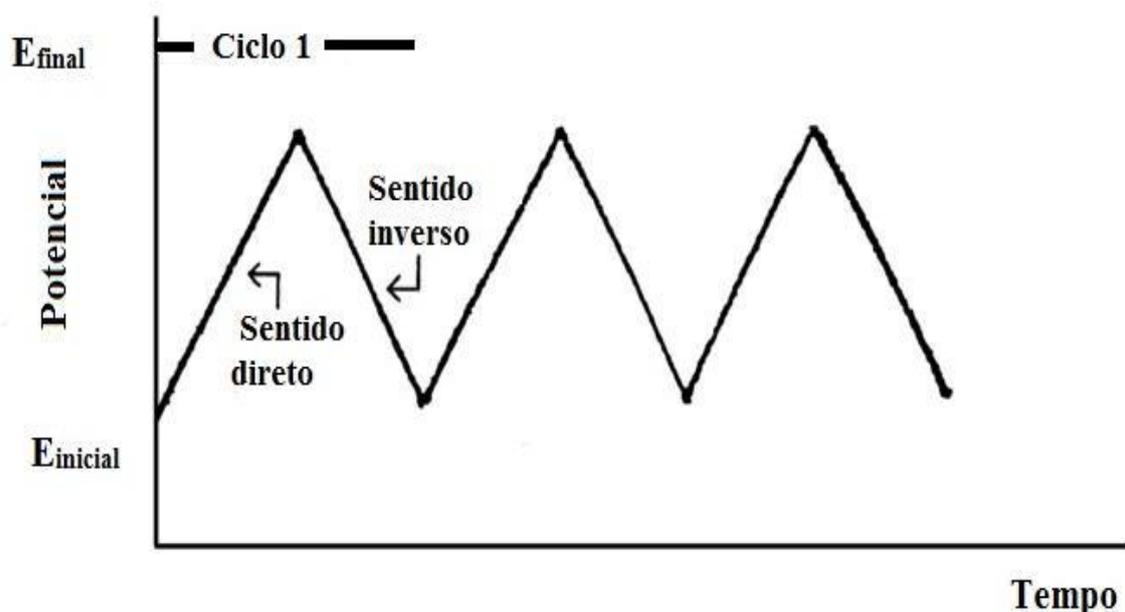


Figura 01: Curva da onda de potencial triangular vs o tempo (adaptado de SKOOG *et al.*, 2014)

Os potenciais nos quais ocorre à reversão são chamados potenciais de inversão. O intervalo de potenciais de inversão escolhido para um dado experimento é aquele no qual ocorre a oxidação ou a redução controlada por difusão de um ou mais analitos. A direção da varredura inicial pode ser tanto negativa como positiva, dependendo da composição da amostra (SKOOG *et. al.*, 2014).

Dependendo da informação requerida, pode ser utilizado um ciclo único ou múltiplos ciclos. Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado, construindo um voltamograma. O voltamograma é a corrente versus o potencial como mostra a Figura 02. Na pratica utilizam-se velocidades de varredura (v) que variam desde 10 mV/s até 10 kV/s, sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV/s (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998; WANG, 2013; SHRIVASTAVA, SHARMA e SONI, 2013).

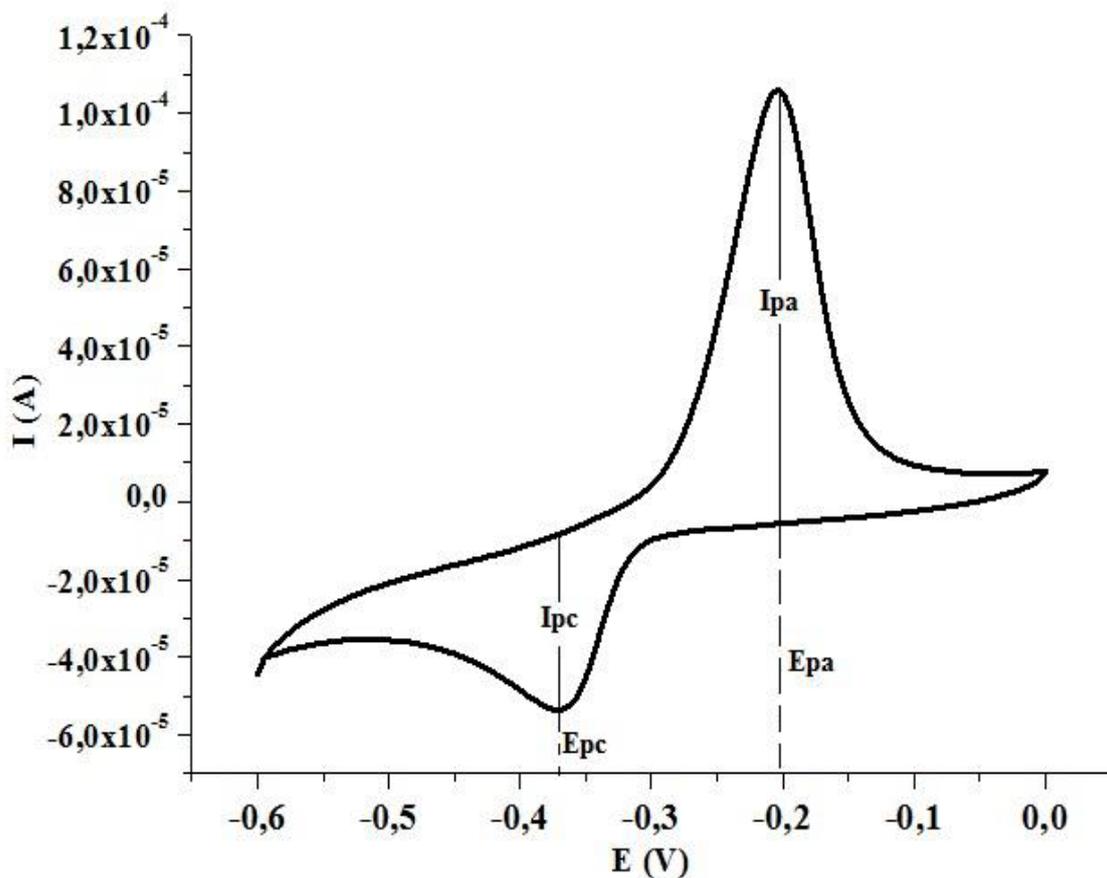


Figura 02: Voltamograma cíclico para uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol. L^{-1} e KCl 1 mol L^{-1} vs. Ag/AgCl (FERREIRA, 2013).

No voltamograma acima estão assinalados os parâmetros cinéticos que serão usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos. São eles: os potenciais de pico catódico (E_{pc})

e potenciais de pico anódico (E_{pa}) e as correntes de pico catódico (I_{pc}) e corrente de pico anódico (I_{pa}).

Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$, que consiste na corrente de pico catódico expressa pela equação de Randles-Sevcik (PACHECO *et al.*, 2013)

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_o \nu^{1/2} \quad (\text{equação 1})$$

Sendo que n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_o é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}) e ν é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Este teste de reversibilidade deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação $(I_p/v^{1/2})$ constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo, como a razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade e independente de v e a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial (WANG, 2013; AGOSTINHO *et al.*, 2014), como mostrado pela Figura 03 (ii)

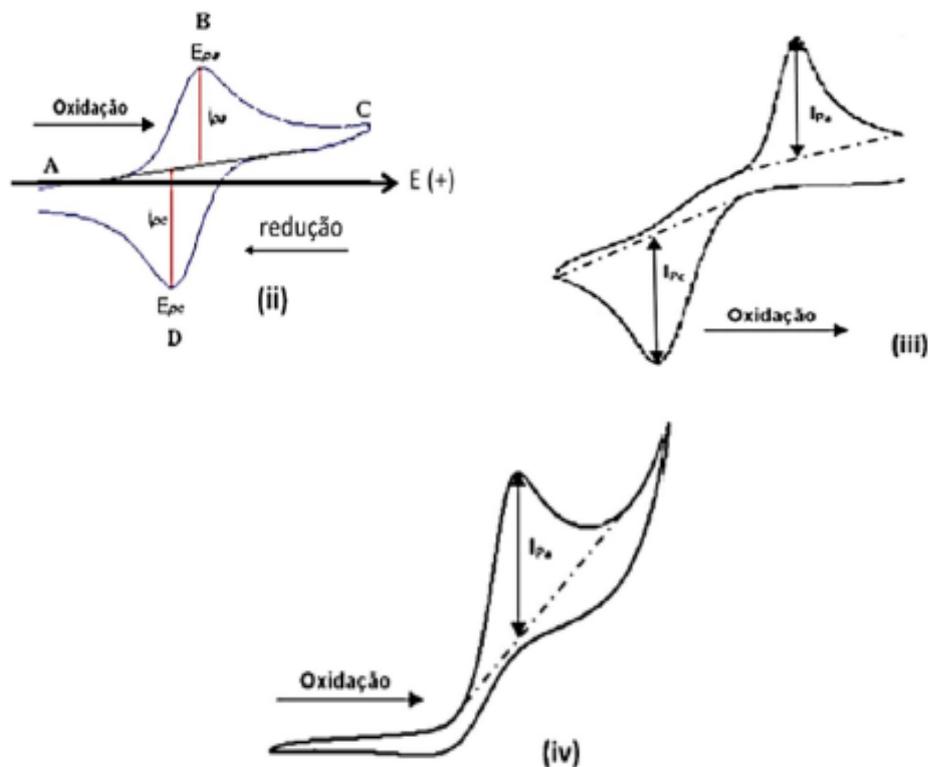


Figura 03: Voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase reversível (iii) e irreversível (iv) (adaptado de BRETT e BRETT, 1998).

Os processos quase reversíveis (Figura 03 iii) ocorrem quando a velocidade relativa de transferência de elétron com respeito àquela do transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na superfície do eletrodo. Na região de quase reversibilidade, a corrente observada terá contribuição de ambas as reações. Como consequência, os processos serão reversíveis, para baixas velocidades de varredura, e irreversíveis, para altas velocidades de varredura (WANG, 2013; PACHECO *et al.*, 2013).

Os processos irreversíveis (Figura 03 iv) demonstram que a velocidade de transferência de carga é lenta quando comparada com a velocidade de varredura, deste modo, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais função apenas do potencial. Os critérios de irreversibilidade de um sistema são ausência de pico na varredura reversa de potencial e I_p é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura (PACHECO *et al.*, 2013; PECKOVÁ *et al.*, 2017).

Do ponto de vista mecanístico, a VC representa uma das principais técnicas não espectrométricas empregadas inclusive por não eletroquímicos, especialmente devido a sua facilidade de aplicação e interpretação, onde permitem obter, principalmente, informações acerca da reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons e da presença de reações químicas acopladas (SOPHA *et al.*, 2013; PACHECO *et al.*, 2013).

3.5.2 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

A VOQ foi observada em 1953, quando alguns colaboradores e Barker estudavam uma maneira de compensar a corrente capacitiva residual obtida em análises polarográficas, porém, foi apenas nos anos 80, que estudos realizados por Osteryoung puderam incorporá-la aos polarógrafos, tendo como principal destaque a sua forma de varredura rápida (BRET e BRET, 1998; PACHECO *et al.*, 2013).

É uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras técnicas de pulso. Os limites de detecção obtidos com sua utilização podem ser comparados aos obtidos pelas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SKOOG *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2014).

Ainda segundo Souza et al (2014), pode-se destacar outras importantes vantagens da VOQ, como: Ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva melhorando a resolução dos dados experimentais, a sensibilidade analítica e, ainda, possibilitando a realização das análises em altas velocidades de varredura; e, a análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas.

A forma de aplicação do potencial nesta técnica é mostrada na Figura 04:

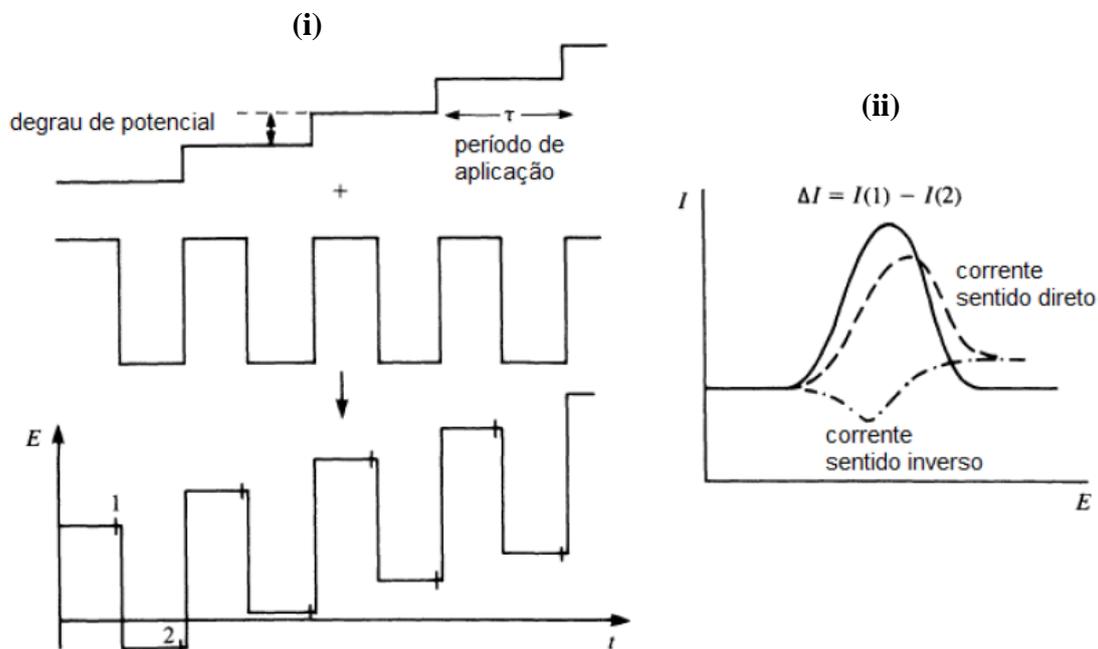


Figura 04: Representação esquemática da Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) (PACHECO et al., 2013).

Na VOQ, uma onda quadrada simétrica de amplitude ΔE_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pela amplitude ΔE_s , largura a e período τ é aplicada ao eletrodo de trabalho (SCHOLZ, 2013), como representado pela Figura 04 (i). A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso, onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura.

O voltamograma resultante consiste da diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado. Na Figura 04 (ii) está também representado o pico de corrente resultante da voltametria de onda quadrada, onde o pico é caracterizado por um potencial $E_{1/2}$

e largura $W_{1/2}$. Normalmente os voltamogramas de onda quadrada são demonstrados apenas com a corrente resultante a qual é diretamente proporcional à concentração do analito. Os limites de detecção para a voltametria de onda quadrada são relatados como entre 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹ (SKOOG *et.al.*, 2014).

A voltametria de onda quadrada tem sido amplamente utilizada, uma vez que tem a vantagem da eliminação de pré-tratamentos de amostras e rapidez na análise. A sensibilidade desta técnica é comparável com aquela proveniente da voltametria de pulso diferencial. As frequências da VOQ de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo permitem o uso de velocidades de varredura de potenciais extremamente rápidas. Enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de 1 a 10 mV s⁻¹, na voltametria de onda quadrada varia de 100 a 1000 mV s⁻¹, isto diminui o tempo de análise de cerca de 3 a 5 minutos para poucos segundos (3 a 10 segundos) sem haver perda da resolução dos picos (PACHECO *et al.*, 2013).

Verificam-se pesquisas utilizando esta técnica para análise de herbicidas (MHAMMEDI *et. al.*, 2014) análise de compostos farmacológicos (HATHOOT *et al.*, 2013), no controle de qualidade de produtos farmacêuticos e em alimentos (HATHOOT *et al.*, 2013). Além dos compostos citados a VOQ tem se mostrado conveniente em análises de metais, como determinação silmutânea de Pb (II), Cd (II) e Zn (II) em ervas (INJANG *et al.*, 2013), analise de chumbo em tecidos vivos (LY *et al.*, 2013), analise de chumbo, cobre e cádmio em amostras de etanol (TORMIN *et al.*, 2014), determinação simultânea de Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺² e Cd⁺² em gasolina (TRINDADE *et al.*, 2013), detecção de chumbo e cádmio em alimentos (LI *et al.*, 2016).

Os testes de diagnósticos da VOQ são baseados na dependência do potencial de pico em função do estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e permitem obter, principalmente, informações a cerca da reversibilidade e irreversibilidade do processo de transferência de elétrons. Isto implica em alcançar uma maior sensibilidade e conseqüentemente menores limites de detecção com a utilização desta técnica (PACHECO *et al.*, 2013).

3.5.3 Voltametria de Redissolução

Na voltametria de redissolução, uma reação eletroquímica entre o analito e o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura e aquisição de sinal iniciar. Devido a essa reação,

o analito pode ser pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Como consequência, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas (PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de redissolução é uma técnica eletroquímica bastante importante na análise de metais-traço. O termo redissolução significa que, durante a determinação, o produto de pré-concentração é redissolvido na solução inicial a partir do eletrodo de trabalho, por meio de uma varredura de potencial, registrando-se um pico de corrente que é proporcional à concentração da espécie (SCHOLZ, 2013). Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada. As técnicas mais utilizadas na etapa de determinação são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (RIBEIRO, 2013).

Após a etapa de pré-concentração, é feita uma varredura de potencial no qual o analito é redissolvido para a solução. A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes, a catódica e a anódica, a voltametria de redissolução anódica (VRA) é mais utilizada para a análise de íons metálicos através da deposição catódica (CHEN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016), como mostra a Figura 05.

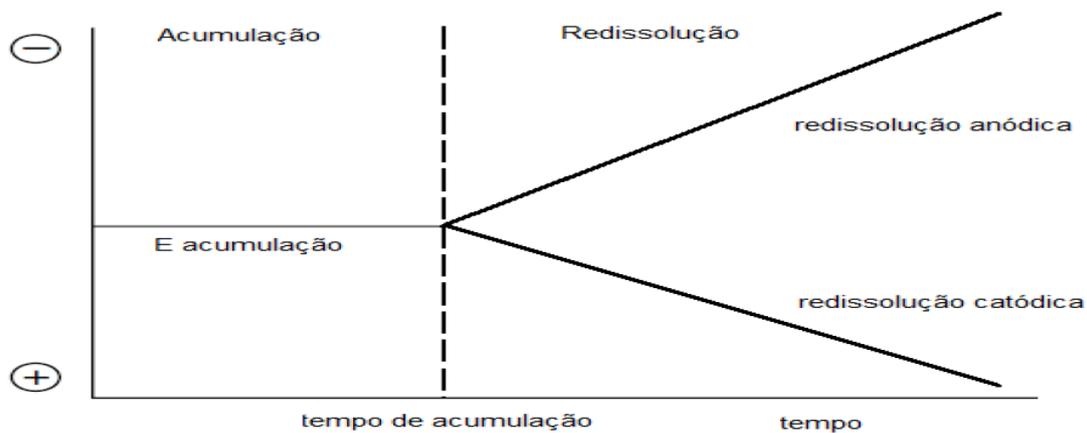


Figura 05: Voltametria de redissolução anódica e catódica (PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de redissolução catódica (VRC) é utilizada para determinar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Nesta voltametria, aplica-se um potencial relativamente positivo ao eletrodo de trabalho na presença do analito, e este irá reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel sobre o eletrodo (SILVA *et al.*, 2013; SOPHA *et al.*, 2013).

3.6 Validação

A validação é um processo de averiguação da performance de um método, com o intuito de avaliar se este apresenta uma performance adequada para as condições nas quais será aplicado. O processo de validação deve ser realizado sempre que um procedimento analítico é proposto ou desenvolvido. A validação de um método estabelece, por estudos sistemáticos realizados em laboratório, que o método atenda ao seu propósito e às normas impostas por órgãos de fiscalização nacionais e internacionais (FERRAZ, 2016). Desta forma, o processo de validação visa, primeiramente, controlar ou amenizar os fatores que possam causar imprecisão nas medidas garantindo que os resultados da análise apresentem um nível aceitável de incerteza (GRANA, 2014); segundo, comprovar a eficiência do método desenvolvido demonstrando, via documento, que o propósito a que se aplica, de fato, atende os requisitos pretendidos para a finalidade desejada (SANTOS et al., 2014); e, em terceiro lugar, com isto evitar que métodos inadequados para o fim previsto sejam acreditados (SANTOS et al., 2014).

A validação de métodos analíticos, além de ser necessária a confiabilidade dos resultados na implementação do sistema de qualidade, é justificada por razões legais, técnicas e comerciais, apesar de não existir uma norma específica estabelecida nacional e internacionalmente. Órgãos como o INMETRO fornecem diretrizes e recomendações para a execução do procedimento de validação, requisito fundamental para o progresso de demonstração de competência técnica (MIRANDA *et. al.*, 2015).

A validação pode ser atestada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito, que, dependendo de onde o método será aplicado, do seu propósito e/ou do órgão de fiscalização a que estará sujeito, o número de figuras de mérito ou nível que deve ser atingido em cada uma delas, pode variar (BENBRAHIM *et. al.*, 2016; INMETRO, 2016).

3.6.1 Figuras de Mérito

3.6.1.1 Seletividade

Seletividade de um método refere-se à capacidade deste em distinguir um determinado analito presente em uma matriz complexa, sem interferência de outros componentes da mistura (FERRAZ, 2016).

Experimentos para avaliação da seletividade descritos na literatura sobre validação de métodos analíticos envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito, além da avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes. Quando o método desenvolvido consegue produzir resposta para diversos analitos, distinguindo-os entre si, é chamado seletivo (INMETRO, 2016).

Para o tratamento estatístico da seletividade o teste F (Snedecor), que avalia a homogeneidade da variância, e o teste t (Student), que faz comparação entre médias podem ser usados e para tal devem-se dividir as amostras em dois grupos com concentrações iguais de analitos, mas somente um grupo deverá conter a matriz, sendo que o número de amostras deve ser maior ou igual a sete para que modelo estatístico seja adequado e, para que a matriz não exerça efeito significativo e cause interferência na detecção do método, em ambos os testes os valores calculados devem ser menores que os valores tabelados (INMETRO, 2016).

Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a tendência e a precisão estarão seriamente comprometidas.

3.6.1.2 Faixa de Trabalho e Faixa Linear de trabalho

Faixa de trabalho corresponde a faixa de concentração do analito no qual o método analítico pode ser aplicado. Essa faixa de concentração apresenta limites inferiores e superiores. O limite inferior é delimitado pelos valores dos limites de detecção e limite de quantificação, enquanto o limite superior depende do sistema de resposta do equipamento de medição. A resposta do sinal deve ter uma relação linear com a concentração do analito de interesse e é obtido a partir de uma faixa de resposta linear que por sua vez está inserida dentro da faixa de trabalho. A faixa de resposta linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico, sendo possível a determinação com precisão, exatidão e linearidade aceitáveis quando aplicado a amostras contendo analito nos extremos da faixa e dentro da mesma. (INMETRO, 2016; ROCHA, 2017).

3.6.1.3 Linearidade e Sensibilidade

Linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014; INMETRO, 2016), sendo obtida por padronização interna ou externa. É determinada pela análise de uma série de soluções calibradoras cujas diferentes concentrações abrangem toda a faixa de concentração desejada a fim de se conseguir expressar a correlação entre o sinal medido e a concentração da substância a ser quantificada (MIRANDA *et. al.*, 2015; ROCHA, 2017). Tal correlação é obtida empiricamente, por meio de regressão linear através do método dos mínimos quadrados, cujo foco é determinar os coeficientes da equação da reta que permite construir a curva analítica ou curva de calibração que, por conseguinte, nos possibilita gerar o recurso gráfico com o qual é possível verificar a existência ou não da linearidade (XIAO *et. al.*, 2016). A fórmula matemática que relaciona as duas variáveis, concentração *versus* resposta é a equação da reta:

$$y = a x + b \quad (\text{equação 2})$$

Em que:

y: resposta medida (absorvância, altura ou área do pico, etc)

x: concentração do analito

a: inclinação da curva de calibração (ou coeficiente angular correspondente a sensibilidade)

b: intersecção com o eixo y, quando $x = 0$ (ou coeficiente linear)

A linearidade pode ser determinada através dos resultados de regressão linear de uma curva analítica, sendo que um valor maior que 0,90 é requerido (INMETRO, 2016). Além disso, a curva deve conter, no mínimo, seis ou mais valores de concentração do padrão, os quais devem ser distribuídos próximos à concentração de teste. Dependendo da amostra, a faixa de concentrações deve compreender de 0 a 150% da concentração teórica do teste, ou de 50 a 150%. As análises devem ocorrer pelo menos em duplicata, preferencialmente em triplicata (ALBANO *et. al.*, 2015).

Além disso, variação da resposta em função da concentração do analito é demonstrada por meio da sensibilidade que está relacionada a capacidade de distinção entre duas concentrações com pequenas diferenças, e ao coeficiente angular da curva analítica (inclinação

da curva de regressão linear de calibração) (RIVIER *et. al.*, 2014; RYU *et. al.*, 2016). A sensibilidade é determinada simultaneamente aos testes de linearidade e depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada sendo expressa de acordo com a equação 3 (INMETRO, 2016).

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (\text{equação 3})$$

Em que,

S = sensibilidade

dx = é a variação da resposta

dc = é a variação da concentração

A sensibilidade não é considerada como um parâmetro de validação por alguns órgãos reguladores por estar ligada a calibração do equipamento o que implica em variação de equipamento para equipamento não sendo por isso muito útil na validação. No entanto, pode ser usado nos procedimentos de garantia de qualidade (XIAO *et. al.*, 2016; ROCHA, 2017; ARCARI *et. al.*, 2017).

3.6.1.4 Precisão

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, sendo geralmente expressa como estimativa do desvio padrão (*S*) ou desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (%CV) (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014; INMETRO, 2016).

Desvio padrão (equação 4):

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Coeficiente de Variação (equação 5):

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

Em que:

S : desvio padrão

X_i : valor individual de uma medição

X : média aritmética de um pequeno número de determinações

n : número de medições

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: precisão intermediária, repetitividade e reprodutibilidade (INMETRO, 2016).

a) Repetitividade

Repetitividade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas de condições de repetitividade, ou seja: mesmo procedimento, mesmo observador, mesmo instrumento sob a mesma condição, mesmo local e repetições em curto espaço de tempo (INMETRO, 2016). O INMETRO (2016) recomenda sete ou mais repetições.

É importante lembrar que a repetitividade não deve ser confundida com precisão instrumental, que é a medida sequencial da mesma amostra (geralmente 10 repetições), seguida pela área ou altura do pico e determinação da estimativa do desvio padrão relativo (ALBANO *et. al.*, 2015).

b) Precisão intermediária

A precisão intermediária refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais condições devem variar, como por exemplo: diferentes analistas, diferentes equipamentos e diferentes tempos (INMETRO, 2016), sendo que a obtenção, análise e expressão dos resultados podem ser feitas da mesma forma que para a repetitividade (ALBANO *et. al.*, 2015).

c) Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se aos resultados obtidos em estudos de colaboração entre laboratórios e deve ser realizada em casos em que a padronização de procedimentos analíticos deva ser incluída em, por exemplo, compêndios e farmacopeias (ALBANO *et. al.*, 2015), sendo que estes dados não são necessários para a concessão de registro (MIRANDA *et. al.*, 2015).

3.6.1.5 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

De acordo com a IUPAC, o limite de detecção, LD, expresso em unidades de concentração, é derivado da menor medida observada que pode ser distinguida do ruído de fundo de forma confiável. Já o limite de quantificação, LQ, é o valor limite que define o quanto de uma amostra pode ser detectada e quantificada com elevada precisão estatística, sendo este valor obtido acima do LD.

Desta forma, entende-se por LQ a concentração de analito mínima que pode ser detectada quantitativamente com erro menor que 5% (P=95%) (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). Assim, a sensibilidade da metodologia foi verificada pelo cálculo do LD e LQ.

3.6.1.6 Exatidão

Também chamada de Tendência, ou Recuperação, a exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão quando aplicada a uma série de resultados de ensaio implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos – tendência – a qual é importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos, podendo ser expressa como recuperação analítica (valor observado/valor esperado). Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, dentre outros, o uso de materiais de referência, participação em comparações de métodos e a realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2016).

O uso de materiais de referência, segundo Miranda *et.al.* (2015), estão sempre acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. São fornecidos por

organismos reconhecidos e confiáveis. Os valores obtidos pelo laboratório (a média e a estimativa do desvio padrão de uma série de replicatas) da mesma amostra padrão devem ser comparados com os valores certificados do material de referência, para verificar a exatidão do método;

A participação em comparações de métodos, segundo Ferraz (2016), é a avaliação do grau de exatidão de uma nova metodologia, consistindo na verificação da semelhança entre resultados obtidos empregando-se o método em desenvolvimento e os resultados conseguidos através de um método de referência.

E, a realização de ensaios de recuperação, segundo Albano et. al. (2015), é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. Os ensaios de recuperação podem ser realizados fazendo a adição de um padrão da substância de interesse à amostra (fortificação, incorporação, dopagem, enriquecimento, termos provenientes do inglês “spiking”), adição de uma versão da substância de interesse modificada isotopicamente ou ainda a adição de uma substância quimicamente diferente do analito, mas representativo do seu comportamento (padrão interno) (MIRANDA *et. al.*, 2015).

A partir dos métodos utilizados para avaliar a exatidão, citados acima, podemos obter a fórmula para o cálculo da tendência, dada a seguir (INMETRO, 2016):

$$\text{Tendência} = \frac{[(\text{VALOR MEDIDO} - \text{VALOR TEÓRICO})]}{\text{VALOR TEÓRICO}} \times 100 \quad (\text{equação 6})$$

Geralmente, os métodos de análise envolvem a transferência do analito de matrizes complexas para soluções mais simples, possibilitando, assim, a determinação instrumental. No entanto, este procedimento resulta, na maioria das vezes, em perda do analito ou em retenção de porções deste na própria matriz depois da extração, levando a uma quantificação errônea (MIRANDA *et. al.*, 2015). Para tanto, a recuperação do método deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse, o que pode ser feito adicionando a substância – ou marcador – em pelo menos três diferentes concentrações (ALBANO *et al.*, 2015), podendo ser calculada pela seguinte expressão (INMETRO, 2016):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{CONCENTRAÇÃO MÉDIA EXPERIMENTAL}}{\text{CONCENTRAÇÃO TEÓRICA}} \times 100 \quad (\text{equação 7})$$

Após a realização desse processo deve-se realizar testes de significância através do teste “t” de Studenty conforme equação 8 (ARCARI *et. al.*, 2017):

$$t = \frac{Rec-100}{\frac{Srec}{\sqrt{n}}} \quad (\text{equação 8})$$

Em que,

Rec = é a média das recuperações obtidas para n repetições

100 = é a recuperação percentual desejada

n = é o número de determinações (mínimo 5 repetições)

Srec = é o desvio padrão das recuperações.

O método será considerado exato se o valor obtido de t estiver dentro do intervalo estabelecido pelo valor tabelado para n-1 graus de liberdade em dado nível de significância (ARCARI *et. al.*, 2017; ROCHA, 2017).

3.6.1.7 Robustez

O estudo da robustez visa verificar se o método é capaz de permanecer insensível a pequenas alterações propositais durante sua utilização mantendo, desta forma, constância na reprodução dos resultados face a mudanças nas condições operacionais de uso tais como: temperatura, pH, diferentes instrumentos e reagentes, diferentes dias, diferentes laboratórios e analistas, dentre outros (MIRANDA *et. al.*, 2015; ARCARI *et. al.*, 2017, INMETRO, 2016; ALBANO *et. al.*, 2015). A comprovação dessa capacidade do método de ser indiferente a essas variações durante seu uso atribui confiança ao método e aos resultados analíticos obtidos. Essa comprovação pode ser determinada pela análise individual ou simultânea dos parâmetros mais sujeitos a variação através de experimentos estatísticos (INMETRO, 2016; ROCHA, 2017). Para metodologias baseadas em análises eletroquímicas, os fatores que devem ser considerados durante a determinação da robustez são, geralmente, variação do pH e temperatura, por consistirem nos fatores que mais variam a medição dos dados, conforme abordado nos trabalhos de Mancera *et. al.* (2015) e Izadyar *et. al.* (2016). Além disso, esta figura de mérito é considerada optativa durante a análise de validação, por ser uma realizada após a validação do método (INMETRO, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos e Materiais

4.1.1 Equipamentos

4.1.1.1 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica (Figura 06 C) que foi utilizada nas análises eletroquímicas é composta por um compartimento de vidro com capacidade de aproximadamente 50 ml, e de três eletrodos: O eletrodo de trabalho (DDB) (Figura 06 E); O eletrodo de referência (Ag/AgCl) (Figura 06 F) e o contra eletrodo (Figura 06 D). De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, no eletrodo de trabalho é onde ocorrem os processos que serão estudados, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência onde é em relação a ele que se aplica o potencial do eletrodo de trabalho (PACHECO et. al., 2013).

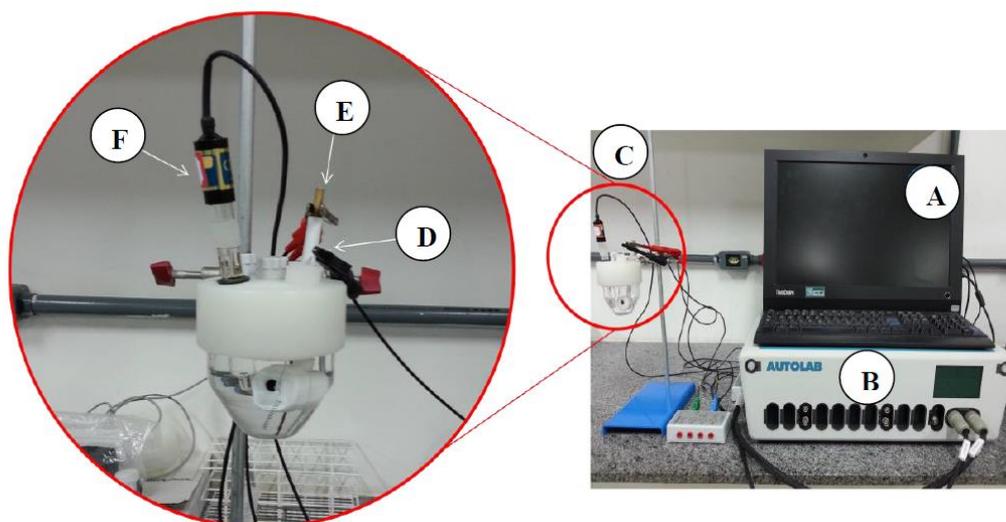


Figura 06: Imagens Fotográficas do aparato utilizado nas análises eletroquímicas: (A) Microcomputador; (B) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302; (C) Célula eletroquímica com três eletrodos; (D) Contra eletrodo de Pt; (E) Eletrodo de trabalho DDB; (F) Eletrodo de referência Ag/AgCl. Fonte: FERREIRA, 2016.

Para a realização das caracterizações eletroquímicas e das demais análises foi utilizado um potenciostato/galvanostato – Autolab PGSTAT 302 (Figura 06 B), localizado no laboratório de Pesquisas em Química Inorgânica (LPQI), Setor Norte da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

4.1.1.2 pHmetro

As leituras de pH foram realizadas no medidor pH-metro QUIMIS modelo 0488AS, acoplado a um eletrodo combinado de vidro no laboratório LPQI.

4.1.2 Limpeza dos Materiais

Todos os materiais que foram usados nos experimentos, como: célula eletroquímica, balões volumétricos e béqueres, foram previamente lavados e deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% e então lavados com água deionizada antes do uso.

4.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes e soluções utilizadas foram de alto grau analítico

4.2.1 Soluções Estoque dos Metais

Para a detecção dos metais Cu e Fe em meio aquoso, foram preparadas duas diferentes soluções estoque a partir do padrão dos metais conhecidos, sendo de 1000 mg/L para cada metal. Todas as duas soluções estoque foram obtidas na concentração de 10 mg/L. Foi utilizado como solvente e eletrólito uma solução de KCl 1,0 mol.L⁻¹.

Para a detecção dos metais Cu e Fe em meio etanólico, foram preparadas soluções hidroalcolicas, utilizando uma solução contendo uma proporção de 80:20 v/v com a composição de 20% de etanol em água. Para a detecção dos metais Cu e Fe em meio hidroalcolico também foram preparadas duas diferentes soluções estoque dos padrões dos metais com concentração de 10 mg/L, utilizando como eletrólito suporte uma solução de H₂SO₄ 0,04 mol.L⁻¹ para o Cu e uma solução de HCl 0,04 mol.L⁻¹ para o Fe.

4.2.2 Preparo das soluções para ensaio das figuras de mérito analítico

As concentrações dos metais Cu e Fe foram baseadas na literatura para o estudo das detecções tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico (BOGDANOWICZ *et. al.*, 2013; HE *et. al.*, 2015; SARDINHA *et. al.*, 2017), levando em conta o eletrodo DDB.

Para a construção das curvas analíticas foram preparadas as soluções estoques de 10 mg/L para cada metal, conforme mostrado no tópico 4.2.1. Em seguida, foi retirada uma alíquota desta solução estoque para a montagem da faixa de concentração da curva, abrangendo um intervalo de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L. As soluções foram preparadas a partir de diluições conforme especificado na Tabela 02.

Tabela 02: Preparo das soluções calibradoras para a construção da curva analítica

Metal	Solução Estoque	Volumes em μL extraído da Solução Estoque						
		0,001 mg/L	0,002 mg/L	0,003 mg/L	0,004 mg/L	0,005 mg/L	0,006 mg/L	0,007 mg/L
Cu	10 mg/L	5	10	15	20	25	30	35
Fe	10 mg/L	5	10	15	20	25	30	35
Volume da célula (mL)		50	50	50	50	50	50	50

Essas alíquotas de cada metal foram adicionadas separadamente na célula eletroquímica seguindo o fluxograma abaixo.

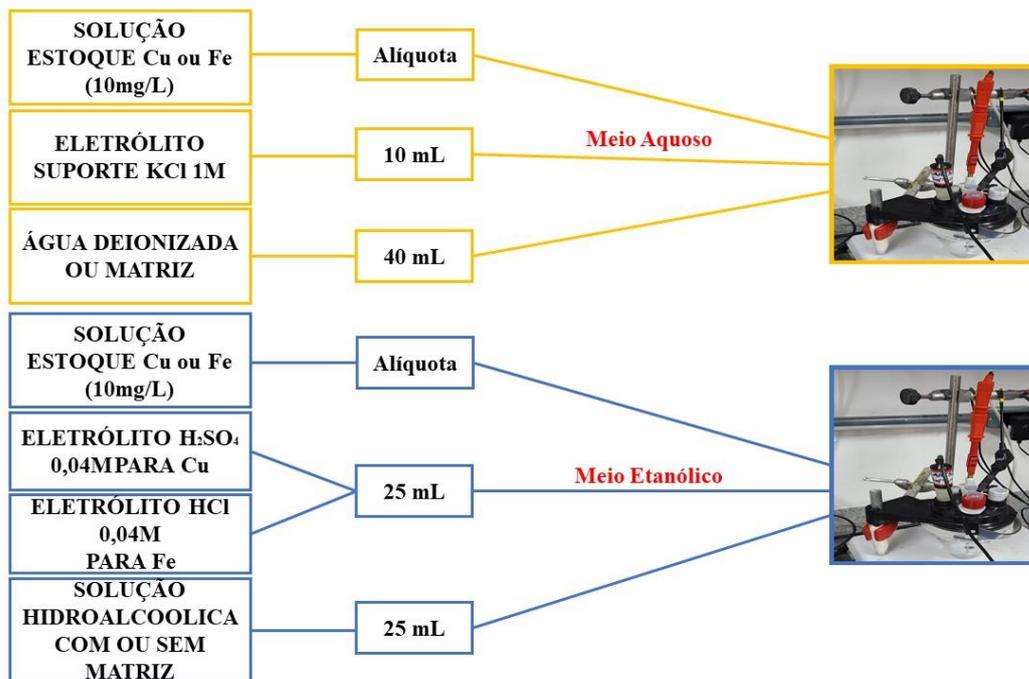


Figura 07: Fluxograma esquemático mostrando as etapas de montagem das soluções dentro da célula eletroquímica para o meio aquoso e etanólico.

Para o estudo das figuras de mérito foram utilizadas as concentrações demonstradas na Figura 08. O estudo foi realizado pelo método da adição de padrão, sendo feito o branco como primeira análise.

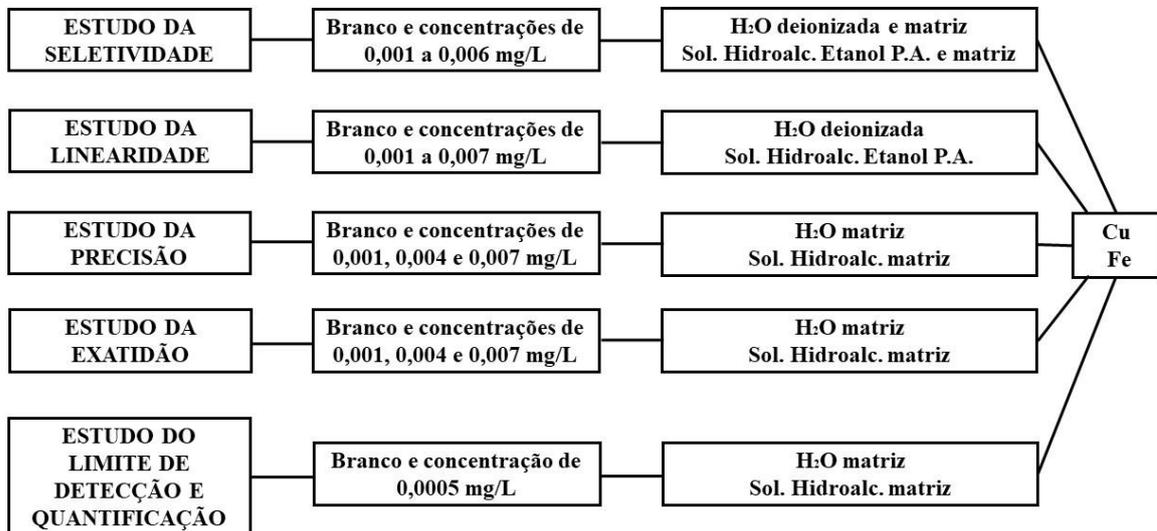


Figura 08: Fluxograma esquemático para o estudo das figuras de mérito do trabalho

4.3 Eletrodos DDB

Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Ti nas dimensões 1,0 x 1,0 cm. A superfície do Ti foi pré-tratada, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade do eletrodo. A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação, aumento da taxa de nucleação e a melhora da ancoragem mecânica. Na sequência, a superfície foi limpa com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 μm) suspenso em hexano.

A Figura 09 apresenta um esquema da parte externa e interna do reator que foi utilizado neste trabalho para a deposição de diamante dopado, e que se encontra em operação no LABEMAC do INPE para crescimento de filmes dopados com boro.

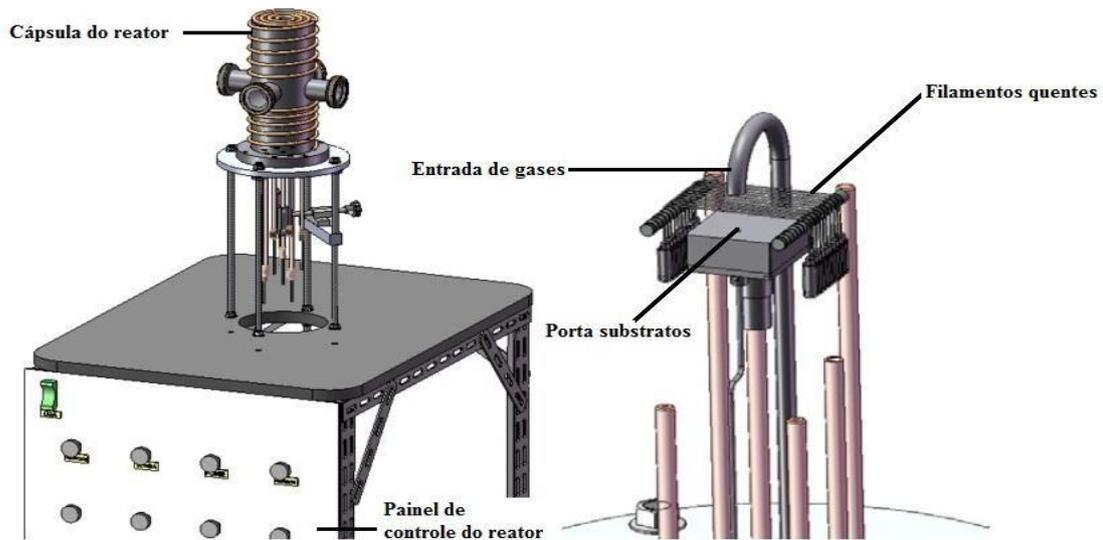


Figura 09: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. Fonte: (MIGLIORINI, 2011).

Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa constituída por hidrogênio argônio e metano, sendo colocados em três condições diferentes para a construção dos três eletrodos DDB. O primeiro eletrodo continha uma mistura gasosa de 198 sccm (centímetro cúbico por minuto- “standard centimeter cubic minute”) de hidrogênio e 2 sccm de metano. O segundo continha uma mistura gasosa de 120 sccm de argônio, 28 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano. Já o terceiro continha uma mistura gasosa de 160 sccm de argônio, 38 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano. A temperatura de deposição foi atingida com aplicação de corrente nos filamentos. Os substratos de titânio foram posicionados no porta substrato a uma distância de 5 mm do filamento e mantidas a uma temperatura entre 636 °C e 650 °C para os três eletrodos, durante 18 h. A pressão total dos gases mantida no reator foi de 30 Torr.

Para a dopagem dos filmes de DDB, fez-se passar hidrogênio através de um borbulhador contendo óxido bórico (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a pressão do hidrogênio, o fluxo de hidrogênio e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois ela está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 40 sccm, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 750 Torr e a temperatura em 30 °C.

Como foi dito acima a dopagem com boro foi realizada através da adição de B_2O_3 ao CH_3OH dentro do borbulhador. Quando o B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato $(CH_3O)_3B$ é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento. Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante. Foi preparada uma solução de 15.000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol.

É importante ressaltar que as amostras de eletrodos DDB foram classificadas como: eletrodo 1 formado por Ti microcristalino (DMDB), eletrodo 2 formado por Ti nanocristalino (DNDB) e o eletrodo 3 formado por Ti microcristalino renucleado com nanocristalino (DRDB).

4.4 Técnicas utilizadas para as Caracterizações dos Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB)

Neste trabalho foi realizado um estudo aprofundado da morfologia e estrutura dos filmes DDB com a finalidade de fazer a correlação destas com a eficiência dos referidos eletrodos no processo de detecção dos metais Cu e Fe em meio aquoso e etanólico, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (MFA), Espesctroscopia de Espalhamento Raman e Difractometria de Raios X (DRX). Essas técnicas foram importantes para o estudo dos eletrodos DDB citados no tópico 4.3, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade e estrutura dos mesmos. A seguir é apresentada uma breve descrição das técnicas que foram utilizadas neste trabalho.

4.4.1 Análise Morfológica

A morfologia dos filmes foi avaliada pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA). Elas são ferramentas essenciais para a análise da superfície, interface e para a determinação da rugosidade das amostras.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada desde a década de 60. Os microscópios desta técnica são sofisticados,

mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. Esta imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV. As análises de MEV foram feitas com o microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE), colaborador desta pesquisa.

- Microscopia de Força Atômica (MFA)

Na Microscopia de Força Atômica, uma ponta presa a um cantilever varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. Um laser incide sobre o cantilever é refletido para um conjunto de foto-detectors. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador mantendo constante a deflexão do cantilever (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente ou não-contato). As correções na altura z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x , y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra. As imagens fornecem três rugosidades superficiais: a média quadrática dos valores (R_q), a rugosidade absoluta (R_a) e a rugosidade máxima (R_{max}). Decidiu-se optar pelos valores da R_q por se tratar de uma média. Estas análises foram feitas utilizando o microscópio da marca Bruker, modelo Innova, operando em modo contato com uma temperatura de 24°C e umidade relativa de 35%, usando uma ponta de nitreto de silício, localizado no Laboratório de Óptica de Materiais (OPTIMA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

4.4.2 Análise Estrutural

Nesta análise, foram avaliados os espectros obtidos por Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difractometria de Raios X (DRX). Na Espectroscopia de Espalhamento Raman, os espectros estendidos foram obtidos numa faixa de 300 a 1800 cm^{-1} , onde é possível obter informações sobre o diamante e nível de dopagem dos filmes. O DRX foi utilizado para identificar os planos referentes ao diamante e o tamanho dos grãos.

- Espectroscopia de Espalhamento Raman

Por ser uma técnica valiosa para a caracterização de materiais devido sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies analisadas e por ser não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir às frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, dentre outros. Para o diamante e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra (WANG *et. al.*, 2014). A sensibilidade da técnica para a grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar desta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até 5 μm , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto à interface formada com o substrato (MIYAFUJI *et. al.*, 2016). Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar^+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. O equipamento utilizado foi um HORIBA Jobin y Von MODELO M.F.O, instalado no Laboratório de Instrumentos Ópticos de Materiais (OPTIMA) do Departamento de Física da UFAM.

Uma forma de avaliar o número de portadores presente nos filmes de diamante é utilizar a equação proposta por Bernard *et al.* (2004). Eles relacionaram o comportamento do pico em 500 cm^{-1} , obtido por espectroscopia de espalhamento Raman em filmes de diamante dopados, com o número de portadores. No trabalho de Bernad o espectro Raman da banda em 500 cm^{-1} é deconvoluído em duas curvas, uma Lorentziana e uma Gaussiana, curvas estas que somadas descrevem o espectro Raman, e a equação que fornece o nível de dopagem é dada pela seguinte equação:

$$\mathbf{B/cm^3 = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048 \omega)} \quad (\text{equação 9})$$

Onde, ω é o centro do pico 500 cm^{-1} do espectro Raman tratado por uma Lorentziana que sofreu deconvolução.

- Difractometria de Raios X (DRX)

Com o DRX foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser também uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Os Raios X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico (CHENARI e BAJO, 2016). Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração (SOUZA *et. al.*, 2013; FULLER e MAHENDRASINGAM, 2016). Para a realização dessas medidas foi utilizado um Difrátômetro de Raios X de alta resolução Philips X^{''} Pert MRD, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

4.4.3 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB

Para o estudo da caracterização eletroquímica foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC), onde foi estudada a janela de potencial do eletrodo e a reversibilidade das reações redox na superfície do eletrodo DDB.

4.4.3.1 Limpeza do Eletrodo

Antes de iniciar o experimento e após cada experimento foi realizada a limpeza do eletrodo de trabalho. Tal procedimento eletroquímico ocorreu por voltametria cíclica onde foram feitas varreduras nos potenciais de -3 V a 3 V por 60 segundos. Foi utilizada como solução de limpeza H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹.

4.4.3.2 Janela de Potencial

A faixa de trabalho dos eletrodos, ou seja, a janela de potencial foi estudada por voltametria cíclica, com 50 ml de solução H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -3 a +3 V com uma velocidade de varredura igual a 30 mV/s.

4.4.3.3 Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da reversibilidade dos eletrodos DDB foram realizadas em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol L⁻¹. Esta solução foi preparada pela dissolução do sal em solução de H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹. Os ensaios de voltametria cíclica foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,2 V a 1 V, além disso, foram realizados ensaios nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mV/s.

A área efetiva ativa dos eletrodos de trabalho foi calculada através da equação de Randles-Sevcik, mostrada na equação 1.

4.4.4 Validação da Metodologia Eletroanalítica

A validação das metodologias desenvolvidas por Ferreira (2013) e Pereira (2015) utilizando os eletrodos descritos na secção 4.3 foi verificada conforme os procedimentos descritos DOQ-CGRE-008/2016 (INMETRO, 2016), conhecidos também como parâmetros de desempenho analítico ou figuras de mérito encontrados normalmente como: seletividade, linearidade, precisão, limite de quantificação, limite de detecção e exatidão (ALBANO *et. al.*, 2015; MIRANDA *et. al.*, 2015; XIAO *et. al.*, 2016; FERRAZ, 2016; INMETRO, 2016). Para tanto as condições de detecção dos metais foram as estabelecidas nos trabalhos de Ferreira (2013) e Pereira (2015), as quais estão descritas nas Tabelas 04 e 05. Assim, foram realizadas 294 análises no total, onde foram utilizados os três eletrodos de DDB em meio aquoso e etanólico para cada um dos metais (Cu e Fe), fazendo duas análises para cada metal. Estes metais foram analisados em 7 concentrações diferentes.

Tabela 03: Parâmetros da VRA/VOQ preestabelecidos para análise em água (FERREIRA, 2013)

Metal	Potencial de deposição (V) (Ed)	Tempo de deposição (s) (Td)	Tempo de Equilíbrio (s) (Teq)	Frequência (Hz) (f)	Amplitude (mV) (a)
Cu	-0,2	60	60	60	70
Fe	-0,1	60	60	70	90

Tabela 04: Parâmetros eletroanalíticos otimizados para os metais Cu e Fe para análise em etanol combustível (PEREIRA, 2015)

Metal	Potencial de deposição (V) (E_d)	Tempo de deposição (s) (T_d)	Tempo de Equilíbrio (s) (T_{eq})	Frequência (Hz) (f)	Amplitude (mV) (a)
Cu	-0,4	60	60	50	70
Fe	-0,4	60	50	30	100

4.4.5 Aplicação em amostras reais

A metodologia validada para os eletrodos utilizados neste trabalho foi aplicada em amostras reais. Foram coletadas amostras em águas superficiais do Igarapé do Quarenta, o qual faz parte da bacia do Educandos/Manaus, como mostra a Figura 10. Já as amostras de etanol foram cedidas pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC), localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Campus Universitário, Setor Norte. As amostras de água foram armazenadas em frascos de polietileno de 1 L, sendo resfriadas durante o caminho. As amostras de etanol foram armazenadas em frascos de vidro de 1 L. Após a coleta as amostras foram levadas imediatamente ao laboratório onde foram filtradas e analisadas pelo método proposto.



Figura 10: Imagem de satélite do Igarapé do Quarenta nas proximidades de bairros e indústrias do distrito industrial de Manaus. Fonte: Google maps.

4.4.6 Correlação entre a morfologia e estrutura dos eletrodos DDB e a validação

Após a realização da validação foi feita uma correlação dos resultados obtidos com a morfologia e a estrutura dos eletrodos DDB para saber qual destes possui maior influência superficial para a detecção dos metais Cu e Fe tanto em meio aquoso, quanto em meio etanólico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes DDB e o estudo da influência destas caracterizações para a detecção dos metais Cu e Fe em meio aquoso e etanólico através da VRA/VOQ.

5.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais

Os eletrodos DDB, utilizados para o desenvolvimento desta dissertação, foram produzidos pelo grupo do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), situado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Estes eletrodos foram produzidos em três lotes de amostras com o mesmo nível de concentração dopante de 15000 ppm de boro por um tempo de deposição de 18 horas, havendo variação na concentração de gás argônio, hidrogênio e metano, mantendo-se a temperatura do substrato na faixa de 636°C a 650°C. A Figura 11 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos três filmes utilizados neste trabalho. A Figura 11a apresenta a morfologia da superfície dos filmes depositados a partir de uma mistura gasosa contendo 198 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano. A morfologia dominante do filme DDB é típica do diamante microcristalino dopado com boro (DMDB). A Figura 11b apresenta a superfície do filme obtido a partir de uma mistura gasosa de 120 sccm de argônio, 28 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano para o segundo eletrodo de diamante nanocristalino dopado com boro (DNDB). Já a Figura 11c apresenta o filme obtido a partir de uma mistura gasosa contendo 160 sccm de argônio, 38 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano para o terceiro eletrodo de diamante renucleado dopado com boro (DRDB), consistindo em um diamante microcristalino renucleado com diamante nanocristalino. As demais condições de crescimento são descritas no item 4.3 deste trabalho.

5.1.1 Análise Morfológica

As análises morfológicas compreendem as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA) apresentadas em função da diferença na mistura gasosa, conforme será discutido a seguir.

5.1.1.1 Análise Morfológica obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV dos eletrodos DDB mostraram que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras e delaminações. Este fato é importante, pois um problema comum relacionado à deposição de filmes de diamante em substratos de titânio, consiste na diferença entre o coeficiente de dilatação térmica destes dois materiais (titânio e diamante), que causam mau encaixe dos parâmetros de rede durante o resfriamento na fase final da deposição, levando a delaminações. Outro problema está relacionado com a formação de fases intermediárias como o carbeto de titânio (TiC) e o hidreto de titânio (TiH₂) (MIGLIORINI *et. al.*, 2016; FERREIRA *et.al.*, 2016). Estes fatores em conjunto, segundo Souza *et. al.* (2014), fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante. Portanto, o crescimento de filmes de diamante em substratos de titânio é um grande desafio, onde deve ser levado em conta as condições experimentais. Tais condições devem ser bem estabelecidas a fim de propiciar uma taxa de nucleação de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra e uma boa taxa de crescimento (MIGLIORINI *et. al.*, 2016). Neste trabalho, as condições experimentais (descritas no item 4.3 desta dissertação) foram levadas em consideração com o intuito de se obter filmes com boa qualidade e altamente aderentes à superfície dos substratos.

Os três lotes dos eletrodos DMDB, DNDB e DRDB mostraram condições de crescimento que geraram amostras com diferentes morfologias. Através das imagens MEV é possível observar a morfologia dos filmes, como mostrado na Figura 11, com mudanças significativas no tamanho dos grãos de diamante com a variação observada na mistura dos gases..

Além disso, segundo Souza (2014) e colaboradores destacam que, nos reatores HFCVD, há também uma redução na temperatura do substrato, em função da alta concentração de argônio na mistura gasosa. Isto ocorre devido às diferenças na condutividade térmica do argônio e do hidrogênio. Pelo fato do hidrogênio possuir pequena massa molecular, a condutividade térmica deste é 10.5 vezes maior que a do argônio. A redução na temperatura também é provocada pela diminuição da reação de recombinação do hidrogênio atômico na superfície, reações estas que liberam calor. A baixa concentração de hidrogênio diminui a temperatura na superfície de crescimento. Estes fatos alteram a cinética de maneira que o processo de transferência de calor da região de ativação para a superfície de crescimento é consideravelmente reduzido.

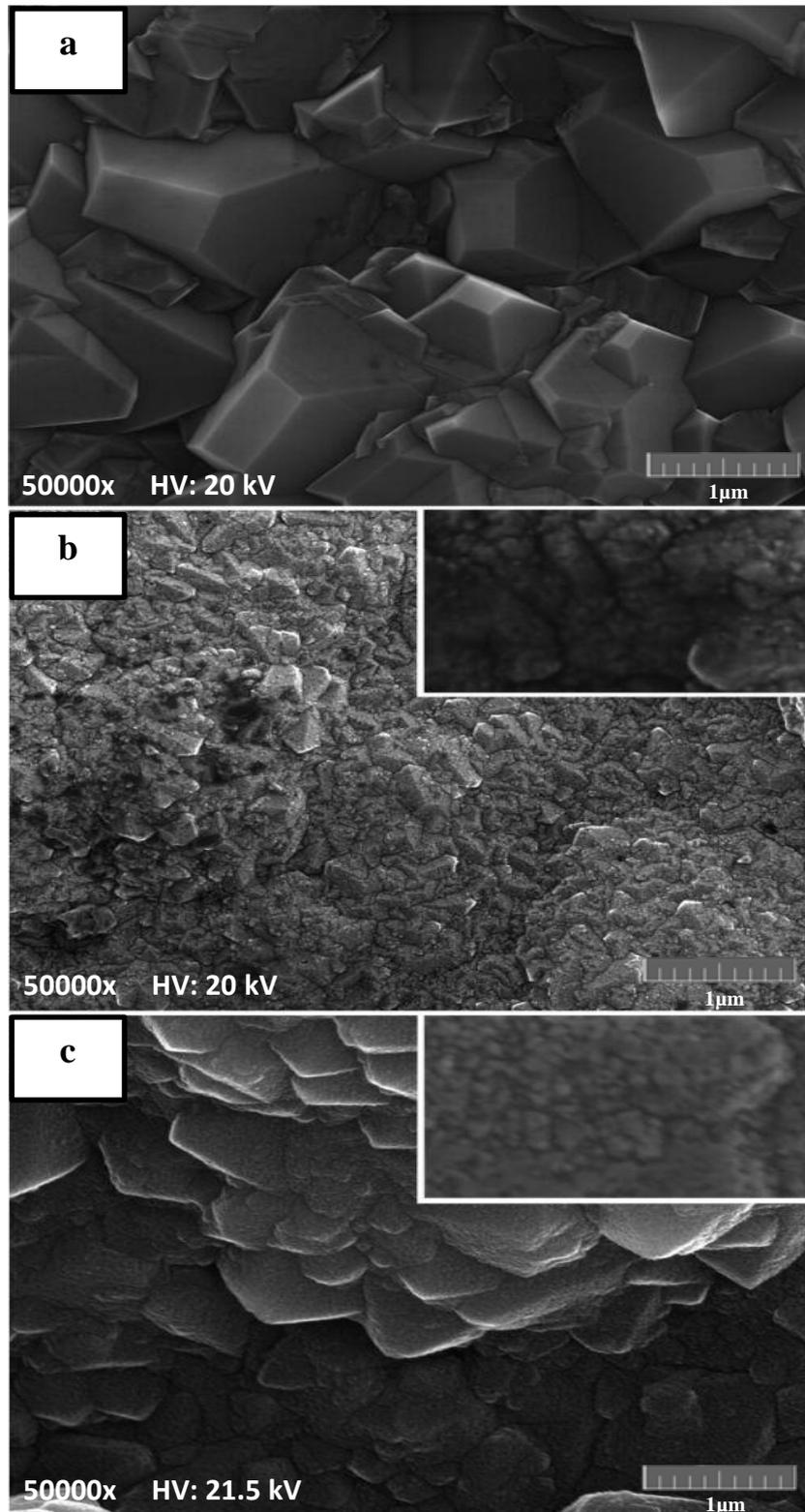


Figura 11: Imagem obtida por MEV da superfície dos filmes de diamante crescido sobre substrato de titânio com o nível de dopagem de 15.000 ppm, sob diferentes condições experimentais: (a) DMDB (198 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano); (b) DNDB (120 sccm de argônio, 28 sccm de hidrogênio e 1,5 sccm de metano); (c) DRDB (160 sccm de argônio, 38 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano).

Na Figura 11a, a estrutura dominante é aquela de diamante tipicamente microcristalino (DMDB) em substrato de titânio, com tamanho médio de grão de 1 a 3 μm , possuindo a

superfície bem facetada, lisa e com grãos maiores quando comparado as demais morfologias, característica de uma alta taxa de crescimento do filme, considerando o tempo de 18h de deposição. A estrutura cristalina do filme, mostrado na Figura 11a, foi encontrada no trabalho de Arantes et. al. (2014), onde os autores verificaram que o aumento no tamanho do grão de diamante é esperado, pois filmes crescidos sem argônio apresentam uma morfologia uniforme com superfície microcristalina bem como tamanhos de grãos grandes.

Ainda segundo Baldan et. al. (2013), a morfologia também sofre a influência da imposição do gradiente de temperatura durante o processo. No entanto, a imposição do gradiente de temperatura não influenciou na morfologia para a análise da textura dos filmes neste trabalho, devido às amostras terem sido submetidas a uma mesma faixa de temperatura, sendo a diferença de temperatura dos substratos muito pequena (14°C). Entretanto, Liu et. al. (2010), que destacou a influência da mesma para temperaturas superiores a 896,85°C e inferiores ou próximas de 796,85°C, relataram que para baixas temperaturas de deposição (menores que 800°C), a microestrutura formada por diamantes facetados é dominante para concentrações de metano menores que 8,0%. Isto está de acordo com a microestrutura dos filmes obtidos neste trabalho, no que se refere às suas superfícies microcristalinas.

Já para os filmes nanocristalinos (DNDB), como mostrado na Figura 11b, possuindo a introdução de 120 sccm de Ar na mistura reacional, existe uma superfície com pequenos grãos. A adição de argônio causou a menor dissociação de hidrogênio no filamento, diminuindo a quantidade de hidrogênio atômico que atinge o substrato e, conseqüentemente, reduzindo o tamanho do grão de diamante (COUTO *et. al.*, 2016).

Os filmes DNDB, analisados na Figura 11b, apresentaram menores grãos quando comparados aos filmes DMDB (Figura 11a), possuindo uma estrutura ainda facetada com grãos randomicamente orientados que podem ser definidos como uma fina textura com cristalitos nanométricos quando a imagem é aproximada, conforme mostra o inserto da Figura 11b. O tamanho dos grãos da Figura 11b, conforme calculado pelo DRX, corresponde a 2,7 nm de diâmetro, contendo uma textura rugosa (inserto da Figura 11b). Esta textura é claramente observável na morfologia do filme, mostrando que o mesmo não possui superfície de grãos lisa.

Já a análise MEV dos filmes contidos na Figura 11c possuem superfície rugosa com uma morfologia de grãos microcristalinos, conforme podemos observar tal imagem. Tais grãos apresentam estrutura piramidal equiparável com a Figura 11a, mas quando a imagem é aproximada podemos observar pequenos cristais em sua superfície, conforme também abordado

por Couto et. al. (2016) em seu trabalho, se caracterizando como uma morfologia que sofreu renucleação com diamantes nanocristalinos (DRDB), possuindo, assim, uma rugosidade na sua estrutura devido a estes grãos renucleados. É importante lembrar que a amostra DRDB apresenta uma maior concentração de argônio na mistura (160 sccm), implicando em uma menor concentração de hidrogênio (H_2) quando comparado ao filme DMDB (Figura 11a). Com pouco hidrogênio reagindo na superfície, o crescimento a partir de diferentes espécies é favorecido ocasionando o processo de renucleação dos grãos o que por consequência diminui também o tamanho dos mesmos (BOGDANOWICZ *et. al.*, 2013; SOUZA *et. al.*, 2014), neste trabalho a renucleação acontece após o grão ter se tornado microcristalino.

Desta forma, para as amostras estudadas com a presença de argônio na mistura de crescimento, as micrografias obtidas por MEV evidenciam que há uma mudança significativa no tamanho do grão de diamante e nas morfologias da superfície dos filmes. As imagens ilustram que, à medida que o gás argônio foi adicionado, a microestrutura continuamente muda de grãos bem definidos com facetas finas e lisas (Figura 11a) para uma estrutura formada por pequenos grãos que não são lisos (Figuras 11b e 11c), frequentemente denominada como filmes nanocristalinos ou renucleados (SARDINHA *et. al.*, 2017).

5.1.1.2 Análise Morfológica obtida a partir da Microscopia de Força Atômica (MFA)

As imagens de MFA estão apresentadas na Figura 12 e mostram a transição dos filmes de DMDB, para DNDB e depois para DRDB variando a mistura gasosa entre os mesmos. Os valores de rugosidade foram obtidos por MFA em áreas de $20 \times 20 \mu m$ e $5 \times 5 \mu m$ em três amostras diferentes. Estes valores acabaram variando muito em uma mesma amostra, devido ao tamanho da área analisada ser diferente, sendo observado para áreas maiores uma representação mais próxima do valor real da rugosidade e para as áreas menores um valor correspondente a rugosidade local, variando o valor conforme era modificado o local da imagem obtida, já que os filmes são policristalinos possuindo diversos grãos com tamanhos diferenciados. As imagens menores foram obtidas com o objetivo de visualizar melhor a superfície das três amostras, observando os grãos com mais nitidez. A partir das imagens 3D obtidas foi possível confirmar uma mudança no tamanho do grão de diamante e nas morfologias do filme conforme a quantidade de argônio era aumentada, evidenciando a análise feita pelo MEV dos três filmes. Este comportamento já era esperado, pois conforme a concentração de

argônio aumenta, o tamanho do grão diminui (SOUZA *et. al.*, 2014; SARDINHA *et. al.*, 2017), exceto para o filme DRDB por apresentar uma mistura de morfologias e grãos.

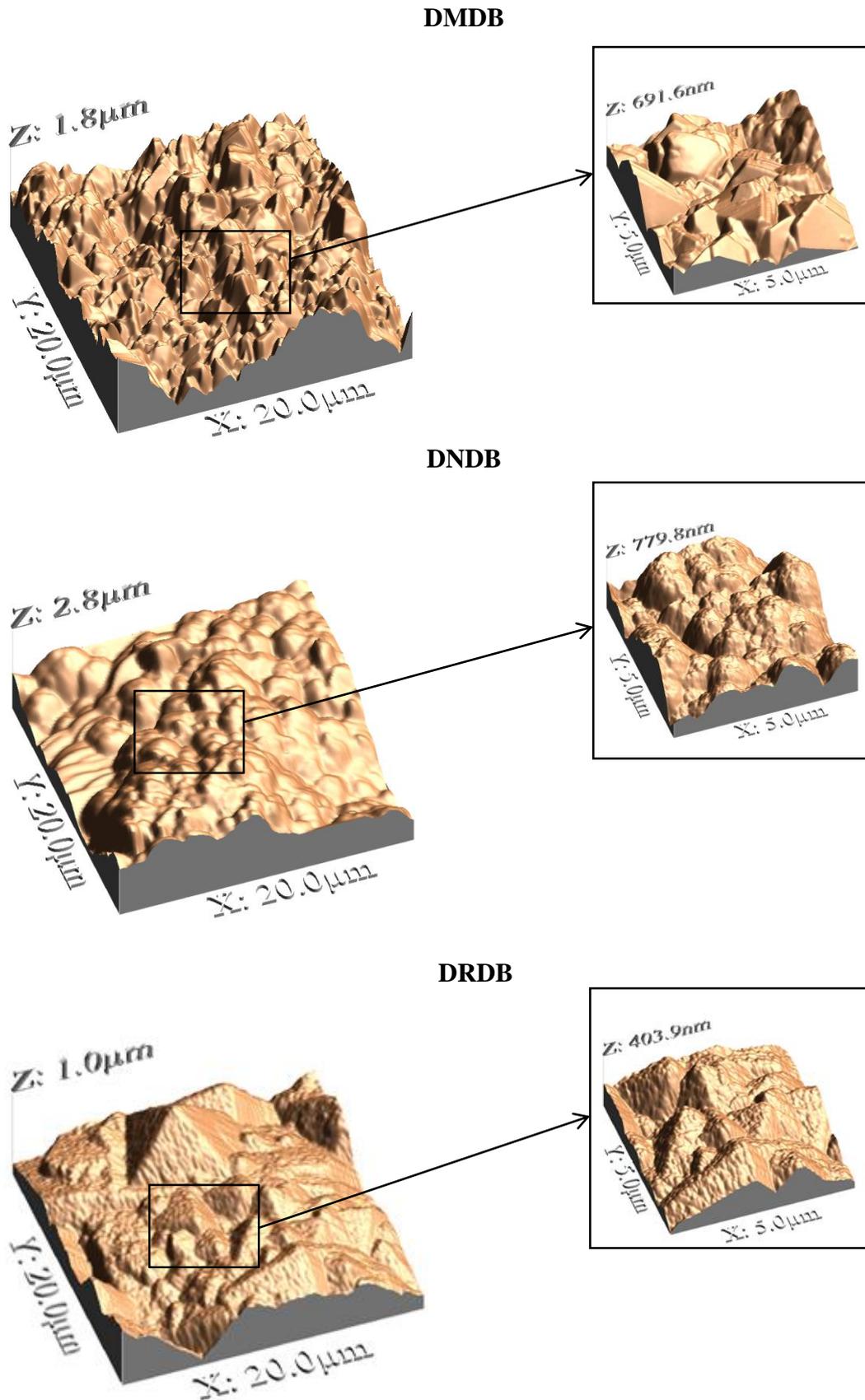


Figura 12: Imagens de MFA das amostras por variações na mistura gasosa.

Através das análises de MFA, que foram realizadas em três amostras distintas, foi possível obter os valores de rugosidade superficial, estando a média destes resultados apresentados na Tabela 05.

Tabela 05: Rugosidades em nanômetros obtidas pela MFA para as áreas de 20x20 micrômetros e 5x5 micrômetros para os filmes com diferentes misturas gasosas

Tipos de filmes	Rugosidade 20x20 μm	Rugosidade 5x5 μm
DMDB	409,0 nm	110,4 nm
DNDB	574,3 nm	149,6 nm
DRDB	492,5 nm	120,12 nm

Analisando os valores de rugosidade pode-se verificar que apresentam valores próximos um do outro quando levado em conta a rugosidade das imagens 5x5 μm , isso se deve a rugosidade ser uma média das alturas máxima e mínima em cada imagem. Como as imagens possuem grãos de diversos tamanhos, isto acaba por aproximar as rugosidades em cada imagem. Souza et.al. (2014), também destacou em seu trabalho a importância da análise da rugosidade em uma área maior, já que áreas menores favorecem resultados próximos, não evidenciando a real diferença na rugosidade das amostras. No entanto, quando analisamos uma área maior (20x20 μm), podemos destacar que o filme DNDB possui a maior rugosidade devido aos grãos nanocristalinos em sua estrutura. O filme DRDB possui uma rugosidade intermediária entre os demais filmes, isto se deve ao mesmo possuir uma mistura de morfologias micro e nanocristalina. Já o filme DMDB possui a menor rugosidade por apresentar maiores tamanhos de grãos e os mesmos serem lisos, conforme discutido anteriormente. Segundo Sardinha et. al. (2017), os resultados da rugosidade obtida para o DMDB e DNDB já era esperado ao considerar o tamanho dos grãos em cada amostra, sendo destacado em seu trabalho que o DNDB apresentava maior rugosidade que o microcristalino devido aos grãos nanométricos em sua morfologia.

5.1.2 Análise Estrutural

As análises estruturais foram realizadas para espectroscopia Raman e medidas de Difração de Raios X (DRX) das amostras.

5.1.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores

Na Figura 13 são mostrados os espectros Raman das amostras, realizados com os filmes deste trabalho numa faixa de 300 a 1800 cm^{-1} , onde é possível observar comportamentos diferentes, sendo estes dependentes da mistura gasosa. Segundo estudos realizados com os filmes DMDB, DNDB e DRDB, o pico do diamante em 1332 cm^{-1} é bem evidente e intenso na amostra sem argônio, o que é característico dos filmes microcristalinos para o comprimento de onda do laser utilizado nas medidas (514,5 nm), o que é comprovado pela morfologia mais facetada destes filmes. Já nos filmes nanocristalino e renucleado ainda é possível identificar o pico do diamante só que com menor evidência, devido a presença de Ar nessa amostra, além do mesmo se encontrar mais deslocado para valores menores do comprimento de onda, chegando por volta de 1326 cm^{-1} para o DRDB e de 1314 cm^{-1} para o DNDB. O deslocamento do pico de diamante para menor comprimento de onda pode estar relacionado com a tensão intrínseca expansiva (SOUZA *et. al.*, 2014). No filme DNDB ainda é observável um alargamento do pico proveniente da sobreposição da banda D da grafite (1326,4 cm^{-1}), comportamento normalmente observado em filmes com morfologia nanocristalina para as excitações Raman na região do visível (SOUZA *et. al.*, 2013).

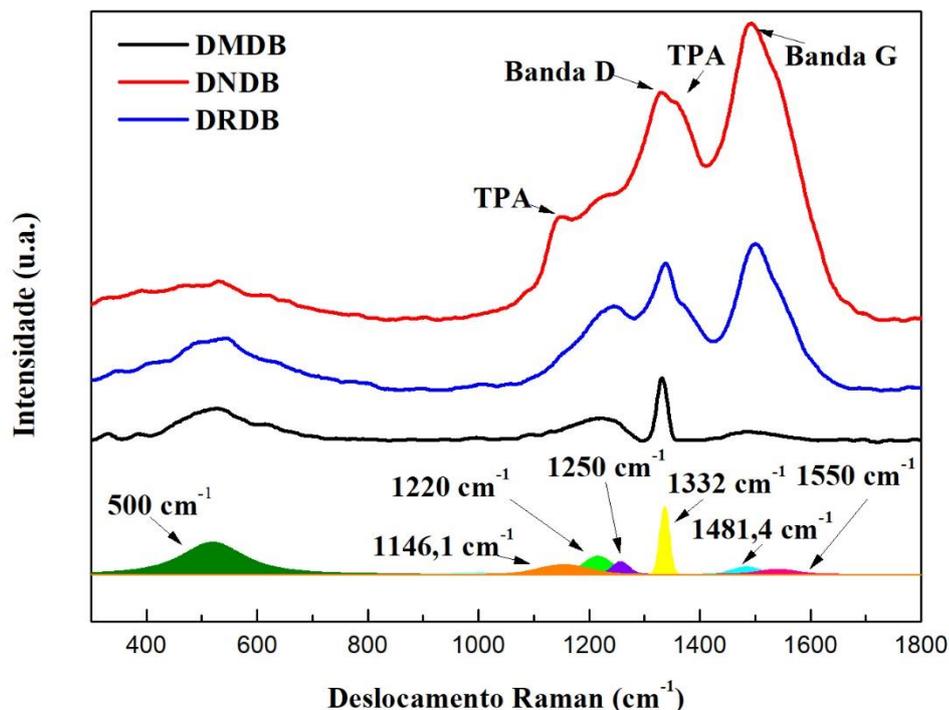


Figura 13: Espectros Raman dos filmes em função da diferença nas misturas gasosas

Os picos em $1146,1\text{ cm}^{-1}$ e $1481,4\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão tendem a aparecer conforme aumenta a quantidade de argônio na mistura, sendo identificado apenas nas amostras DNDB e DRDB (ARANTES *et. al.*, 2014). As bandas D ($1326,4\text{ cm}^{-1}$) e G (1550 cm^{-1}) da grafite que indicam a elevada presença de carbono sp^2 também estão presentes em todos os filmes, aumentando consideravelmente nas maiores concentrações de argônio, mostrando que os filmes que tem maior concentração de argônio apresentam características mais gráficas.

Observou-se também o surgimento de uma banda em 1220 cm^{-1} , característica dos filmes de diamante dopados com boro, que é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação de boro (VASCONCELOS *et. al.*, 2016). Esta banda aumenta significativamente com o aumento da concentração de argônio e a mudança de uma estrutura microcristalina para nanocristalina, associada a uma drástica redução no pico de diamante. O aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} também é observada. Esta banda é atribuída à vibração de pares de boro na estrutura do diamante (VASCONCELOS *et. al.*, 2016). Mais recentemente, estas bandas têm sido assunto de debate, e são associadas a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante ou com a presença de lacunas na rede cristalina (PEREIRA *et. al.*, 2017). Um pico similar em 1250 cm^{-1} tem sido obtido em espectros Raman de filmes de diamante nanocristalinos e corresponde às ligações do tipo sp^3 vinculadas ao carbono amorfo (BOGDANOWICZ *et. al.*, 2013). O fato é que a presença do dopante no filme aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalina, sendo estes maiores com o maior nível de dopagem e facilmente identificáveis pelas bandas em 500 e 1220 cm^{-1} .

A banda em torno de 500 cm^{-1} , que também pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, e que pode causar alguma distorção na rede do diamante foi estudada por Migliorini *et al.* (2015). É possível relacionar o comportamento desta banda com a identificação do nível de dopagem, estimando a quantidade de átomos de boro, aplicando-se a equação 9 citada no tópico 4.4.2. A Figura 14 mostra como exemplo uma deconvolução de um espectro Raman entre 400 a 700 cm^{-1} de uma amostra nanocristalina de 15000 ppm em 18 h de crescimento. Neste espectro a banda em 500 cm^{-1} é deconvoluída nas curvas Lorentziana e Gaussiana em verde, que somadas geram a curva em vermelho.

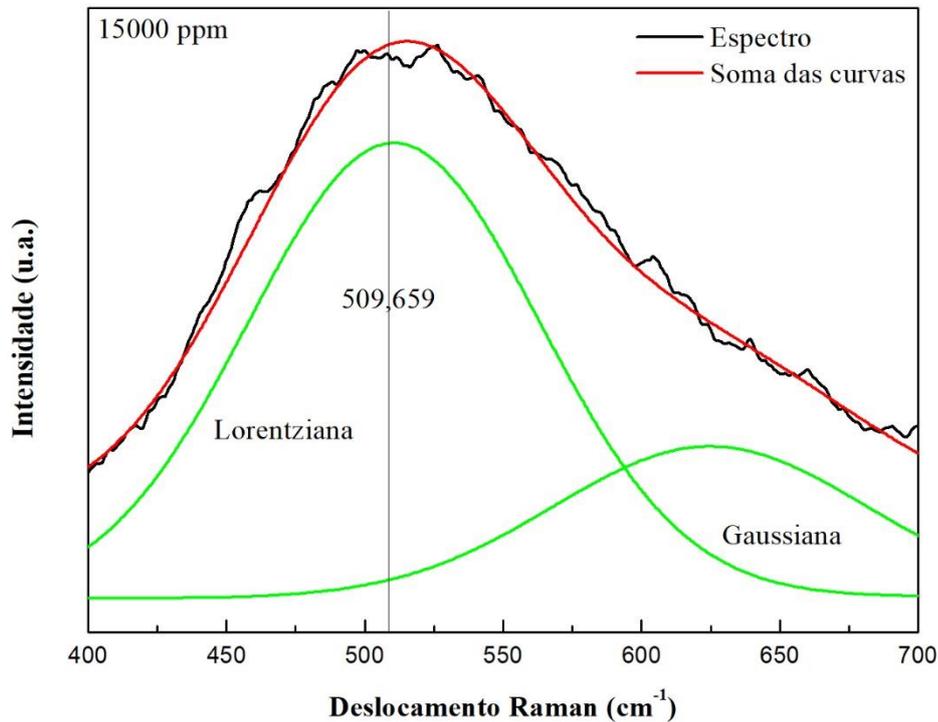


Figura 14: Exemplo de uma deconvolução de um trecho do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme nanocristalino de 15000 ppm e 18 h de tempo de crescimento, mostrando o centro da Lorentziana em $509,659 \text{ cm}^{-1}$.

Aplicando-se a equação 9 nas amostras deste trabalho foi possível estimar o número de portadores de boro incorporados aos filmes, correspondente ao boro substitucional. A Figura 15 mostra o número de portadores para os filmes com variação de argônio, sendo o número de portadores maior nos filmes com menores concentrações de argônio. Desta forma, observou-se que as três amostras possuíam quantidade de boro incorporada variada, sendo de $1,23 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para o DMDB, $3,43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o DNDB e de $1,12 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o DRDB. De acordo com a literatura (BENNET *et. al.*, 2013), quando o boro é introduzido no filme com dopagem da ordem de $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ o diamante apresenta propriedades de um semiconductor (sendo conhecido como hopping) e quando são incorporadas altas dopagens de boro $[B] > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ o diamante assume um comportamento metálico (WANG *et. al.*, 2015).

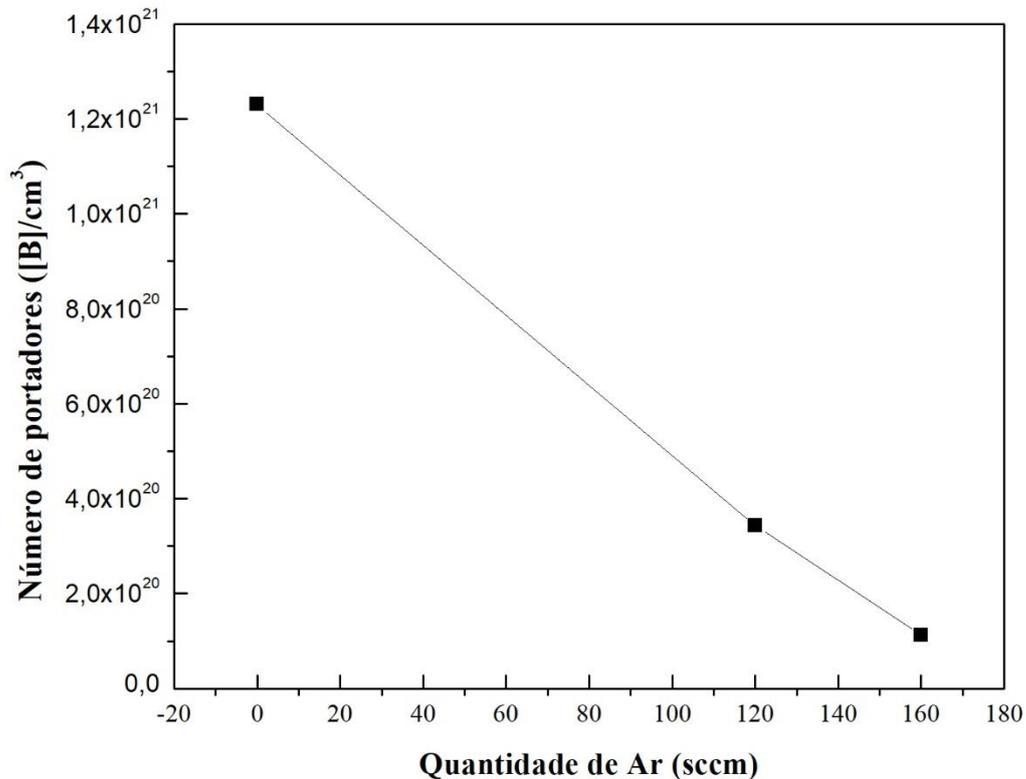


Figura 15: Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela equação 9 por variações da concentração de argônio.

Conforme citado anteriormente, é possível enquadrar o número de portadores com o tipo de transporte eletrônico que ocorre (ASHCHEULOV *et. al.*, 2013; MIGLIORINI *et. al.*, 2015). Vale lembrar que para a construção destas amostras o nível de dopagem foi mantido, porém houve uma mudança de algumas ordens de grandeza no número de portadores, ocasionada pela variação na quantidade de Ar. Assim, levando-se em conta o tipo de transporte eletrônico, em geral todos os filmes se enquadram em um transporte realizado por efeito “hopping”, pois os filmes possuem em torno de 10^{20} B/cm⁻³.

De acordo com a espectroscopia Raman as classificações quanto aos tipos de filme foram confirmadas, baseado nas análises dos espectros, as amostras sem argônio são características de DMDB, enquanto na amostra que apresenta estrutura microcristalina com renucleação de grãos nanocristalinos em sua estrutura tem-se um filme DRDB, pois este continua possuindo algumas características microcristalinas, mas é submetido a influência dos grãos nanocristalinos em sua superfície. Já os filmes que foram caracterizados morfologicamente como possuindo os menores grãos são DNDB.

5.1.2.2 Resultados das análises de Difração de Raios X (DRX) e aplicação da fórmula de Scherrer

A cristalinidade dos filmes e a composição e quantidade das fases presentes no material foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX). Devido à maior profundidade de penetração dos feixes de Raios X, ela permite analisar um volume maior do material, não privilegiando apenas as camadas superficiais, mas o volume do material, desde a superfície, passando pela interface e, finalmente, chegando até o substrato de titânio (BRAGA *et. al.*, 2015).

Os Difrátogramas de Raios X obtidos para este trabalho foram coletados com os ângulos 2θ no intervalo de 30° e 85° . Os difratogramas foram analisados com a base de dados JCPDS-PDF 03-0858, JCPDS-PDF 32-1383, JCPDS-PDF 73-0472 e alguns artigos (COUTO *et. al.*, 2013; SILVA *et. al.*, 2013; MIGLIORINI *et. al.*, 2014; BRAGA *et.al.*, 2015). Através dos espectros de Raios X, mostrados na Figura 16, é possível observar claramente os picos em 2θ igual a 44° e $75,5^\circ$ correspondentes a difrações do plano cristalográfico do diamante (111) e (220), confirmando a presença destas fases no material.

Os espectros de Raios X também mostram a formação da fase TiC relacionada aos picos (200), (220), (311) e (222), assim como a fase TiH relacionada aos picos (114) e (110), e das fases do Ti relacionadas aos picos (100), (002), (101), (200), (102), (110) e (103). Conforme discutido anteriormente, o crescimento de filmes de diamante em substratos de titânio é um desafio. Durante o processo de deposição de diamante, o carbono e o hidrogênio, presentes na atmosfera gasosa, difundem-se na matriz do titânio formando as fases TiC e TiH. A formação dessas fases está diretamente relacionada com as condições de crescimento, deste modo é muito importante o estudo dos melhores parâmetros de crescimento dos filmes de diamante sobre substratos de titânio. Os resultados obtidos por DRX são apresentados na Figura 16, mostrando as fases presentes em cada filme e a variação da intensidade, que pode estar relacionada com a morfologia superficial dos filmes.

Os difratogramas de Raios X das amostras nos permitem observar que o pico referente ao plano (111) é mais evidente nos filmes com menor percentual de argônio e que possuem características microcristalinas. Estes apresentam menores valores de rugosidade, conforme comprovado pela MFA. Já o pico referente ao plano (220) tende a ficar mais evidente conforme a concentração de argônio aumenta, devido ao aumento do processo de renucleação que pode favorecer a formação de outros planos cristalográficos (ALESSIO *et. al.*, 2017).

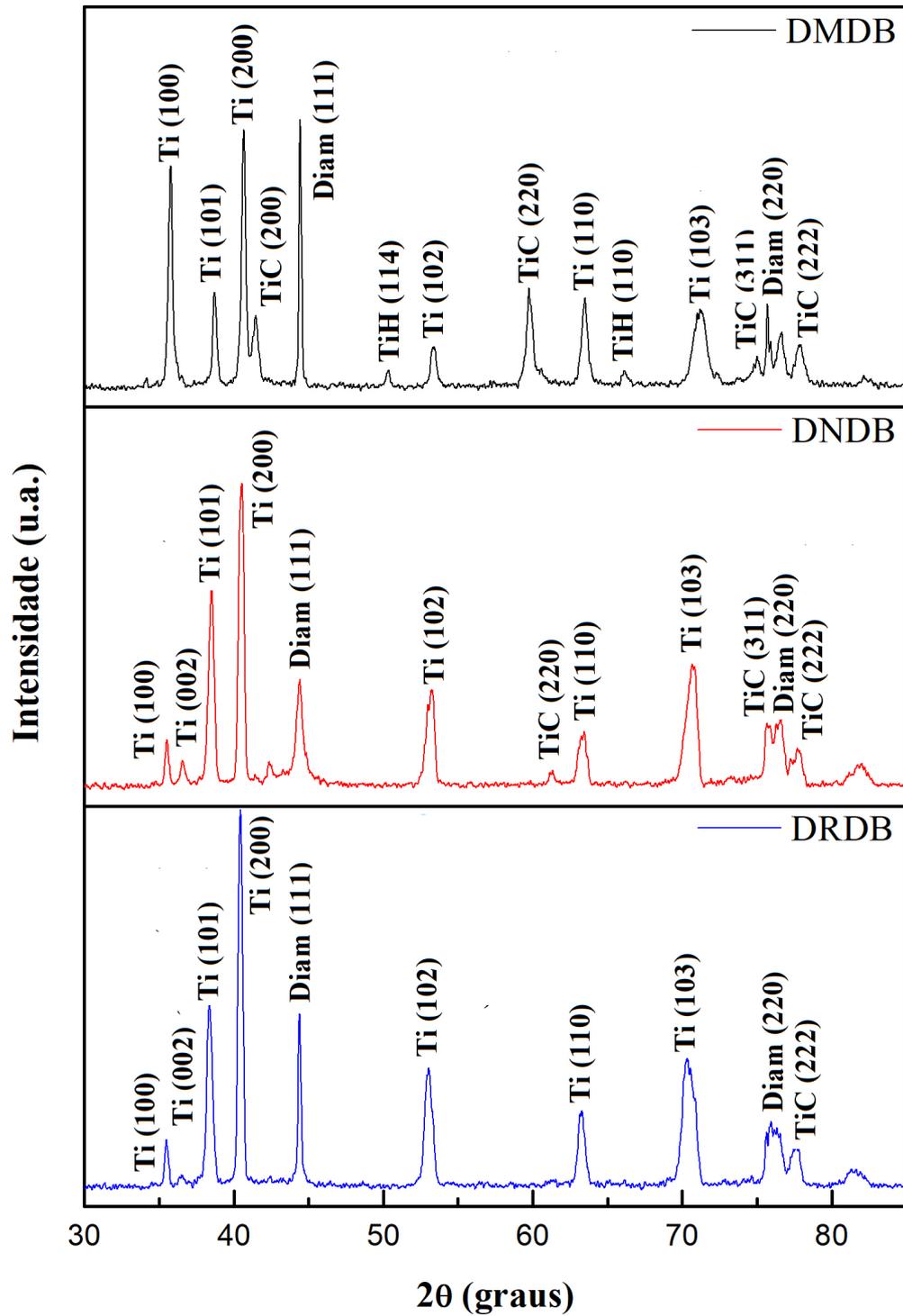


Figura 16: Difratoogramas de raios X obtidos dos filmes DDB com nível de dopagem 15000 ppm, sendo: DMDB para os filmes de diamante microcristalino dopado com boro, DNDB para os filmes de diamante nanocristalino dopado com boro e DRDB para os filmes de diamante renucleado dopado com boro.

Para o crescimento dos filmes DDB todas as amostras foram submetidas ao mesmo nível de dopagem, se analisarmos o pico referente ao plano (220) do DRX, veremos que para este plano a diferença na quantidade de argônio não teve participação efetiva, levando-se em conta as características dos grãos quando comparamos a morfologia dos três eletrodos. Isto acaba sendo mais uma evidência de uma real e maior contribuição do plano (111) no crescimento com a participação do boro, pois a dopagem não variou durante o crescimento e a participação do plano (220) manteve-se praticamente a mesma nas três amostras.

A Figura 17 mostra a relação entre os picos dos planos cristalográficos (111) e (220), onde pode-se notar a maior presença do plano (111) nos filmes com tamanhos de grãos maiores ou que tendem mais para a morfologia microcristalina, como no caso do DRDB que apesar de ter uma maior quantidade de argônio, apresenta a intensidade do pico (111) mais elevada do que o DNDB devido ao tamanho dos seus grãos que tendem mais para a morfologia microcristalina. Segundo os espectros de DRX (Figura 16), a intensidade do plano cristalino (220) praticamente se manteve, enquanto que a do plano (111) caiu consideravelmente com o aumento da concentração de Ar, exceto para a amostra DRDB como explicado anteriormente. Assim a mudança na relação $I_{(111)}/I_{(220)}$ mostrada no gráfico abaixo ocorre apenas devido a mudança no plano cristalino (111), que estão relacionados com filmes mais microcristalinos (ARANTES *et. al.*, 2014; SARDINHA *et.al.*, 2017).

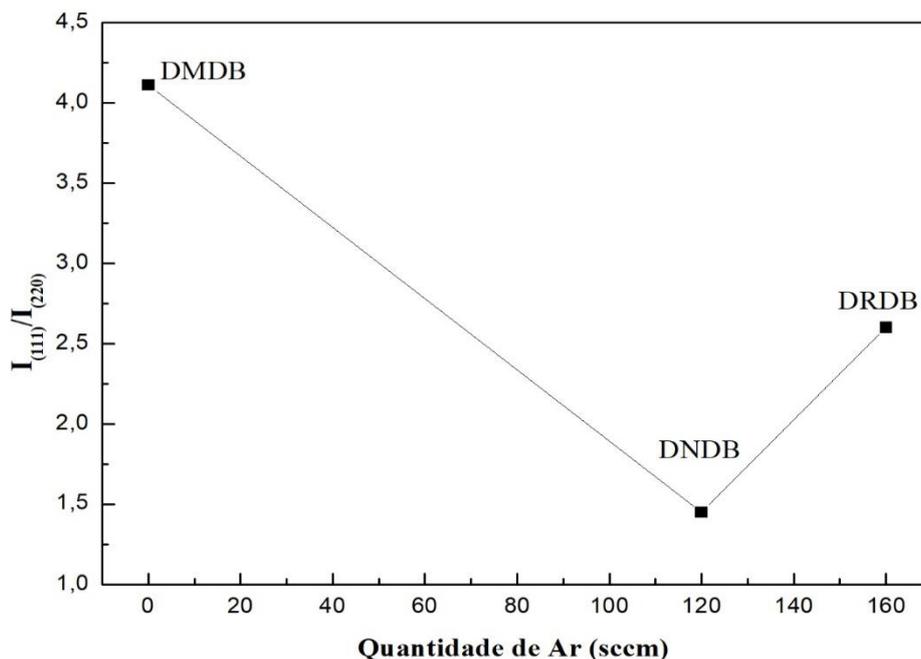


Figura 17: Gráfico da relação das intensidades dos picos $I_{(111)}/I_{(220)}$ em função da quantidade de Ar.

Estes planos (111) e (220) fornecem valiosas informações sobre os filmes. Com o DRX ainda é possível determinar o tamanho médio dos grãos. Segundo Shi et. al. (2016) as pequenas partículas ou cristalitos produzirão domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isto se traduz em um alargamento observável da linha de difração de Raios X. Considerando que este alargamento seja causado pelo tamanho limitado dos grãos, pode-se usar a fórmula de Scherrer para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos (hkl) (CROMPTON, 2015). A equação 10 mostra a fórmula utilizada para estimar o tamanho médio dos grãos.

$$\mathbf{L} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{equação 10})$$

Onde, β é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å) que depende do equipamento utilizado e o valor de K depende do material analisado, que para o diamante nanocristalino é de 0,89 e para o diamante microcristalino é 0,94 (BENNET, 2013). Em geral, o cálculo do tamanho dos grãos pela largura a meia altura do pico de difração, superestima o valor real, pois existe uma distribuição de tamanhos, os grãos maiores darão uma forte contribuição na intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico (BANSOD *et. al.*, 2017).

Na Figura 18 é apresentado o gráfico do tamanho médio do cristal pela concentração de argônio. Estes foram obtidos no plano (111) pela fórmula de Scherrer, equação 10, através da difração de Raios X das amostras, conforme explicado anteriormente. Como já apontavam as características morfológicas, o tamanho dos grãos caiu com o aumento da concentração de argônio, isto já esperado segundo a literatura (HE *et. al.*, 2015; SHI *et. al.*, 2016; SARDINHA *et.al.*, 2017), exceto para o filme DRDB, já que o mesmo apesar de apresentar maior quantidade de argônio da mistura, possui morfologia com tendência mais microcristalina com grãos relativamente maiores quando comparado a morfologia do filme DNDB. Assim, pode-se classificar o filme sem a presença de Ar como diamante microcristalinos dopados com boro (DMDB), por possuírem tamanho médio de grãos de 45,35 nm. O filme com 120 sccm de Ar apresenta tamanho médio de grão de 2,7 nm sendo classificado como DNDB por apresentar menor tamanho de grão quando comparado aos demais. Já o filme que apresenta a maior quantidade de argônio das amostras possui um tamanho médio de grão intermediário dentre as amostras, sendo de 24,9 nm, devido uma mistura de morfologias nano e micro neste filme, sendo classificado como DRDB. Este terceiro filme ao ser analisado a partir da intensidade de

pico (111) (Figura 17) e do tamanho de grão (Figura 18), mostrou ter mais características microcristalinas do que nanocristalinas, por este motivo houve um aumento no tamanho do seu grão quando comparado ao DNDB a partir da quantidade de argônio na mistura gasosa.

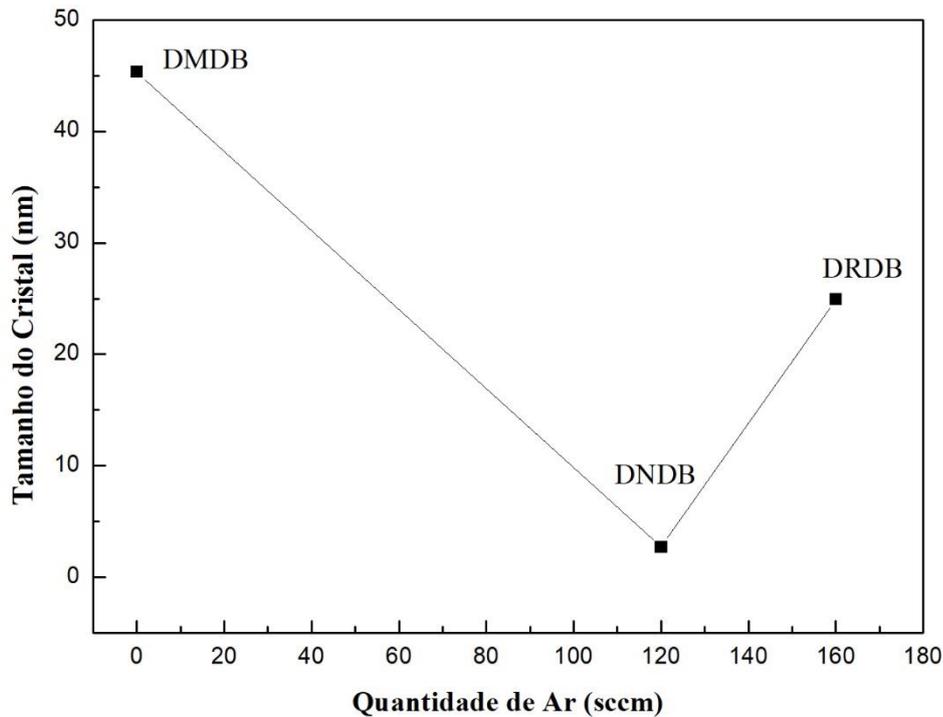


Figura 18: Gráfico do tamanho médio dos grãos estimado pela equação 10 para o plano cristalográfico (111) do diamante por diferentes quantidades de argônio na mistura gasosa

Além disso, é possível observar na Figura 16 uma diferença da intensidade dos picos relacionadas às camadas intermediárias de TiC e TiH que se formam durante o crescimento, onde podemos observar que dos três filmes utilizados, o DMDB poderá apresentar uma estrutura com maior influência do carbeto de titânio e do hidreto de titânio em sua estrutura, já que o mesmo possui maior intensidade destes planos quando comparado aos outros filmes. Com isso, os espectros apresentam o DMDB como o eletrodo que mais apresenta camadas intermediárias, quando comparada com as demais estruturas. Este fato se deve a diferença na estrutura cristalina dos filmes e a baixa rugosidade do DMDB quando comparado à estrutura do DNDB e DRDB, obtido pela diferença na mistura gasosa.

Os difratogramas de Raios X confirmam que as fases presentes nos filmes apresentam forte dependência com a mistura gasosa. Na medida em que finos filmes de diamante passam

pela transição de uma morfologia microcristalina, nanocristalina e microcristalina renucleado com nanocristalina, os difratogramas indicam que as condições de cada mistura gasosa alteram a intensidade de uma série de fases, que contribuem para a mudança na morfologia do diamante.

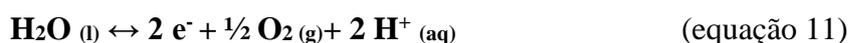
5.2 Caracterização Eletroquímica

As análises eletroquímicas da janela de potencial de trabalho e curvas de reversibilidades foram obtidas por meio da técnica de Voltametria Cíclica (VC). Nestas curvas foram aplicados os critérios de reversibilidade buscando avaliar a resposta cinética obtida, e assim caracterizar os três tipos de eletrodos.

5.2.1 Janela de Potencial

A determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos (janela de potencial) é um parâmetro que define a região que permite a detecção de reações de oxi-redução, as quais foram obtidas em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , num intervalo de potenciais de -3V e $+3\text{V}$ em velocidade de varredura de 30 mV/s , mostrando que os eletrodos DDB permitem a detecção de substâncias que possuem potenciais bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Estes resultados para os eletrodos de diamante também tem sido comprovados por outros trabalhos na literatura (MIGLIORINI *et. al.*, 2014; BRAGA *et. al.*, 2015; HE *et. al.*, 2015; SARDINHA *et. al.*, 2017).

A Figura 19 mostra as janelas de potenciais das amostras, com a seta indicando o sentido de varredura. A janela de potencial é obtida aplicando-se um potencial ao eletrodo com objetivo de obter a resposta. Em potenciais positivos (potencial anódico) há a formação de O_2 (equação 11), enquanto que em potenciais negativos (potencial catódico), há a formação de H_2 (equação 12).



Os sinais em corrente gerados a partir das reações citadas para a água podem mascarar o sinal em corrente gerado por qualquer analito que apresente potenciais de oxidação e redução nessas regiões, limitando, deste modo, as possibilidades de detecção do analito. No entanto, os eletrodos DDB apresentam uma vantagem intrínseca que é o fato de os processos de oxidação e redução da água ocorrerem em altos potenciais ampliando assim a faixa de trabalho (SARDINHA *et. al.*, 2017). Já o trecho onde a corrente tende a ser zero, entre essas duas reações é denominado de janela de potencial (variação de potencial). Observa-se que em todos os voltamogramas, os potenciais de redução e oxidação da água ocorrem em aproximadamente -0,75V e 2V vs Ag/AgCl, respectivamente. Apesar das pequenas variações do valor da janela de potencial de um filme em relação a outro, este ficou em torno de 3 V, independente da quantidade de argônio na mistura gasosa.

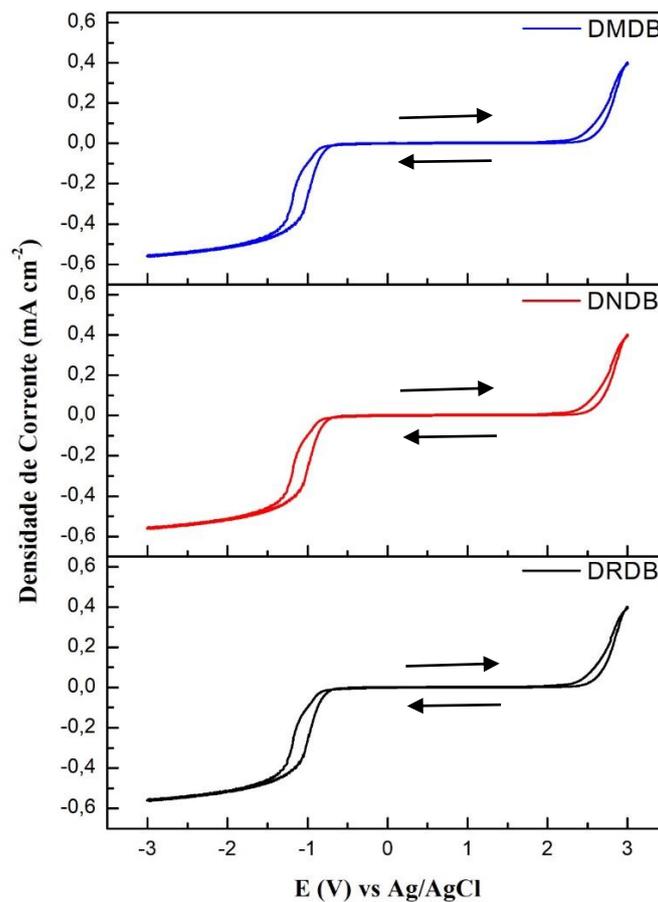


Figura 19: Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Com isso, podemos destacar que os filmes aqui trabalhados estão de acordo com os eletrodos encontrados na literatura, apresentando uma janela de potencial em torno de 3V, na qual podemos destacar que para a obtenção destes resultados se faz necessário considerar dois processos que atuam na condução destes filmes. O primeiro diz respeito a dopagem dos filmes, que para os filmes estudados todos possuíam a mesma dopagem, e o segundo aspecto, diz respeito aos filmes que possuem em sua morfologia grãos nanocristalinos que possuem no contorno dos grãos a influência do transpoliacetileno (TPA) que auxiliam na condução dos filmes. Desta forma, os eletrodos das três amostras possuem a vantagem de ter uma extensa janela de potencial para detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina, o carbono vítreo e o grafite (MIGLIORINI *et. al.*, 2014).

Ainda podemos destacar que as amostras também possuem uma corrente de fundo próxima de zero, em que comportamento capacitivo do eletrodo está relacionado com o carregamento da dupla camada elétrica. Deste modo, dependendo da aplicação destes eletrodos, por exemplo, como sensores, é muito importante destacar que a corrente de fundo não irá influenciar na obtenção da resposta eletroquímica.

5.2.2 Área Ativa e Reversibilidade dos Eletrodos DDB

Segundo Nie *et. al.* (2016), um dos critérios de reversibilidade consiste na diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}), devendo esta diferença ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível. Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão (SHI *et. al.*, 2016). A velocidade de varredura, ou seja, o quanto de potencial é aplicado em um segundo, pensando-se em uma aplicação do eletrodo, deve ser a maior possível, pois assim o processo de oxi-redução é completado mais rapidamente. É preciso lembrar que o comportamento dos eletrodos aqui estudados, estão sendo avaliados para uma única espécie, o ferrocianeto ($K_4Fe(CN)_6$) 1,0 mmol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹, muito utilizada na caracterização de filmes de diamante (BALDAN *et. al.*, 2013; ZANG *et. al.*, 2013). E pensar em uma aplicação destes eletrodos, implica testá-los em outras espécies eletroativas padrão para avaliar melhor o desempenho. E

finalmente expô-los ao ambiente com a espécie que se deseja avaliar, como por exemplo, na detecção de metais em várias matrizes diferentes (LU *et. al.*, 2017).

Além disso, podemos destacar que as características dos eletrodos, como as estudadas neste trabalho por meio das caracterizações através da rugosidade, área eletroquímica, terminações na superfície, números de portadores, dentre outras, definem um melhor ou pior comportamento eletroquímico. Assim, a reversibilidade dos filmes em velocidades de varredura maiores depende destas características, já que os processos classificados como reversíveis tornam-se irreversíveis a velocidades de varreduras elevadas, pois os íons se movimentam mais rapidamente em direção à superfície do eletrodo, e a transferência de carga na superfície pode ser desfavorecida.

Neste trabalho foram utilizadas velocidades de varredura de 5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV/s para avaliar a resposta dos eletrodos obtidos com diferentes morfologias e estruturas a partir da diferença na mistura gasosa dos mesmos, sendo mostrado na Figura 20 os voltamogramas cíclicos obtidos pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de -0,2V a 1V.

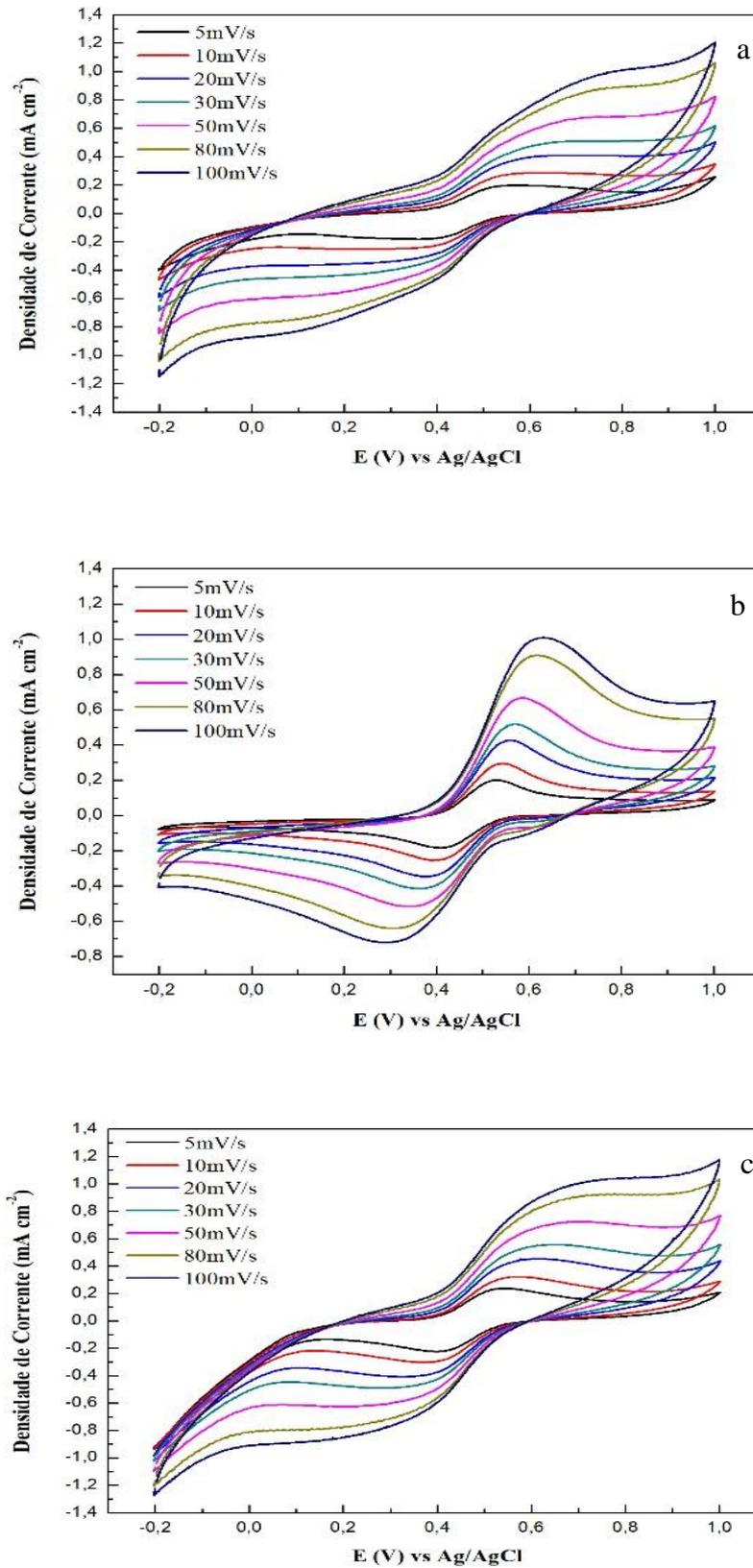


Figura 20: Voltamogramas do sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s para três tipos de eletrodos, sendo (a) DMDB, (b) DNDB e (c) DRDB.

Analisando as curvas de reversibilidade das amostras que são mostradas acima, pode-se notar que em todas estas, os picos referentes às reações de oxidação e redução estiveram presentes, reação esta que envolve a troca de um elétron (equação 13).



Além disso, a partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico a área ativa do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (equação 01), encontrando uma área de: 0,1061 cm² para o DMDB, 0,1215 cm² para o DRDB e de 0,1295 cm² para o DNDB. Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em comparação com a área geométrica (0,032 cm²). Este resultado pode ser justificado a partir das análises das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV e MFA, tais como a predominância dos grãos de diamante microcristalinos e nanocristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalográfica (111), segundo a análise estrutural realizada pelo DRX. Estas características favorecem a rugosidade dos filmes, o que resulta em uma área ativa maior do que a área geométrica dos mesmos.

A partir das curvas de reversibilidade foram calculados os valores de ΔE_p em função das velocidades de varredura, como mostrado na Figura 21. Avaliando-se as amostras quanto aos critérios de reversibilidade (NIE *et. al.*, 2016), podemos ver que todas as amostras apresentam comportamento quase-reversível, pois o valor de ΔE_p varia com a velocidade de varredura e os valores aproximam-se de 60 mV a velocidades de varredura menores. Porém a amostra de DNDB apresenta um melhor comportamento por possuir os menores valores de ΔE_p em altas velocidades de varredura. Valores estes bem menores que nas demais amostras, estando em torno de 83 mV para a máxima velocidade de varredura que é 100 mV/s.

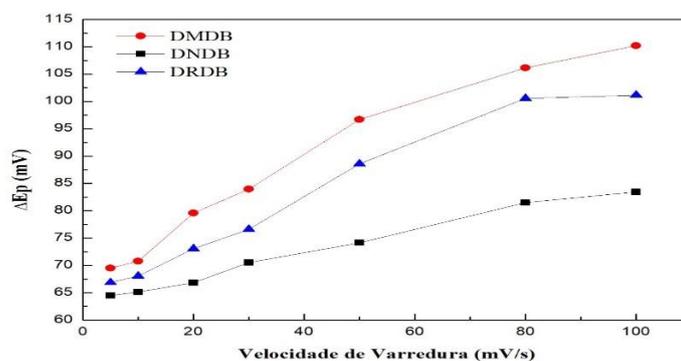


Figura 21: Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{p_c} - E_{p_a}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV/s) para diferentes concentrações de argônio nos filmes.

Já os filmes DMDB e DRDB apresentaram um pior desempenho, pois os valores de ΔE_p começaram a aumentar a partir das baixas velocidades de varredura, ficando cada vez mais distantes de 60 mV, sendo encontrado valores de 110 e 101 mV para a velocidade de varredura de 100 mV/s. No geral, o aumento do valor de ΔE_p em função da velocidade de varredura e o fato do mesmo ficar próximo a 60 mV em velocidades de varredura menores indicam um comportamento de eletrodo quase-reversível e com valor de ΔE_p constante o eletrodo indica um comportamento reversível, como os eletrodos utilizados neste trabalho apresentaram valores do ΔE_p de aproximadamente 66 mV em velocidades de varredura menores foram classificados como quase-reversíveis, segundo a literatura (BRAGA *et. al.*, 2015; SARDINHA *et. al.*, 2017)

Outro critério de reversibilidade aplicado a estes eletrodos foi apresentado na Figura 22. O comportamento quase-reversível é caracterizado quando I_p aumenta com $v^{1/2}$ de forma proporcional. Analisando a Figura 22, podemos observar que isto ocorre em todas as amostras.

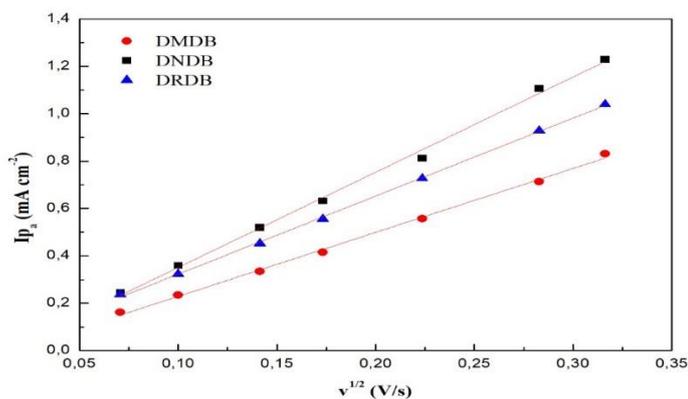


Figura 22: Corrente de oxidação (I_{p_a}) por raiz quadrada da velocidade de varredura dos três eletrodos a partir da diferença na mistura gasosa.

A partir da inclinação da reta obtida da Figura 22, foi obtido o coeficiente angular de cada reta para ajudar no cálculo dos valores da área eletroquímica, ou seja, a área do eletrodo onde ocorrem as reações de oxi-redução, explicada anteriormente pela equação de Randles-Sevcik (equação 1). É preciso ressaltar que a equação 1 é empregada em processos reversíveis, que tendem a ocorrer em velocidades de varredura baixas (SARDINHA *et. al.*, 2017). Esta equação só pôde ser aplicada neste trabalho para altas velocidades de varredura devido ao excelente comportamento linear obtido na Figura 22, onde a inclinação da reta é praticamente a mesma em baixas e altas velocidades de varredura. A equação foi aplicada para cada reta

referente a cada eletrodo. A literatura reporta que o aumento da inclinação da reta fornece um maior valor de área eletroquímica.

Os maiores valores de área eletroquímica, se considerarmos a diferença na mistura gasosa, acontecem nos filmes com estrutura nanocristalina (DNDB) que possuem menores tamanhos de grãos e com maiores quantidades de sp^2 (lembrando que este um bom condutor elétrico), o que poderia explicar essa maior área eletroativa nestes eletrodos. O filme DMDB apresentou área eletroquímica menor, mas relativamente próxima ao DNDB devido este filme microcristalino apresentar um maior número de portadores de boro, analisado por meio da espectroscopia Raman. Já no filme DRDB por apresentar uma mistura de morfologias micro e nano, se destacando em sua superfície uma combinação de maiores tamanhos de grãos e valores de rugosidade intermediários, os mesmos oferecem os valores de área eletroquímica intermediário entre o DNDB e DMDB. Esta análise sugeriu uma dependência das caracterizações morfológicas e estruturais com a área eletroquímica dos eletrodos.

De maneira geral, o aumento no número de portadores favoreceu um pouco o aumento da área eletroquímica para as amostras com tamanhos de grãos maiores (DMDB e DRDB), considerando que são as amostras com maior número de portadores, de aproximadamente $1,23 \times 10^{21}$ B/cm³. Assim, pode-se concluir que nos filmes DMDB o comportamento do boro substitucional domina a área ativa do eletrodo. E no caso do DNDB o que favoreceu o aumento na área eletroquímica foi os menores grãos que contribuíram para a rugosidade do filme e o conteúdo sp^2 em sua estrutura. Vale ressaltar que os melhores desempenhos dos eletrodos, segundo os critérios de reversibilidade, estiveram em geral nos filmes com menores tamanhos de grãos.

5.3 Validação da Metodologia Eletroanalítica

Para assegurar a confiabilidade de um método, se faz necessário avaliar uma série de parâmetros analíticos. Segundo o INMETRO (2016), a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda as exigências das aplicações analíticas, assegurando confiabilidade aos resultados. Além disso, deve apresentar seletividade, linearidade, faixa de trabalho, precisão, exatidão, limite de quantificação e limite de detecção adequadas à análise. Para este trabalho alguns parâmetros foram propostos e estão detalhados a seguir.

5.3.1 Seletividade

Conforme visto no tópico 3.6.1.1 da revisão bibliográfica, a seletividade tem como objetivo garantir a identidade do ativo que se deseja determinar, sendo uma medida da indiferença de método à presença, na amostra, de espécies que poderiam interferir na determinação do analito de interesse. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse.

A seletividade pode ser obtida de várias maneiras. Neste trabalho foi avaliada através do método da adição padrão (AP). Este método é utilizado quando não é possível obter a matriz (amostra) isenta da substância de interesse. Neste caso foram feitas duas curvas analíticas dos metais (0,001 a 0,006 mg/L de Cu e Fe), sendo uma com e a outra sem efeito da matriz (amostra de água do igarapé e de etanol combustível), construídas a partir de uma solução padrão de cobre e ferro e pela análise estatística do teste F conforme equação 14, sendo S^2 a variância amostral (ARCARI *et. al.*, 2017):

$$F(\text{cal}) = \frac{\text{média do } S^2_{\text{maior}}}{\text{média do } S^2_{\text{menor}}} \quad (\text{equação 14})$$

A seletividade será considerada satisfatória caso haja paralelidade entre as duas curvas o que é um indicativo de que não há interferência da matriz na determinação do analito de interesse e $F(\text{cal}) < F(\text{tab})$. Os resultados obtidos para o referido estudo foram adquiridos através de ensaios em quintuplicata e estão representados na Figura 23 utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L para meio aquoso, variando os parâmetros eletroquímicos, sendo o Potencial de deposição (E_{dep}) igual a -0,2 V para Cu e - 0,1V para Fe; o Tempo de deposição (T_{dep}) igual a 60 s para Cu e Fe; o Tempo de equilíbrio (T_{eq}) igual a 60 s para Cu e Fe; a Frequência (f) igual a 60 Hz para Cu e 70 Hz para Fe; e Amplitude (a) igual a 70 mV para Cu e 90 mV para Fe. E, na Figura 24 utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L em meio etanólico, sendo o Potencial de deposição (E_{dep}) igual a -0,4 V para o Cu e Fe; o Tempo de deposição (T_{dep}) igual a 60 s para Cu e Fe; o Tempo de equilíbrio (T_{eq}) igual a 60 s para Cu e 50 s para o Fe; a Frequência (f) igual a 50 Hz para Cu e 30 Hz para Fe; e Amplitude (a) igual a 70 mV para Cu e 100 mV para Fe.

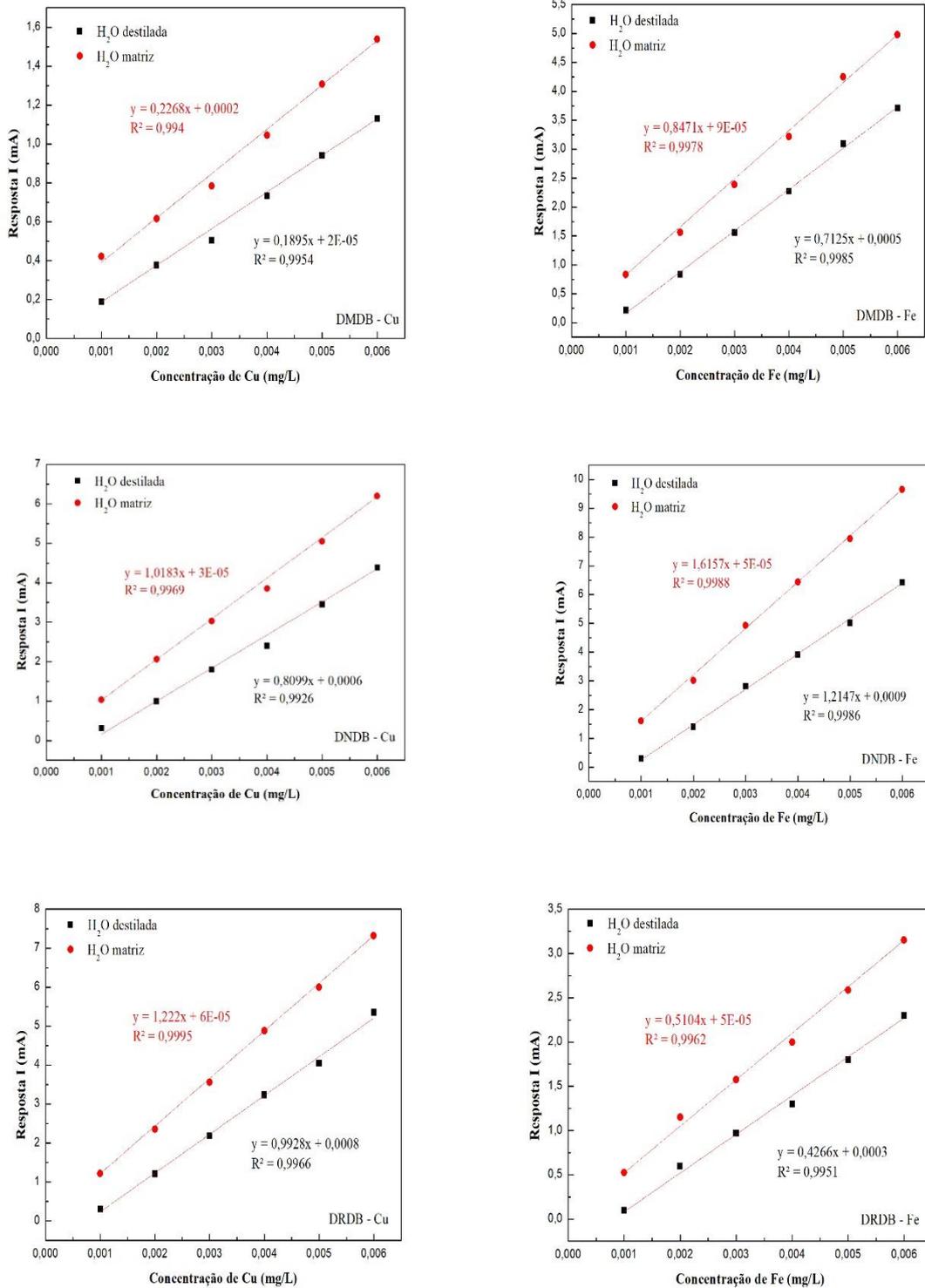


Figura 23: Curvas analíticas construídas a partir de solução estoque de cobre (Cu) e ferro (Fe) utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L para meio aquoso, variando os parâmetros eletroquímicos, sendo para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$.

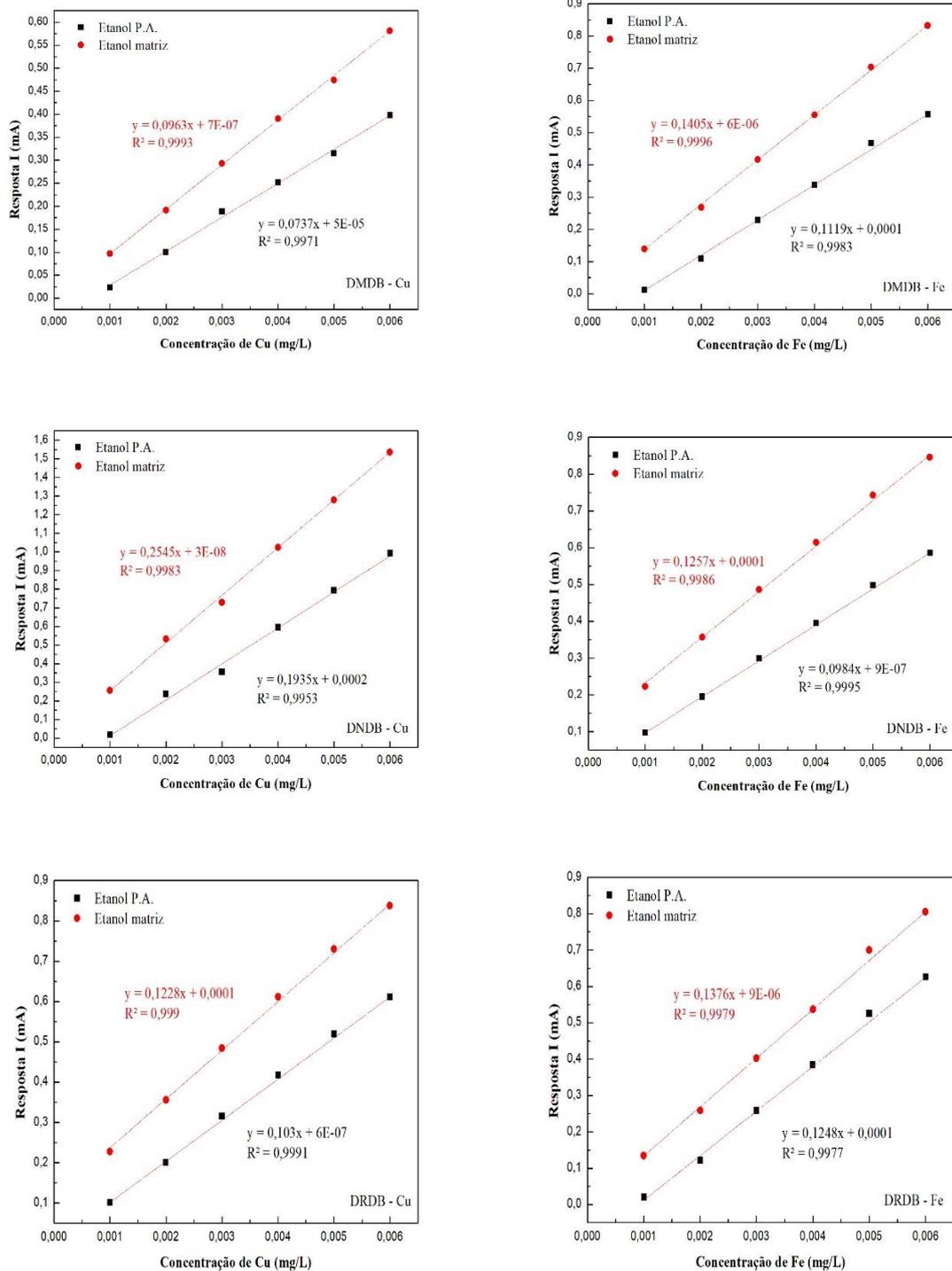


Figura 24: Curvas analíticas construídas a partir de solução estoque de cobre (Cu) e ferro (Fe) utilizando uma faixa de trabalho de 0,001 a 0,006 mg/L em meio etanólico, variando os parâmetros eletroquímicos, sendo para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$.

Como podemos observar nas Figura 23 e 24, as respectivas curvas são paralelas entre si para todos os eletrodos e apresentam coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99,

garantindo, com isso, a seletividade do método. Vale destacar que mesmo em face da ocorrência de alguns pontos que se encontram fora da curva quando comparado aos demais pontos, não houve prejuízo para o parâmetro da seletividade do método, pois a eliminação desses pontos fora da curva provoca um progresso do R^2 . Desta forma, conclui-se que mesmo diante da alteração da concentração original e da presença de um ponto anômalo, o método mostrou-se seletivo para a faixa de concentração analisada.

Em comparação com o estudo da paralelidade das duas curvas, foi realizado o teste F para verificar se existe diferença significativa entre as curvas, obtidas a partir das variâncias das replicatas das concentrações de ambas as curvas analíticas. As análises dos resultados do teste F foram obtidos conforme as Tabelas 06 e 07. Desta forma, como o F (calculado) < F (tabelado) a precisão das curvas não possui diferença significativa, o que comprova a garantia da seletividade.

Tabela 06: Teste F para o estudo da seletividade em meio aquoso para os três eletrodos

Teste F	
Média da Variância da H_2O_{matriz} Cu/DMDB	$1,18 \times 10^{-11}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Cu/DMDB	$2,49 \times 10^{-12}$
F (calculado)	4,738
Média da Variância da H_2O_{matriz} Fe/DMDB	$1,0093 \times 10^{-10}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Fe/DMDB	$2,06439 \times 10^{-11}$
F (calculado)	4,889
Média da Variância da H_2O_{matriz} Cu/DNDB	$1,2302 \times 10^{-9}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Cu/DNDB	$2,3198 \times 10^{-10}$
F (calculado)	5,303
Média da Variância da H_2O_{matriz} Fe/DNDB	$1,4295 \times 10^{-10}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Fe/DNDB	$2,5847 \times 10^{-11}$
F (calculado)	5,530
Média da Variância da H_2O_{matriz} Cu/DRDB	$1,5594 \times 10^{-9}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Cu/DRDB	$3,5641 \times 10^{-10}$
F (calculado)	4,375
Média da Variância da H_2O_{matriz} Fe/DRDB	$1,5347 \times 10^{-11}$
Média da Variância da H_2O_{deioniz} Fe/DRDB	$2,7848 \times 10^{-12}$
F (calculado)	5,510
$F^{4(N-1)}$ (tabelado)	6,388

Tabela 07: Teste F para o estudo da seletividade em meio etanólico para os três eletrodos

Teste F	
Média da Variância da Et_{matriz} Cu/DMDB	$2,4967 \times 10^{-9}$
Média da Variância da Et_{PA} Cu/DMDB	$5,027 \times 10^{-10}$
F (calculado)	4,966
Média da Variância da Et_{matriz} Fe/DMDB	$1,6732 \times 10^{-11}$

Média da Variância da E_{tPA} Fe/DMDB	$4,697 \times 10^{-12}$
F (calculado)	3,562
Média da Variância da $E_{t_{matriz}}$ Cu/DNDB	$2,9211 \times 10^{-11}$
Média da Variância da E_{tPA} Cu/DNDB	$5,433 \times 10^{-12}$
F (calculado)	5,374
Média da Variância da $E_{t_{matriz}}$ Fe/DNDB	$1,9954 \times 10^{-10}$
Média da Variância da E_{tPA} Fe/DNDB	$4,293 \times 10^{-11}$
F (calculado)	4,64
Média da Variância da $E_{t_{matriz}}$ Cu/DRDB	$3,7228 \times 10^{-9}$
Média da Variância da E_{tPA} Cu/DRDB	$6,521 \times 10^{-10}$
F (calculado)	5,708
Média da Variância da $E_{t_{matriz}}$ Fe/DRDB	$1,9936 \times 10^{-11}$
Média da Variância da E_{tPA} Fe/DRDB	$4,8933 \times 10^{-12}$
F (calculado)	4,074
F^{4(N-1)} (tabelado)	6,388

5.3.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada através da construção de uma curva analítica com sete níveis de concentração que abrangeu intervalo de concentração de 0,001 a 0,007 mg/L de Cu e Fe preparadas em meio aquoso e etanólico. Cada concentração desse intervalo foi preparada de acordo com o proposto no tópico 4.2.3 deste trabalho. As respectivas intensidades dos picos da técnica de voltametria de redissolução anódica referentes aos sinais para os íons Cu e Fe foram submetidas as análises de regressão pelo método de mínimos quadrados (MMQ), de modo a se construir curvas de calibração externa para cada analito conforme as Figuras 25, 26 e 27. A partir das curvas geradas, foi possível estabelecer a sensibilidade (coeficiente angular), o coeficiente linear e os coeficientes de correlação (R) e determinação (R^2) do método desenvolvido para os analitos escolhidos, bem como a confecção dos gráficos de resíduos estatísticos de cada metal analisado em cada matriz, a fim de se averiguar a qualidade das curvas analíticas construídas (MIRANDA *et. al.*, 2015). A confirmação e aceitabilidade da linearidade depende do R^2 , ao qual espera-se um valor superior a 0,99 (XIAO *et. al.*, 2016), além de uma distribuição aleatória entre valores positivos e negativos dos pontos residuais (MIRANDA *et. al.*, 2015) oriundos da regressão pelo MMQ. Se essa distribuição é aleatória, o referido gráfico não apresenta tendências de dispersão dos resíduos, sendo por isso, um indicativo de que a linearidade é satisfatória (XIAO *et. al.*, 2016). Os resultados obtidos a partir da regressão por meio do MMQ para o estudo da linearidade podem ser observados na Tabela 08. Os resultados obtidos para o referido estudo foram adquiridos através de ensaios em triplicata.

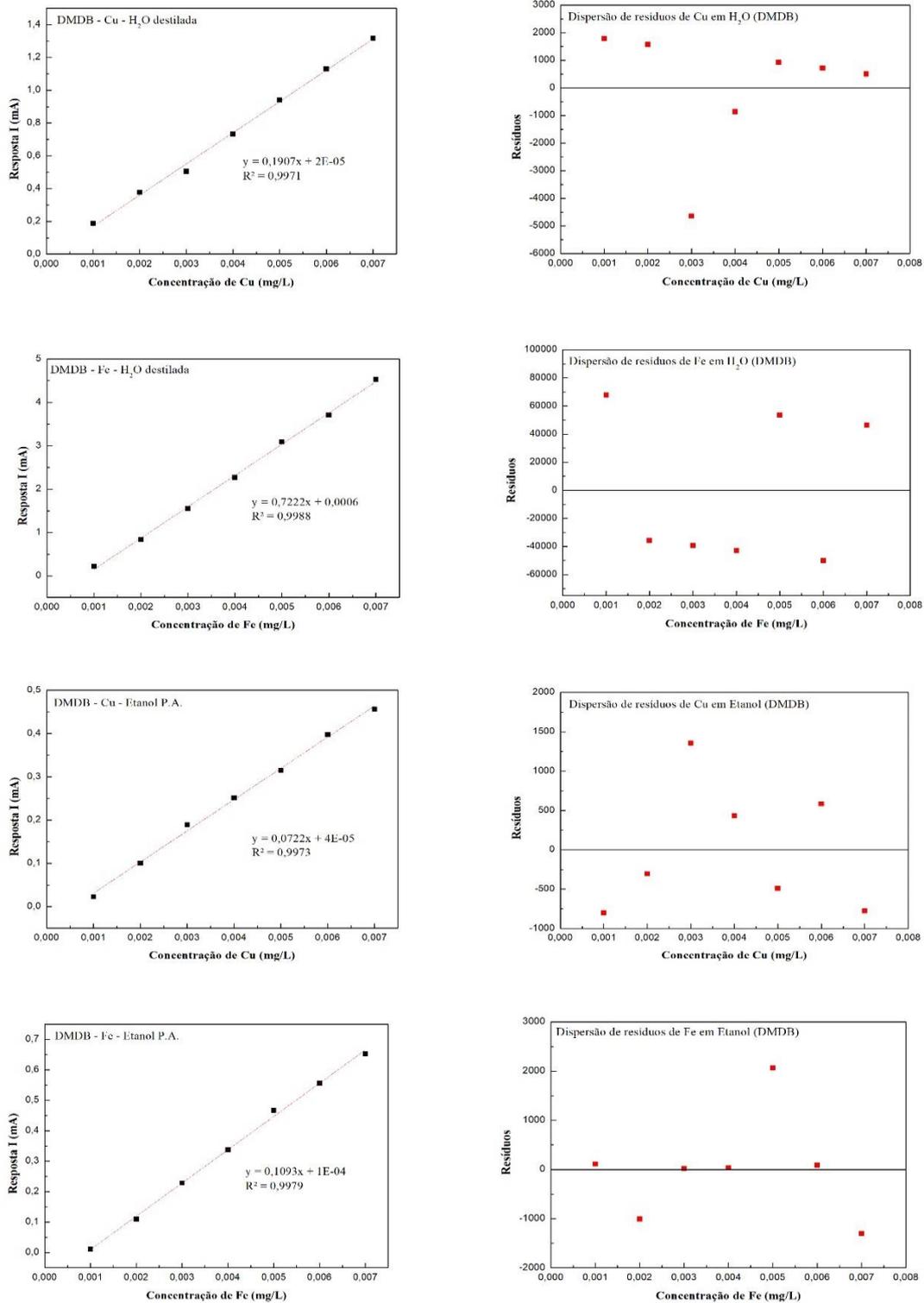


Figura 25: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DMDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{dep} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{dep} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{eq} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).

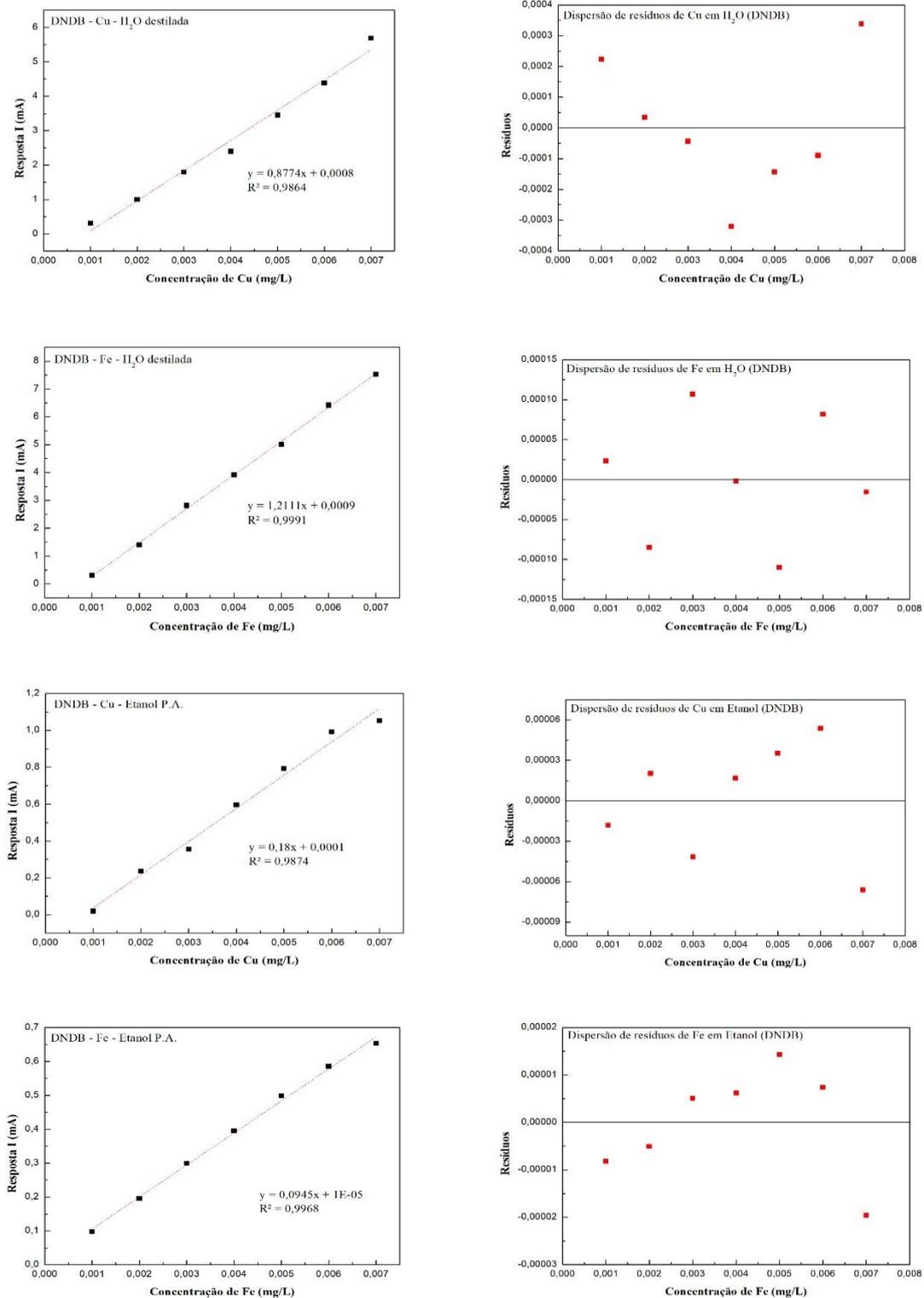


Figura 26: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DNDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V} / -0,1\text{V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{\text{dep}} = -0,4 \text{ V} / -0,4\text{V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).

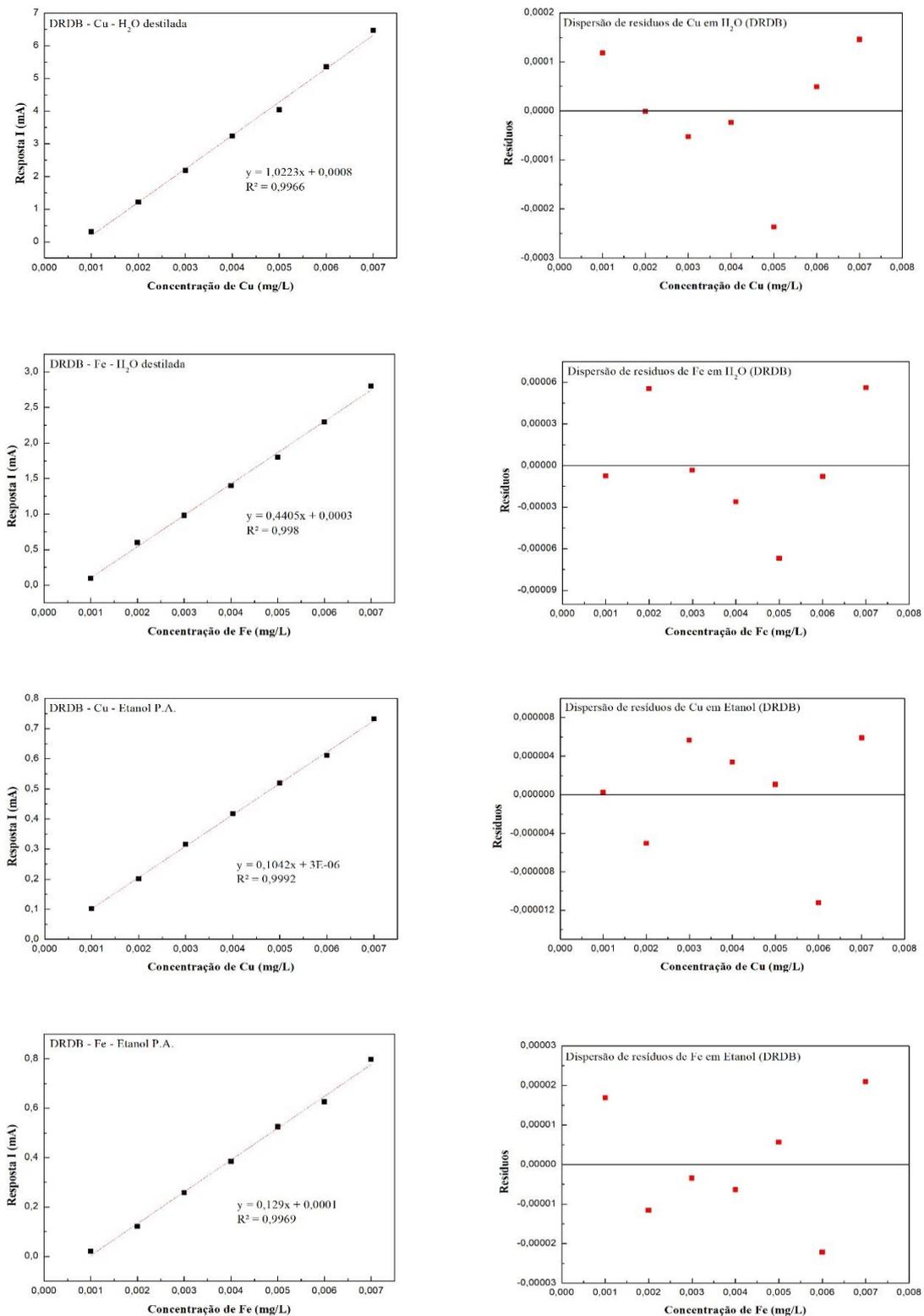


Figura 27: Gráfico das curvas analíticas e gráficos das dispersões de resíduos estatísticos obtidos para uma faixa de 0,001 mg/L a 0,007 mg/L para o eletrodo DRDB em meio aquoso (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V} / -0,1 \text{ V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz} / 70 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 90 \text{ mV}$) e etanólico (parâmetros eletroquímicos para o Cu/Fe, respectivamente: $E_{\text{dep}} = -0,4 \text{ V} / -0,4 \text{ V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s} / 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s} / 50 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz} / 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV} / 100 \text{ mV}$).

Tabela 08: Dados da linearidade obtidos pela regressão pelo método dos mínimos quadrados.

Analito	Matriz	Eletrodo	Equação da reta		R	R ²
			Coef. angular	Coef. linear		
Cu	H ₂ O	DMDB	y=0,1907x	2x10 ⁻⁵	0,9982	0,9971
Fe	H ₂ O		y=0,7222x	6x10 ⁻⁴	0,9994	0,9988
Cu	Etanol		y=0,0722x	4x10 ⁻⁵	0,9986	0,9973
Fe	Etanol		y=0,1093x	1x10 ⁻⁴	0,9989	0,9979
Cu	H ₂ O	DNDB	y=0,8774x	8x10 ⁻⁴	0,9931	0,9864
Fe	H ₂ O		y=1,2110x	9x10 ⁻⁴	0,9995	0,9991
Cu	Etanol		y=0,1800x	1x10 ⁻⁴	0,9936	0,9874
Fe	Etanol		y=0,0945x	1x10 ⁻⁵	0,9984	0,9968
Cu	H ₂ O	DRDB	Y=1,0223x	8x10 ⁻⁴	0,9983	0,9966
Fe	H ₂ O		Y=0,4405x	3x10 ⁻⁴	0,9988	0,998
Cu	Etanol		Y=10420x	3x10 ⁻⁶	0,9996	0,9992
Fe	Etanol		Y=0,1290x	1x10 ⁻⁴	0,9984	0,9969

A partir dos resultados obtidos, foi observado por meio da análise visual das curvas analíticas, bem como dos gráficos de dispersão de resíduos estatísticos dos metais em meio aquoso e etanólico, representados nas Figuras 25, 26 e 27, que os mesmos indicam que a linearidade das respectivas curvas analíticas se mostraram satisfatórias pois, para todos os dois metais, o R² é superior a 0,99 e as dispersões residuais apresentaram um padrão de distribuição aleatória ao longo do eixo das abcissas, com a exceção de duas curvas analíticas para o Cu, utilizando o eletrodo DNDB, que apresentaram o R² abaixo do valor recomendado pelo INMETRO (2016)

O coeficiente de determinação do Cu em meio aquoso e etanólico para o eletrodo DNDB, conforme pode ser visto na Figura 26, mostrou-se inferior a 0,99 e que os dois pontos a nível de concentração de Cu para o meio aquoso (0,004 mg/L e 0,007 mg/L) e dois pontos a nível de concentração de Cu para meio etanólico (0,003 mg/L e 0,007 mg/L) se mostraram discrepantes em relação aos demais. Após a identificação da resposta analítica anômala, optou-se por eliminar os pontos discrepantes, conforme pode ser observado nas Figuras 28 e 29, tendo em vista que tal eliminação (rejeitado a nível de 90% pelo teste Q de rejeição de resultados) não prejudicaria a linearidade, pois ainda restaria pelo menos cinco níveis de concentração que é a quantidade mínima especificada na literatura para construção de uma curva analítica (MIRANDA *et. al.*, 2015).

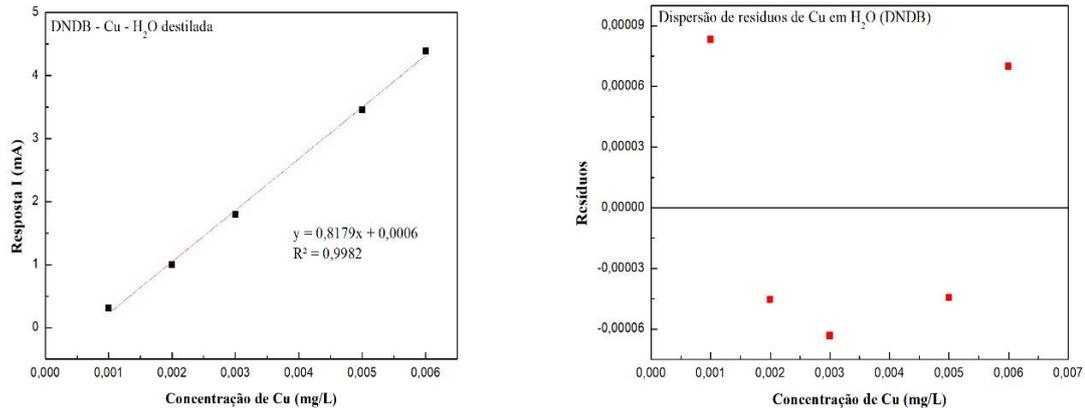


Figura 28: Gráficos da curva analítica e dispersão de resíduos estatísticos do Cu em meio aquoso com 5 níveis de concentração ($E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$; $f = 60 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$).

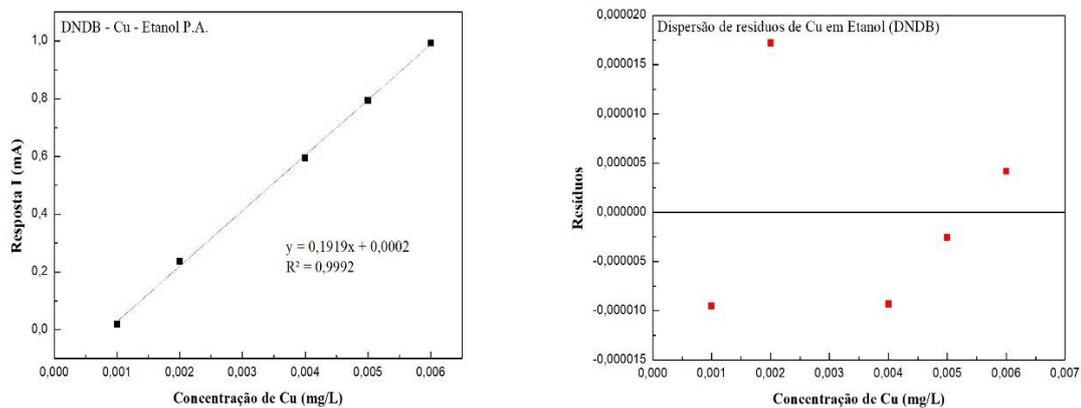


Figura 29: Gráficos da curva analítica e dispersão de resíduos estatísticos do Cu em meio etanólico com 5 níveis de concentração ($E_{\text{dep}} = -0,4 \text{ V}$; $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$; $T_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$; $f = 50 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$).

O valor médio das respostas não anômalas para estes dois casos foi suficiente para resultar em um R^2 superior a 0,99. Além disso, diante das Figuras 28 e 29, podemos observar que os resíduos estatísticos das curvas do Cu em meio aquoso e etanólico para o eletrodo DNDB se distribuem aleatoriamente ao longo do eixo das abcissas, evidenciando, desta forma, a linearidade da curva para estes analitos nas duas matrizes com o mesmo eletrodo.

5.3.3 Precisão

A precisão do método foi avaliada em termos de repetitividade (ensaio intradia) e os resultados expressos em termos de coeficiente de variação (CV) das intensidades dos picos de redissolução anódica obtidos a partir das curvas analíticas construídas com os padrões de cada

metal de interesse durante o estudo da linearidade. Desta forma o ensaio da precisão intradia e da linearidade do método foram simultaneamente realizados. Os resultados foram obtidos segundo o coeficiente de variação da equação 15, e coeficiente de variação de Horwitz (CVH), segundo a equação 16, que revela a variação máxima aceitável. A repetitividade será considerada satisfatória caso CV seja inferior a 10% e menor que CVH (ALBANO *et. al.*, 2015).

$$CV = \frac{(\text{DESVIO PADRÃO})}{(\text{MÉDIA})} \times 100 \quad (\text{equação 15})$$

$$CVH = 2^{1-(0,5 \times \text{Log CONCENTRAÇÃO MÉDIA})} \quad (\text{equação 16})$$

5.3.3.1 Repetitividade

O estudo da repetitividade foi realizado através do ensaio de três soluções matriz de água e etanol fortificadas a nível de 0,001, 0,004 e 0,007 mg/L de Cu e Fe preparadas conforme o tópico 4.2.3. Cada ensaio foi realizado três vezes em quintuplicata para cada nível de fortificação sendo, para cada um desses níveis, registrada a média, o desvio padrão amostral e o coeficiente de variação. A Tabela 09 expressa o resumo final dos dados consequentes de cada ensaio realizado em termos de coeficiente de variação das médias e o coeficiente de Horwitz. A aceitabilidade da precisão está condicionada a um CV inferior a 10% (ARCARI *et. al.*, 2017) e conforme pode-se verificar, para toda a faixa de concentração os resultados calculados ficaram abaixo de 10% indicando que o método desenvolvido apresenta repetitividade e precisão satisfatórias.

Tabela 09: Coeficientes de variação das medias dos picos de VRA obtidos e o coeficiente de variação de Horwitz

Matriz H ₂ O	Nível de fortificação (mg/L)	CV Médio (%)	CVH (%)	Matriz Etanol	Nível de fortificação (mg/L)	CV Médio (%)	CVH (%)
DMDB/Cu	0,001	0,4909	5,65	DMDB/Cu	0,001	0,5195	5,65
	0,004	0,4438	4,58		0,004	0,3755	4,58
	0,007	0,7004	4,21		0,007	0,1742	4,21
DMDB/Fe	0,001	0,3429	5,65	DMDB/Fe	0,001	0,5389	5,65
	0,004	0,1543	4,58		0,004	0,3387	4,58
	0,007	0,4445	4,21		0,007	0,3658	4,21
DNDB/Cu	0,001	0,1240	5,65	DNDB/Cu	0,001	0,4452	5,65
	0,004	0,1322	4,58		0,004	0,6166	4,58
	0,007	0,9311	4,21		0,007	0,4289	4,21
DNDB/Fe	0,001	0,1188	5,65	DNDB/Fe	0,001	0,6279	5,65
	0,004	0,1267	4,58		0,004	0,5529	4,58
	0,007	0,2931	4,21		0,007	0,2156	4,21
DRDB/Cu	0,001	0,2859	5,65	DRDB/Cu	0,001	0,1424	5,65
	0,004	0,3146	4,58		0,004	0,1116	4,58
	0,007	0,4731	4,21		0,007	0,6388	4,21
DRDB/Fe	0,001	0,2516	5,65	DRDB/Fe	0,001	0,4289	5,65
	0,004	0,6293	4,58		0,004	0,6380	4,58
	0,007	0,2744	4,21		0,007	0,2653	4,21

5.3.4 Exatidão

A exatidão da metodologia foi avaliada em termos do percentual de recuperação de soluções fortificadas da faixa de trabalho. Para esta faixa, as concentrações controles para a determinação do percentual de recuperação foi estabelecida a nível de baixa (0,001 mg/L), média (0,004 mg/L) e alta (0,007 mg/L) concentração, de acordo com a equação 17 (INMETRO, 2016).

$$\%R = \frac{\text{Concentração de Cu encontrado} - \text{Concentração de Cu branco}}{\text{Concentração de Cu adicionado}} \times 100 \quad (\text{equação 17})$$

5.3.4.1 Percentual de Recuperação

Semelhante ao ensaio de precisão, o ensaio da exatidão ocorreu simultaneamente ao ensaio da linearidade. Para cada nível de concentração controle determinou-se os percentuais de recuperação a partir dos dados de regressão de suas respectivas curvas analíticas e das intensidades médias de seus respectivos picos de redissolução anódica. Na Tabela 10 estão

expressas as concentrações calculadas a partir das curvas analíticas e os percentuais de recuperação calculados conforme descrito na revisão bibliográfica e neste tópico do trabalho.

Tabela 10: Concentrações calculadas a partir das curvas de controle de baixa, média e alta concentração e os percentuais de recuperação dos metais de interesse em meio aquoso e etanólico.

Matriz H ₂ O	Ponto (mg/L)	Conc. da curva (mg/L)	%R	Matriz Etanol	Ponto (mg/L)	Conc. da curva (mg/L)	%R
DMDB/Cu	branco	0,00108	-	DMDB/Cu	branco	0,00109	-
	0,001	0,00179	71		0,001	0,00203	94
	0,004	0,00492	96		0,004	0,00444	83,7
	0,007	0,00821	101,8		0,007	0,00739	90
DMDB/Fe	branco	0,00125	-	DMDB/Fe	branco	0,00133	-
	0,001	0,00237	112		0,001	0,00234	101
	0,004	0,00503	94,5		0,004	0,00481	87
	0,007	0,00845	102,9		0,007	0,00751	88,3
DNDB/Cu	branco	0,00141	-	DNDB/Cu	branco	0,00160	-
	0,001	0,00236	111		0,001	0,00235	75
	0,004	0,00535	98,5		0,004	0,00522	90,5
	0,007	0,00873	104,6		0,007	0,00798	91,1
DNDB/Fe	branco	0,00139	-	DNDB/Fe	branco	0,00111	-
	0,001	0,00249	110		0,001	0,00223	112
	0,004	0,00544	101,2		0,004	0,00512	100,2
	0,007	0,00880	105,9		0,007	0,00781	95,7
DRDB/Cu	branco	0,00179	-	DRDB/Cu	branco	0,00116	-
	0,001	0,00268	89		0,001	0,00221	105
	0,004	0,00593	103,5		0,004	0,00458	85,5
	0,007	0,00896	102,4		0,007	0,00745	89,5
DRDB/Fe	branco	0,00113	-	DRDB/Fe	branco	0,00107	-
	0,001	0,00206	93		0,001	0,00217	110
	0,004	0,00499	96,5		0,004	0,00515	102
	0,007	0,00855	106		0,007	0,00756	92,7

Em algumas situações, o intervalo de recuperação pode variar de 50 a 150%, dependendo da complexidade analítica ou da amostra, desde que a precisão seja até $\pm 15\%$ (ALBANO *et al.*, 2015). Para os ensaios de exatidão deste trabalho espera-se que o percentual de recuperação calculado esteja dentro do intervalo de 70 a 110% estipulado pela AOAC (do inglês, Association of Official Analytical Chemists) (MIRANDA *et al.*, 2015). A Figura 30 é a representação gráfica do percentual de recuperação calculado a nível de baixa, média e alta concentração.

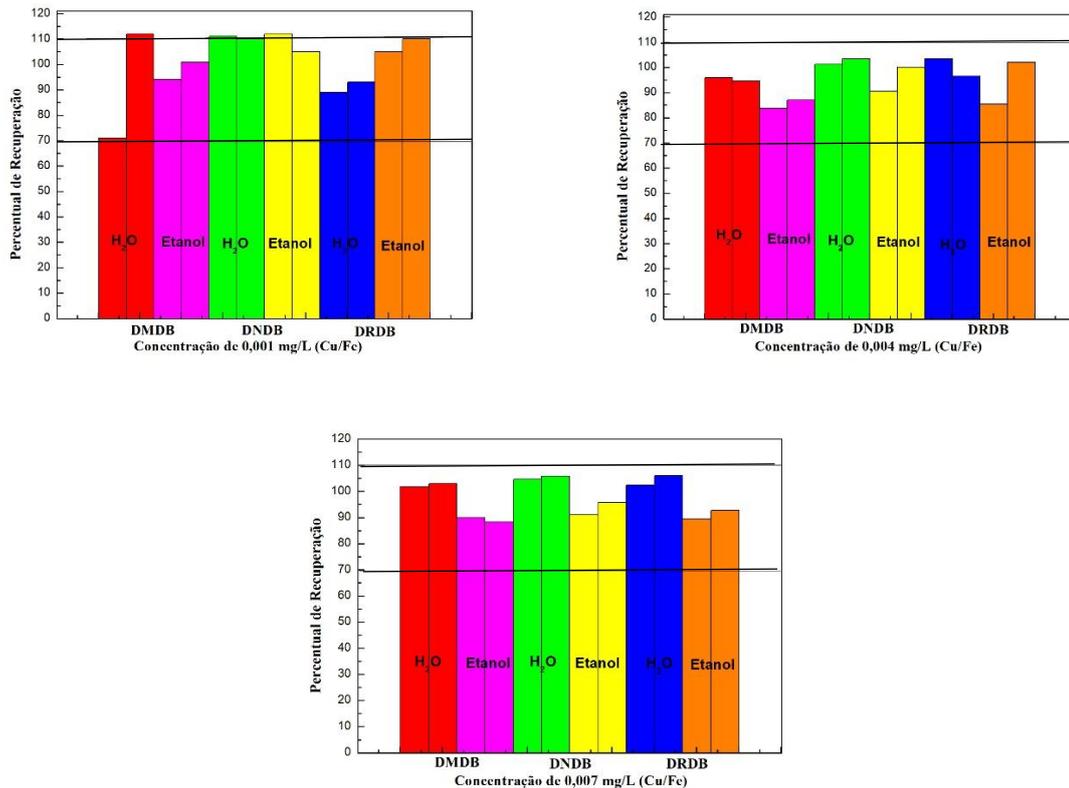


Figura 30: Gráfico dos percentuais de recuperação a nível de baixa (0,001 mg/L), média (0,004 mg/L) e alta (0,007 mg/L) concentração para os metais Cu e Fe em meio aquoso e etanólico.

Na Figura 30 a representação gráfica do percentual de recuperação calculado a nível de baixa concentração (0,001 mg/L) apresentou para o metal ferro em meio aquoso com o eletrodo DMDB um percentual de recuperação ligeiramente superior a 110%, assim como o metal cobre em meio etanólico para o eletrodo DNDB apresentou também um percentual ligeiramente maior que 110%, mas de modo geral, estas pequenas variações não comprometeram a exatidão do método. Já para os outros eletrodos e analitos analisados com este nível de controle, os resultados apresentaram um percentual de recuperação satisfatório, uma vez que se ajustaram dentro do intervalo de 70% a 110% previsto.

As outras representações gráficas dos percentuais de recuperação calculados a nível de média (0,004 mg/L) e alta (0,007 mg/L) concentração apresentaram um satisfatório percentual de recuperação, uma vez que se ajustaram dentro intervalo previsto. Considerando que os resultados de CV obtidos durante o ensaio de precisão em termos de repetitividade intradia foram inferiores a 10% e que os resultados obtidos para o ensaio de exatidão, em termos de percentual de recuperação mantiveram-se dentro do intervalo previsto, conforme preconizado

na literatura (ALBANO *et al.*, 2015), conclui-se que o método apresenta satisfatória precisão e exatidão, garantindo desta forma confiabilidade aos resultados obtidos pelo método proposto.

5.3.5 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os ensaios dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram realizados por meio da análise em septuplicata de 50 ml de uma solução de 0,0005 mg/L de Cu e Fe, preparada da mesma forma que as concentrações para a obtenção da curva analítica ao longo de três dias, sendo realizado 3 detecções no primeiro dia, 2 duas detecções no segundo dia e 2 detecções no terceiro dia de análise dos três eletrodos para duas matrizes diferentes, onde foram avaliados a intensidade do pico correspondente a detecção do Cu e Fe.

Para a obtenção dos resultados do LD e LQ foi realizado primeiro um estudo de comparação destes limites em meio aquoso e etanólico em água destilada e etanol P.A. para depois comparar com o estudo realizado nas matrizes. Este estudo se fez necessário para saber primeiro a quantidade mínima detectável pelos três eletrodos e segundo para se obter a concentração mínima detectável na matriz, já que esta possui uma quantidade significativa dos analitos em estudo, sendo necessário realizar diluições nas matrizes antes de fazer o estudo dos LD e LQ (INMETRO, 2016).

Desta forma, os passos para o cálculo do LD e LQ seguiram o seguinte esquema mostrado na Figura 31:

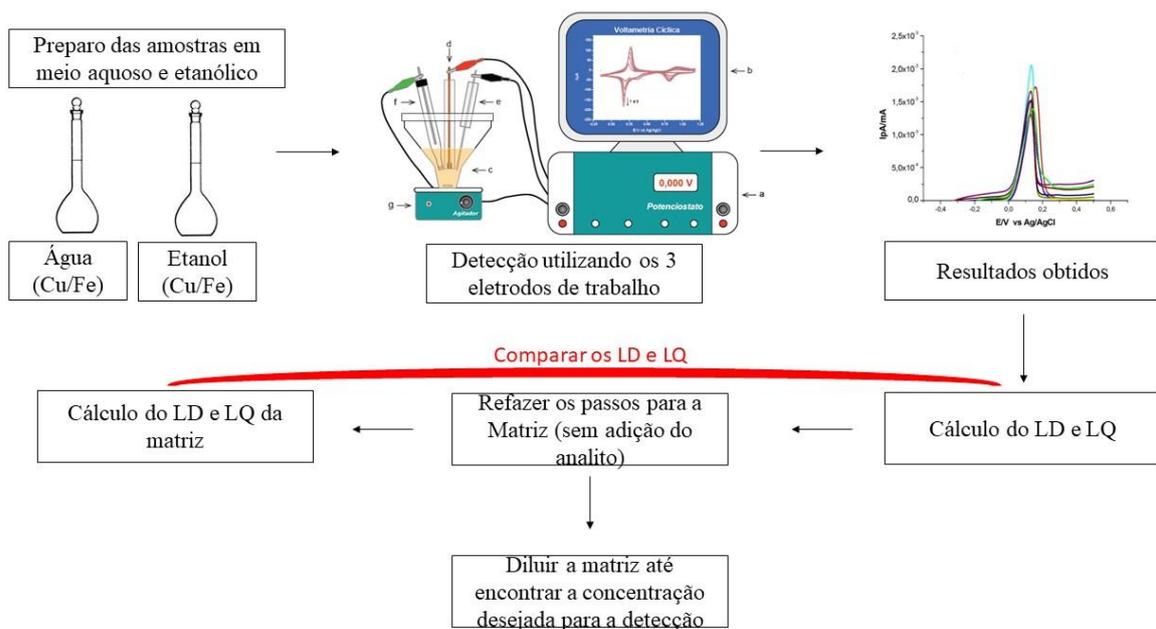


Figura 31: Passos para a obtenção do Limite de Detecção e Quantificação em matriz

Após estes estudos foram obtidos os valores do LD e LQ pela aplicação direta das equações 18 e 19. Todos os resultados obtidos para os analitos de interesse podem ser observados na Tabela 11.

$$\mathbf{LD = Média + (3,14 \times Desvio Padrão)} \quad (\text{equação 18})$$

$$\mathbf{LQ = Média + (10 \times Desvio Padrão)} \quad (\text{equação 19})$$

Tabela 11: LD e LQ obtidos para os três eletrodos

Eletrodo	Matriz	Metal	LD	LQ
DMDB	H ₂ O	Cu	3,17x10 ⁻⁴	4,26x10 ⁻⁴
		Fe	4,66x10 ⁻⁴	6,03x10 ⁻⁴
	Etanol	Cu	6,58x10 ⁻⁴	6,98x10 ⁻⁴
		Fe	5,69x10 ⁻⁴	6,77x10 ⁻⁴
DNDB	H ₂ O	Cu	2,44x10 ⁻⁴	2,85x10 ⁻⁴
		Fe	3,01x10 ⁻⁴	3,18x10 ⁻⁴
	Etanol	Cu	3,69x10 ⁻⁴	3,84x10 ⁻⁴
		Fe	3,27x10 ⁻⁴	3,51x10 ⁻⁴
DRDB	H ₂ O	Cu	2,69x10 ⁻⁴	3,39x10 ⁻⁴
		Fe	2,97x10 ⁻⁴	3,26x10 ⁻⁴
	Etanol	Cu	4,92x10 ⁻⁴	5,13x10 ⁻⁴
		Fe	4,26x10 ⁻⁴	4,87x10 ⁻⁴

Para esta metodologia, o eletrodo DNDB foi o que apresentou menores LD e LQ, conforme podemos comprovar pela Tabela 11. Esses resultados foram comparados com os resultados de outras metodologias descritas na literatura (ZHANG *et. al.*, 2015; GAO *et. al.*, 2016; SARDINHA *et. al.*, 2017; GUO *et. al.*, 2017), ao qual pode-se evidenciar que os resultados obtidos são diferentes dos previamente descritos. Nesta metodologia foram obtidos valores de LD e LQ na ordem de mg/L, enquanto na literatura este valor é encontrado em níveis três vezes menores. A diferença na literatura se deve as condições de crescimento dos eletrodos utilizados, onde são variados parâmetros que ampliam o campo de estudo. Neste trabalho só foi possível um estudo relacionado mais a superfície dos filmes do que propriamente ao crescimento dos mesmos. No entanto, considerando a magnitude dos resultados obtidos por nosso método, foi possível confirmar que o mesmo possui satisfatória capacidade de detecção e eficiência de quantificação.

5.4 Correlação das Caracterizações com a Validação

Uma vez validado o método foi possível observar com mais precisão qual eletrodo DDB possui melhor detecção para os metais cobre e ferro nas duas matrizes. Conforme esperado, o eletrodo DNDB apresentou melhores resultados para as detecções no geral, isso se deve às suas propriedades únicas, que em grande parte diferem dos eletrodos convencionais. O processo eletroquímico desses eletrodos permitem obter resultados que não são possíveis com eletrodos convencionais. Estudos recentes mostram a importância dos eletrodos de diamante nanocristalino dopados com boro, os DNDB (SARDINHA *et. al.*, 2017). Segundo Alessio *et al.* (2017), este fato do DNDB se destacar nas detecções metálicas é devido a relação que existe entre a morfologia do filme, condutividade e a dopagem com boro, sugerindo que a fabricação de eletrodos com condutividade e rugosidade controlada pode torná-los excelentes candidatos para diferentes aplicações.

Ao analisarmos as detecções feitas com o eletrodo DNDB para Cu e Fe por voltametria de redissolução anódica acoplada a voltametria de onda quadrada, podemos concluir que os mesmos fornecem boa sensibilidade, baixos limites de detecção, precisão valiosa na resposta e excelente estabilidade da mesma para várias amostras contaminadas (matrizes diferentes), conforme já havia sido preconizado por Bogdanowicz *et. al.*(2013) e He *et. al.*(2015). A resposta para o eletrodo com morfologia nanocristalina já vem sendo observada para análise de metais traços, no entanto seu uso tem sido um pouco mais restrito devido a ampla utilização dos eletrodos DMDB.

O eletrodo com superfície microcristalina apresenta uma ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo e boa resposta eletroquímica para diversas reações de oxi-redução, mas devido a seu tamanho de grão maior e sua baixa rugosidade quando comparado aos eletrodos DNDB, vem dando espaço a novos eletrodos que se utilizam de suas superfícies para ampliar o campo de detecção. Segundo He *et. al.* (2015), os DMDB já estão sendo comparados aos DNDB, e até mesmo, sendo considerados inferiores a estes últimos por possuírem um campo de detecção menor.

Peckova *et. al.* (2017) destacam em seu trabalho que para os eletrodos de diamante, as características de pico são associadas as suas policristalinidade para superfícies com diferentes propriedades químicas e elétricas para a oxidação de metais. Particularmente, para o filme DNDB, acreditam que o sua ampla capacidade de detecção está associada ao alto conteúdo sp^2 em contorno dos seus grãos.

O conteúdo sp^2 também aumenta os locais de superfície com alta condutividade, melhorando, assim, o desempenho do eletrodo. Esta suposição pode ser corroborada pelos resultados de Williams et al. (2011) para diamante nanocristalino. Ele discutiu o modelo de densidade de estados para diamante, onde os materiais de tamanho de grãos menores cultivados com processo de renucleação, o caso do filme DRDB, demonstram comportamento de condutividade incomum quando comparado com os filmes produzidos sem renucleação. Devido a este comportamento incomum deste eletrodo, no qual o mesmo possui uma transição ou mistura de morfologias micro e nano, é que ele se comporte de forma intermediária nas detecções realizadas neste trabalho, sendo considerado o segundo melhor eletrodo.

Com isso, podemos concluir que a mudança na morfologia e estrutura dos filmes de diamante possibilitam a diminuição dos limites de detecção e quantificação dos eletrodos DDB em diversas matrizes. O estudo da morfologia e estrutura dos filmes de diamante dopado possuem a capacidade de modificar a resposta eletroquímica dos eletrodos para a detecção de metais traços, possibilitando a obtenção de eletrodos mais sensíveis e precisos.

5. CONCLUSÃO

A caracterização morfológica e estrutural demonstrou que os eletrodos DDB não apresentaram rachaduras ou fissuras em seu filme, observada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA). A MFA ainda possibilitou o cálculo da rugosidade dos filmes, na qual se destacou com morfologia mais rugosa o DNDB, seguido do DRDB e por último o DMDB. Os espectros de Difração de Raios X (DRX) mostraram a presença de planos cristalográficos característicos do diamante com orientação (111) e (220), variando a sua intensidade, se destacando com maior intensidade o DMDB, seguido do DRDB e DNDB. A diferença na intensidade dos picos referentes a orientação (111) e (220) corrobora com a diferença na morfologia dos filmes, sendo o pico (111) mais intenso para todos os filmes, possuindo uma morfologia com grãos maiores, a qual foi comprovada pelo cálculo do tamanho médio de grãos para os três filmes, se destacando o DMDB com 45,35 nm, seguido do DRDB com 24,9 nm e o DNDB com 2,7 nm.

Além disso, podemos destacar a presença do TiC e do TiH na estrutura dos filmes, sendo observado que o filme que possuía maior presença destas fases foi o DMDB. Através da análise de espectroscopia Raman foi verificado uma banda em torno de 1332 cm^{-1} como características do diamante microcristalino, sendo alargada nos eletrodos DNDB e DRDB pela presença de dois picos do transpoliacetileno, recebendo ainda outras contribuições. Estes resultados confirmaram a diferença de morfologia e estrutura para os três eletrodos, destacando qual a influência da morfologia e estrutura para as detecções realizadas neste trabalho. A caracterização eletroquímica mostrou que todos os eletrodos possuem uma extensa janela de potencial, apresentando uma boa resposta para processos de oxidação e redução de espécies eletroativas, se destacando o DNDB por apresentar melhor cinética de reversibilidade quando comparado ao DRDB e DMDB. A área ativa dos eletrodos variou, sendo de $0,1061\text{ cm}^2$ para o DMDB, $0,1215\text{ cm}^2$ para o DRDB e de $0,1295\text{ cm}^2$ para o DNDB.

O método eletroquímico foi validado apresentando satisfatória seletividade, linearidade, exatidão e reprodutibilidade para os parâmetros da Técnica de Voltametria de Redissolução Anódica acoplada a onda Quadrada VRA/VOQ. As curvas analíticas dos metais referentes aos processos de oxidação dos íons Fe^{2+} e Cu^{2+} foram elaboradas pelo método de curva de calibração, chegando a excelentes limites de detecção para as duas matrizes analisadas. Os resultados obtidos com a validação do procedimento destacaram que o melhor eletrodo foi o DNDB por apresentar os menores limites de detecção e quantificação pela técnica

eletroquímica. Tal resultado foi comprovado ao ser comparado a análise morfológica, estrutural e eletroquímica deste filme. O filme DNDB foi o que apresentou menores tamanhos de grãos pelo MEV e maior rugosidade pelo MFA, sendo comprovado o tamanho médio dos grãos pela fórmula de Scherrer utilizando o DRX. Além disso, o Raman do filme DNDB mostrou que o mesmo possuía a influência do transpoliacetileno (TPA) no contorno dos grãos quando comparado aos demais filmes, proporcionando maior condutividade a este filme não somente pelo número de portadores de boro incorporados ao mesmo, mas também ao TPA em contorno dos grãos. O cálculo do número de portadores demonstrou que o filme DNDB possuía uma quantidade de boro incorporada da ordem de $3,43 \times 10^{20}$ B/cm⁻³, sendo classificado pela literatura com propriedades semicondutoras. Com isso, este filme se destacou na análise dos metais Cu²⁺ e Fe²⁺ nas duas matrizes analisadas, frente as suas melhores características morfológicas e estruturais quando comparadas aos demais eletrodos, possuindo melhores resultados pelos limites de detecção e quantificação.

Os resultados alcançados neste trabalho foram comparados com os resultados de outros trabalhos levando em conta o mesmo estudo de detecções de metais. Para os mesmos metais analisados ou quimicamente semelhantes, verificou-se que a metodologia desenvolvida apresentou eficiência quantitativa equiparável, tendo em vista que a magnitude de seu LD está a nível de mg/L (baseado em artigos), enquanto que o LQ dos métodos comparados são de 2 a 3 níveis de magnitude acima. Quando aplicado às amostras, os dados experimentais obtidos mostram-se satisfatórios. No contexto geral, o método atende aos objetivos para o qual foi desenvolvido possibilitando a identificação e quantificação dos analitos de interesse, podendo ser aplicado não somente para estes metais, mas também para diversos outros metais com matrizes diferentes, sendo os eletrodos de diamante dopados com boro com morfologia e estrutura nanométrica os que possuem os resultados mais promissores para as detecções de metais em níveis traços.

6. REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, S. M.L.; MATOS, J. B.; PEREIRA, L. P.; BARCIA, O. E.; CORDEIRO, G. G. O. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.570, p.91–94, 2014.
- ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUES, M. T. Validação e garantia da qualidade de ensaios laboratoriais. 2. ed. Porto Alegre: Rede Metrológica, 130p., 2015.
- ALESSIO, P; AOKI, P. H. B; FURINI, L. N.; ALIAGA, A. E.; CONSTANTINO, C. J. L. Spectroscopic Techniques for Characterization of Nanomaterials. *Nanocharacterization Techniques*. São Paulo, p 65–98, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00003-5>
- ALMEIDA, E.S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. On-site electroanalysis: Determination of lead, copper and Mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. *Analytica Chimica Acta* (11): 837-842, 2014.
- ARANTES, M. T.; SARDINHA, A.; BALDAN, R.M.; CRISTOVAN, H. F.; FERREIRA, G. N. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped Diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. *Talanta*, v.128, p.132–140, 2014.
- ARAGÓ, M.; ARIÑO, C.; DAGO, A.; CRUZ, J. M. D.; ESTEBAN, M. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol by voltammetry using graphene screen-printed electrodes and partial least squares calibration. *Talanta*, v.16, p.499-4, 2016
- ARCARI, S. G.; CALIARI, V.; SGANZERLA, M. Volatile composition of Merlot red wine and its contribution to the aroma: optimization and validation of analytical method. *Talanta*, v.174, p. 752-766, 2017.
- ASHCHEULOV, P. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. *European Physical Journal B*, v. 86, n.443, 2013.
- AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.74(4), p.599-604, 2013.
- BANSOD, B.; KUMAR, T.; THAKUR, R.; RANA, S.; SINGH, I. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics*, v.94, p.443-455, 2017.
- BALDAN, M. R.; AZEVEDO, A. F.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G. Cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond with different sp² content: Morphological, structural, and impedance spectroscopy characterizations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.74, p. 1830–1835, 2013.
- BARRIOS, J. A.; CANO, A.; BECERRIL, J. E.; JIMÉNEZ, B. Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.776, p.148–151, 2016.

BEITOLLAHI, H.; IVARI, S. G.; MAHANI, M. T. Voltammetric determination of 6-thioguanine and folic acid using a carbon paste electrode modified with ZnO-CuO nanoplates and modifier. *Materials Science and Engineering C* (69): 128–133, 2016.

BELGHITI, D. K.; HABCHI, M. Z.; SCORSONE, E.; BERGONZO, P. Boron Doped Diamond/Metal Nanoparticle Catalysts Hybrid Electrode Array for the Detection of Pesticides in Tap Water. *Procedia Engineering*, v. 168, p. 428-431, 2016.

BERNARD, M.; BARON, C.; DENEUVILLE, A. 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.

BENBRAHIM, M.; AMMAR, H. B.; ABDELHE, R.; SAMET, Y. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2015.12.032>. *Chinese Chemical Letters*, 2016.

BENNET, K. E. Development of conductive boron-doped diamond electrode: a microscopic, spectroscopic, and voltammetric study. *Materials*, v.6, p.5726-5741, 2013.

BIANI, F. F.; ZANELLO, P. The competition between chemistry and biology in assembling iron-sulfur derivatives. Molecular structures and electrochemistry. Part IV. {[Fe₃S₄](Sc Cys)₃} proteins. *Inorganica Chimica Acta*, v.455, p.319–328, 2016.

BOGDANOWICZ, R.; FABIAŃSKA, A.; GOLUNSKI, L.; SOBASZEK, M.; SIEDLECKA, E. M. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. *Diamond and Related Materials*, v.39, p. 82-88, 2013

BRAGA, N. A.; FERREIRA, L. M. M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Diamante dopado com boro obtido pela técnica HFCVD para detecção eletroanalítica de metais. *Revista Brasileira de Aplicações do Vácuo on Line*, v. 34, p. 98, 2015.

BRANDÃO, L.E. de S. Incorporação de Boro em Diamante CVD Através de Diferentes Substratos. p.22-23, 2009.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações. *New York: Oxford University Press Inc.* 471, 1998.

CASTRO, J. C. C.; LUZ, R. A. S.; CRESPILO, F. N. Estabilidade eletroquímica do eletrodo de ouro policristalino modificado com nanotubos de carbono de parede simples e polieletrólito catiônico - *Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2013.

CHESTER, R.; SOHAIL, M.; OGDEN, M.; MOCERINO, M.; MARCO, R. A calixarene-based ion-selective electrode for thallium(I) detection. *Analytica Chimica Acta*, v.851, p. 78-86, 2014.

CHENG, T. S.; NASIR, M. Z.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D-printed metal electrodes for electrochemical detection of phenols. *Applied Materials Today*, v.9, p. 212-219, 2017.

CHENARI, H. M.; BAJO, F. S. Microstructural study of SnO₂-based nanoparticles by X-ray diffractometry. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.49, p.15–19, 2016.

CHEN, L.; SU, Z.; HE, X.; LIU, Y.; QIN, C.; ZHOU, Y.; LI, Z.; WANG, L.; XIE, Q.; YAO, S. Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb ions at a Bi/Nafion/thiolated polyaniline/glassy carbon electrode. *Electrochemistry Communications*, v.15, p.34–37, 2013.

CROMPTON, T. R. Chapter 3: Metals in River Water. *Determination of Metals in Natural Waters, Sediments and Soils*, p. 19-160, 2015.

COUTO, A. B.; OISHI, S.S.; FERREIRA, N.G. Enhancement of nitrate electroreduction using BDD anode and metal modified carbon fiber cathode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, p. 210-217, 2016.

DANHEL, A.; MANSFELDOVA, V.; JANDA, P.; VYSKOCIL, V.; BAREK, J.; Crystalline silver amalgam—a novel electrode material. *Analyst*, v.136, p.3656-3660, 2013.

DANNER, T.; ESWARA, S.; SCHULZ, V. P.; LATZ, A. Characterization of gas diffusion electrodes for metal-air batteries. *Journal of Power Sources*, v.324,p.646-656, 2016.

DESHMUKH, M. A.; CELIESIUTE, R.; RAMANAVICIENE, A.; SHIRSAT, M. D.; RAMANAVICIUS, A. EDTA_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (II), lead (II) and mercury (II) ions. *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 930-938, 2017.

DINCER C.; KTAICH R.; LAUBENDER E.; HEES J. J.; KIENINGER J.; NEBEL C E.; HEINZE J.; URBAN G A. Nanocrystalline boron-doped diamond nanoelectrode arrays for ultrasensitive dopamine detection. *Electrochimica Acta*, v.185, p.101-106, 2015.

DORNELLAS, R. M.; FRANCHINI, R. A. A.; AUCELIO, R. Q. Determination of the fungicide picoxystrobin using anodic stripping voltammetry on a metal film modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, v.97, p. 202-209, 2013.

DUERANINGA, A.; KANATHARANAA, P.; THAVARUNGKULA, P.; LIMBUT, L. An environmental friendly electrode and extended cathodic potential window for anodic stripping voltammetry of zinc detection. *Electrochimica Acta*, 2016.

EINAGA, Y. Electrochemical Application of Diamond Electrodes. *Department of Chemistry, Keio University, Yokohama, Japan. Elsevier Ltd*, 2014.

EIBAND, M. M. S. G.; TRINDADE, K. C. A.; GAMA, K.; MELO, J. V.; HUITLE, C. A. M.; FERRO, S. Elimination of Pb²⁺ through electrocoagulation: Applicability of adsorptive stripping voltammetry for monitoring the lead concentration during its elimination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.717, p.213–218, 2014.

FANG, C. H.; LIU, P. I.; CHUNG, L. C.; SHAO, H.; HO, C. H.; CHEN, R. S.; FAN, H. T.; LIANG, T. M.; CHANG, M. C.; HORNG, R. Y. A flexible and hydrophobic polyurethane elastomer used as binder for the activated carbon electrode in capacitive deionization. *Desalination* (399): 34–39, 2016.

FANG, H.; ZHANG, J.; ZHOU, S.; DAI, W.; SHEN, X. Submonolayer deposition on glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry: An ultra sensitive method for antimony in tap water. *Sensors and Actuators*, v.210, p. 113-119, 2015.

FERREIRA, R. D.; FERREIRA, N. G.; BRAGA, N. A. Estudo do processo adsorptivo do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo de diamante dopado com boro. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo (Impresso)*, v. 35, p. 1-11, 2016.

FERREIRA, L. M. M. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro. *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós Graduação – Universidade Federal do Amazonas, 2013.

FERREIRA, R. D. Estudo da Técnica de Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica, empregando o eletrodo DDB para detecção de metais. *Dissertação de mestrado*, Programa de Pós Graduação – Universidade Federal do Amazonas, 2016.

FERRAZ, B. R. L. Desenvolvimento e validação de metodologias eletroanalíticas para determinação de fármacos antituberculose. *Dissertação de mestrado*, Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2016.

FISCHER, J.; HÁJKOVÁ, A.; PEREIRA, M.; KŘEČEK, M.; VYSKOČIL, V.; BAREK, J. Investigation of Voltammetric Behaviour of Insecticide Chlorpyrifos on a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode. *Electrochimica Acta*, 2016. DOI 10.1016/j.electacta.2016.09.013.

FIERRO, S., COMNINELLIS, C.; EINAGA, Y. Simultaneous detection of iodine and iodide on boron doped diamond electrodes. *Talanta*, v.103, p.33–37, 2013.

FRANÇA, R. F.; OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural Waters using a Diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, v.27, p.54, 2013.

FULLER, W.; MAHENDRASINGAM, A. X-Ray Diffraction, Studies of Fibres and Films. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, p.667–675, 2016.

GAJDAR, J.; HORAKOVA, E.; BAREK, J.; FISCHER, J.; VYSKOCIL, V. Recent applications of mercury electrodes for monitoring of pesticides: A critical review, *Electroanalysis*, 2016, in press, DOI 10.1002/elan.201600239, 2016.

GAO, F.; GAO, N.; NISHITANI, A.; TANAKA, H. Rod-like hydroxyapatite and Nafion nanocomposite as an electrochemical matrix for simultaneous and sensitive detection of Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.775, p. 212-218, 2016.

GERMINARIO, C.; CULTRONE, G.; BONIS, A.; IZZO, F.; GRIFA, C. The combined use of spectroscopic techniques for the characterisation of Late Roman common wares from Benevento (Italy). *Measurement*, 114, p.515-525, 2017.

GHALKHANI, M.; BEHESHTIAN, J.; SALEHI, M. Electrochemical and DFT study of an anticancer and active anthelmintic drug at carbon nanostructured modified electrode. *Materials Science and Engineering C* (69): 1345–1353, 2016.

GIANNAKOPOULOS, E.; DELIGIANNAKIS, Y.; SALAHAS, G. Electrochemical interfacial adsorption mechanism of polyphenolic molecules onto Hanging Mercury Drop Electrode surface (HMDE). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.664, p.117–125, 2013.

GIACOMINO, A.; REDDA, A. R.; SQUADRONE, S.; RIZZI, M.; ABETE, C.; GIOIA, C. L.; TONIOLO, R.; ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M. Anodic stripping voltammetry with gold electrodes as an alternative method for the routine determination of mercury in fish. *Food Chemistry* (16): 31960-4, 2016.

GRANA, R. P. Validacion in-house y determinacion de grasa por gravimetria en conservas de raciones de combate del Ejercito de Tierra. *Sanidad Militar*, v. 70, n. 2, p.88 – 94, 2014.

GRIMNES, S.; MARTINSEN, O. G. Chapter 7–Electrodes. *Bioimpedance and Bioelectricity Basics* (Third Edition), p. 179–254, 2015.

GRUEN, D. M.; PAN, X. Z.; KRAUSS, A. R.; LIU, S. Z.; LUO, J. S.; FOSTER, C. M. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, no. 4, pp. 1491–1495, 1994.

GRUEN, A. Nanocrystalline diamond films. *Journal of Psychohistory*, vol. 29, p. 211–259, 1999.

GUMPUR, M. B.; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, M.; RAYAPPAN, J. B. B. A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. *Sensors and Actuators B*, v. 213, p. 515-533, 2015.

GUGOASA, L. A.; STADEN, R. S.; CALENIC, B.; LEGLER, J. Multimode sensors as new tools for molecular recognition of testosterone, dihydrotestosterone and estradiol in children's saliva. *J. Mol. Recognit*, v.28, p.10–19, 2015.

GULABOSKI, R.; BOGESKI, I.; KOKOSKAROVA, P.; HAERI, H. H.; MITREV, S.; STEFOVA, M.; STANOJEVA, J. P.; MARKOVSKI, V.; MIRČESKI, V.; HOTH, M.; KAPPL, R. New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. *Bioelectrochemistry*, v.111, p.100–108, 2016.

GUO, Z.; LI, D.D.; LUO, X.K.; LI, Y.H.; ZHAO, Q.N.; LI, M.M.; ZHAO, Y.T.; SUN, T.S.; MA, C. Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Journal of colloid and interface Science*, v.490, p.11-22, 2017.

HASHIMOTO, T.; MIWA, M.; NASU, H.; ISHIHARA, A.; NISHIO, Y. pH Sensors Using 3d-Block Metal Oxide-Coated Stainless Steel Electrodes. *Electrochimica Acta*, v.220, p.699–704, 2016.

HALPERN, J. M.; MARTIN, H. B. Rhenium Alloys as Ductile Substrates for Diamond Thin-Film Electrodes. *Diamond & Related Materials*, v.13, p.230-236, 2013.

HAASE, A.; PETERS, A.; ROSIWAL, S. Growth and Thermoelectric Properties of Nitrogen-doped Diamond/Graphite. *Diamond & Related Materials*, v.15, p.30069-30074, 2015.

HARUN, R.; GRASSI, C. M.; MUNOZ, M. J.; TORRES, G. E.; WAGNER, A. K. Neurobiological model of stimulated dopamine neurotransmission to interpret fast-scan cyclic voltammetry data. *Brain Research*, p.67–84, 2015.

HATHOOT, A. A.; YOUSEF, U.S.; SHATLA, S.A.; ABDEL-AZZEM, M. Voltammetric simultaneous determination of glucose, ascorbic acid and dopamine on glassy carbon electrode modified by NiNPs@poly 1,5-diaminonaphthalene. *Electrochimica Acta*, v.85, p. 531–537, 2013.

Haidar, M.; DIRANY, A.; SIRÉS, I. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, v.91(9), p.1304–9, 2013.

HE, Y.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LIN, H. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the *structure* of titanium substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.758, p. 170-177, 2015.

HIPPAUF, F.; DORFLER, S.; ZEDLITZ, R.; VATER, A.; STEFAN, K.S. Continuous electrooxidation of sulfuric acid on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v.147, 2014.

HONGLERTKONGSAKUL, K.; MAY, P. W.; PAOSAWATYANYONG, B. Effect of temperature on sulfur-doped diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation. *Diamond and Related Materials*, v.8, p.1218-1221, 2013.

HONÓRIO, G.G.; AZEVEDO, C. G.; MATOS, C. A. M.; OLIVEIRA, L. A. M.; MATOS, C. R. Use of boron-doped Diamond electrode pre-treated cathodically for the determination of trace metals in honey by differential pulse voltammetry. *Food Control*. v.36, p.42–48, 2014.

INOUE, H.; KOTANI, N.; CHIKU, M.; HIGUCHI, E. High capacity hydrogen storage alloy negative electrodes for use in nickel–metal hydride batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, v.645, p.136–139, 2015.

INJANG, U., NOYROD, P., SINGPROH, W., DUNGCHAI, W., MOTOMIZU, S., & CHAILAPAKUL, O. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. *Analytica chimica acta*, v.668(1), p.54–60, 2013.

INAM, R.; BILGIN, C.; Square wave voltammetric determination of methiocarb insecticide based on multiwall carbon nanotube paste electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.43, p.425–432, 2013.

INJANG,U.; NOYROD, P.; SIANGPROH, W.; DUNGCHAI, W.; CHAILAPAKUL, O. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v.668(1), p. 54-60, 2013.

INMETRO. (2016). Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. *Documento de caráter orientativo DOQ-CGRE-008*.

IZQUIERDO, J.; KRANZ, C. Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules. *European Polymer Journal*, v.83, p.428-449, 2016.

IZADYAR, A.; AMOODY, F. A.; ARACHCHIGE, D. R. Ion transfer stripping voltammetry to detect nanomolar concentrations of Cr (VI) in drinking water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.782, p.43–49, 2016.

JOVANOVSKE, V.; HOČEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis. *Current Opinion in Electrochemistry*, v.3(1), p. 114-122, 2017.

KAVAN, L.; ZIVCOVA, Z. V.; PETRAK, V.; FRANK, O.; JANDA, P.; TARABKOVA, H.; NESLADEK, M.; MORTET, V. Boron-doped Diamond Electrodes: Electrochemical, Atomic Force Microscopy and Raman Study towards Corrosion-modifications at Nanoscale. *Electrochimica Acta*, v.179, p.626-636, 2015.

KANBAYASHI, T.; MIYAFUJI, H. Microscopic characterization of tension wood cell walls of Japanese beech (*Fagus crenata*) treated with ionic liquids. *Micron*,v.88, p. 24-29, 2016.

KONG, D.; KONG, W.; KHAN, Z. U. H.; WAN, P.; CHEN, Y.; YANG, M. Determination of thiol content in fossil fuel by cyclic voltammetry using in situ Bismuth film electrode. *Fuel*, v.836, p. 266–271, 2016.

KOO, D.; HA, S.; KIM, D. M.; LEE, K. T. Recent approaches to improving lithium metal electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017.

KUZMANOVIC, D.; STANKOVIC, D. M.; MANOJLOVIC, D.; KALCHER, K.; ROGLIC, G. Baicalein – main active flavonoid from *Scutellaria baicalensis* – voltammetric sensing in human samples using boron doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, v.58, p.35-39, 2015.

LEVENT, A. Electrochemical determination of melatonin hormone using a boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, v.21, p.114–119, 2013.

LIM, K. F.; LEWIS, S. W. Spectroscopic Techniques. *Encyclopedia of Forensic Sciences*. Australia, p. 627–634, 2013.

LI, M.; LIU, T.; FAN, L.; BO, X.; GUO, L. Three-dimensional hierarchical meso/macroporous Fe/Co-nitrogen-doped carbon encapsulated FeCo alloy nanoparticles prepared without any

template or surfactant: High-performance bifunctional oxygen electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, v.686, p.467-478, 2016.

LI, J.; BOND A M.; ZHANG J. Probing Electrolyte Cation Effects on the Electron Transfer Kinetics of the $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-/5-}$ and $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-/6-}$ Processes using a Boron-Doped Diamond. *Electrode Electrochimica Acta*, v.178, p.631-637, 2015.

LI, X.; ZHOU, H.; FU, C.; WANG, F.; DING, Y.; KUANG, Y. A novel design of engineered multi-walled carbon nanotubes material and its improved performance in simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Sensors and Actuators*, v.16,p.30835-30838, 2016.

LIU, S.; SU, W.; LI, Z.; DING, X. Electrochemical detection of lung cancer specific microRNAs using 3D DNA origami nanostructures. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 71, p.57–61, 2015.

LOHUMI, S.; LEE, H.; LEE, H.; CHO, B. K. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. *Trends in Food Science & Technology*, 46(1), p. 85-98, 2015.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; TIAN, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, v.178, p. 324-338, 2017.

LY, S. Y., YOO, H.-S., KIM, N. J., LEE, J. H., WOO, S. S., KWON, M. G., & LEE, S. H. Diagnostic assay of trace lead in an ex vivo tissue using a combination electrode. *Environmental toxicology and pharmacology*, v.31(1), p.51–6. doi:10.1016/j.etap.2010.09.005, 2013.

MAHAJAN, A.; BANIK, S.; ROY, P. S.; CHOWDHURY, S. R.; Bhattacharya, S. K. Kinetic parameters of anodic oxidation of methanol in alkali: Effect of diameter of Pd nano-catalyst, composition of electrode and solution and mechanism of the reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42(33), 21263-21278, 2017.

MASHADIZADEH, M. H.; ABDOLLAHI, G.; YOUSEF, T. SmHCF/multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode for the determination of codeine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 16, p.30446-30450, 2016.

MARTON, M.; VOJS, M.; KOTLAR, M.; MICHNIAK, P.; VANCO, L. VESEL, Y. M.; REDHAMMER, R. Deposition of boron doped diamond and carbon nanomaterials on graphite from electrodes. *Applied Surface Science*, v.312, p.139-144, 2014.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; SANTOS, E. V.; ARAUJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.674, p.103–107, 2013.

MANCERA, F. D. M.; GARCÍA-LÓPEZ, P.; HERNÁNDEZ-LÓPEZ J. L. Pre-clinical validation study of a miniaturized electrochemical immunoassay based on square wave voltammetry for early detection of carcinoembryonic antigen in human serum. *Clinica Chimica Acta*, v.444, p.199–205, 2015.

MENG, J. K.; ZHAO, Q. Q.; YE, W. H.; ZHENG, G. P.; ZHENG, X. C.; GUAN, X. X.; LIU, Y. S.; ZHANG, J. M. Facile assembly and electrochemical properties of a-Fe₂O₃@graphene aerogel composites as electrode materials for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, p.1-10, 2016.

MENG, F.; TANG, C.; WANG, B.; LIU, T.; ZHU, X.; MIAO, P. Peptide and carbon nanotubes assisted detection of apoptosis by square wave voltammetry. *Electrochimica Acta*, v.199, p.142–146, 2016.

MEDEIROS, L. I.; COUTO, A. B.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N.G. Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures: Morphological, structural and electrochemical study. *Thin Solid Films*, v.520(16), p.5277-5283, 2013.

MHAMMEDI, M. A.; AROUI, F.; LAHRICH, S.; FARABI, A.; ACHAK, M.; GAINI, L.; MANOUN, B.; BAKASSE, M.; BOUZIDI, A. Electrochemical determination of mercury(II) in ambient water at palladium oxide/graphite composite electrodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014.

MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Ecotoxicity measurements of degraded Textile dye by electrochemical process using boron-doped diamond electrodes. *ECS Transactions*, v.64, p.25-31, 2015.

MIGLIORINI, F. L.; ALEGRE, M. D. ; ALVES, S. A. ; LANZA, M. R. V. ; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. . Influence of the sp² Content on Boron Doped Diamond Electrodes Applied in the Textile Dye Electrooxidation. *ECS Transactions (Online)*, v. 58, p. 27-33, 2014.

MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M.R.V.; FERREIRA, N. G. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. *Diamond and Related Materials*, v.65, p. 5-12, 2016.

MIRANDA, L.; TORRES, Y.; FELSNER, M.; HOSS, I.; GALLI, A.; QUINÁIA, S.P. Validação intralaboratorial da determinação de metiltestosterona em águas naturais por voltametria usando eletrodo de gota pendente de mercúrio. *Quim. Nova*, v.38(3), p.419-426, 2015.

MIYAFUJI, H.; KOMAI, K.; KANBAYASHI, T. Development of quantification method for lignin content in woody biomass by Raman micro-spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* v.88, p.9–13, 2016.

NDLOVU, T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., & MAMBA, B. B. Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified exfoliated graphite electrode. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50-52, 127–131. doi:10.1016/j.pce.2012.08.007, 2012.

NEODO, S.; NIE, M.; WHARTON, J. A.; STOKES, K. R. Nickel-ion detection on a boron-doped diamond electrode in acidic media. *Electrochimica Acta*, v.88, p.718-124, 2013.

NIU, Y.; SUN, F.; XU, Y.; CONG, Z.; WANG, E. Applications of electrochemical techniques in mineral analysis. *Talanta*, v.127, p.211-218, 2014.

NIE, M.; NEODO, S.; WHARTON, J. A.; CRANNY, A.; HARRIS, N. R.; WOOD, R. J. K.; STOKES, K. R. Electrochemical detection of cupric ions with boron-doped diamond electrode for marine corrosion monitoring. *Electrochimica Acta*, v.202, p.345-356, 2016.

OLIVEIRA, T. M. B. F.; BECKER, B.; LONGHINOTTI, E.; SOUZA, D.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N. Carbon-fibre microelectrodes coupled with square wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. *Microchemical Journal* v.109, p.84-92, 2013.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, v.5, p.516-537, 2013.

PECKOVÁ, K. S.; VOSÁHLOVÁ, J.; BAREK, J.; ŠLOUFOVÁ, I.; ZAVÁZALOVÁ, J. Influence of boron content on the *morphological*, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v.243, p. 170-182, 2017.

PERAZZOLO, V.; DURANTE, C.; GENNARO, A. Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon cathodes for water treatment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.16, p.564-1, 2016.

PEREIRA, G. M. R. Determinação de Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Cu^{2+} em Etanol Combustível por Voltametria de Redissolução Anódica. *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós Graduação – Universidade Federal do Amazonas, 2015.

PEREIRA, L. A.; COUTO, A. B.; ALMEIDA, D.A.L.; FERREIRA, N. G. The influence of TiO_2 amount on the photoactivity response for the novel $\text{TiO}_2/\text{BDD}/\text{carbon fiber}$ ternary composite. *Diamond and Related Materials*, v.75, p. 18-24, 2017.

QI, Y.; LONG, H.; MA, L.; WEI, Q.; LI, S.; YU, Z.; HU, J.; LIU, P.; WANG, Y.; MENG, L. Enhanced selectivity of boron doped diamond electrodes for the detection of dopamine and ascorbic acid by increasing the film thickness. *Applied Surface Science*, v.390, p.882-889, 2016.

RIBEIRO, F. W. P.; MENDONÇA, G. L. F.; SOARES, J. E. S.; FREIRE, V. N.; SOUZA, D.; CASCIANO, P. N. S.; NETO, P. L.; CORREIA, A. N. Exploiting the Reduction of Haloperidol: Electrochemical and Computational Studies Using Silver Amalgam and HMDE Electrodes. *Electrochimica Acta*, v.137, p.564-574, 2014.

RIBEIRO, W. F.; Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro. *Tese de doutorado*, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2013.

RIVIER, C.; ROUDIL, D.; RIGAUX, C.; CAMÈS, B.; POCHON, P. Validation of analytical methods for nuclear spent fuel reprocessing. *Progress in Nuclear Energy*, v.72, p. 115-118, 2014.

ROMIH, T.; HOCEVAR, S. B.; KONONENKO, V.; DROBNE, D. The application of bismuth film electrode for measuring Zn(II) under less acidic conditions in the presence of cell culture medium and ZnO nanoparticles. *Sensors and Actuators*, v.238, p.1277–1282, 2016.

ROCHA, P. validação de planejamento quimiométrico para extração e quantificação de alcaloides aporfínicos na planta *unonopsis duckei* r.e.fr por cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada à espectrometria de massas sequencial. *Dissertação de Mestrado*, Programa de pós-graduação em Química, UFAM, 2017.

RYU, D.; CHOI, B.; KIM, N.; KOH, E. Validation of analytical methods for ethyl carbamate in nine food matrices. *Food Chemistry*, v.211, p. 770-775, 2016.

SARDINHA, A. F.; ARANTES, T. M.; CRISTOVAN, F. H.; FERREIRA, N. G. From micro to nanocrystalline boron doped diamond applied to cadmium detection. *Thin Solid Films*, v.625, p.70-80, 2017.

SALAZAR, C.; CONTRERAS, N.; MANSILLA, H. D.; YÁNEZ, J.; SALAZAR, R. Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v.319, p.84–92, 2016.

SAFAIE, P.; ESHAGHI, A.; BAKHSHI, S. R. Structure and mechanical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, v.70, p.91–97, 2016.

SAFAIE, P.; ESHAGHI, A.; BAKHSHI, S. R. Optical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v.16, p.463-7, 2016.

SANDER, M.; HOFSTETTER, T. B.; GORSKI, C. A. Electrochemical Analyses of Redox-Active Iron Minerals: A Review of Nonmediated and Mediated Approaches. *Environmental Science & Technology*, v.49, p.5862–5878, 2015.

SANTOS, L. G.; PEIXOTO SOBRINHO, T. J. S.; CABRAL, D. L.V.; AMORIM, E. L. C. Validacao de metodologia analitica para determinacao de taninos pelo metodo de difusao radial. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.16, n. 4, p.881 – 885, 2014.

SCHOLZ, F. Electroanalytical methods, *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*. Springer-Verlag: Berlin, 2013.

SHAHBAZI, Y.; AHMADI, F.; FAKHARI, F. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. *Food Chemistry*, v.192, p. 1060-1067, 2016.

SHRIVASTAVA, A.; SHARMA, J.; SONI, V. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in diferente matrices. *Bulletin of Faculty of Pharmacy*, Cairo University, v.51, p.113-129, 2013.

SHI, C.; LI, C.; LI, M.; LI, H.; DAI, W.; WU, Y.; YANG, B. Fabrication of porous boron-doped diamond electrodes by catalytic etching under hydrogen–argon plasma. *Applied Surface Science*, v.360, p. 315-322, 2016.

SILVA V. A. S., VALLE E. M. A., SANTOS M. C., CERCHIARO G., - Estudo eletroquímico da interação entre o íon metálico Zinco (II) e o ligante Dietilditiocarbamato (Et₂DTC). *Publicado em anais da 36ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – 2013*

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª Edição Norte-Americana. *Cengage Learning*, 2014.

SOUZA, FERNANDO A.; AZEVEDO, ADRIANA F. ; GILES, CARLOS ; SAITO, EDUARDO ; BALDAN, MAURÍCIO R. ; FERREIRA, NEIDENÊI G. The Effect of Boron Doping Level on The Morphology and Structure of Ultra/Nanocrystalline Diamond Films. *Chemical Vapor Deposition (Print)*, v. 18, p. 159-165, 2013.

SOUZA, F.L.; TEODORO, T.Q.; VASCONCELOS, V.M.; MIGLIORINI, F.L.; LANZA, M.R.V. Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. *Chemosphere*, v.117, p. 596-603, 2014.

SOPHA, H.; JOVANOVSKI, V.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Electrochemical. *Commun*, p.20-23, 2013.

SUGITANI, A., WATANABE, T., IVANDINI, T. A., IGUCHI, T., & EINAGA, Y. Controlling the diffusion profile of electroactive species for selective anodic stripping voltammetry of cadmium at boron-doped diamond electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.15(1), p.142–147, 2013.

SUWATCHARA, D.; REES, N. V.; HENSTRIDGE, M. C.; LABORDA, E.; COMPTON, R. G. Molecular insights into electron transfer processes via variable temperature cyclic voltammetry. Application of the asymmetric Marcus–Hush model. *Journal of Electroanalytical Chemistry* v.685, p.53–62, 2013.

TARUSHI, A.; PERONTSIS, S.; HATZIDIMITRIOU, A. G.; PAPADOPOULOS, A. N.; KESSISSOGLU, D.P.; PSOMAS, G. Copper(II) complexes with the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological features. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v.149, p.68–79, 2015.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development of small polymer electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, v.70, p.55-58, 1998.

TORMIN, T.F.; NARCISO, L. C. D.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. *Fuel*, v.117, p.952-956, 2014.

TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; SONG, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultâneos determinations of Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺² and Cd⁺² in gasoline. *Fuel*, v.91, p.26-32, 2013.

ULLAH, M.; AHMED, E.; HUSSAIN, F.; RANA, A. M.; RAZA, R.; ULLAH, H. Electronic structure calculations of oxygen-doped diamond using DFT technique. *Microelectronic Engineering*, v.146, p.26–31, 2015.

VASCONCELOS, V. M.; MIGLIORINI, F.L.; STETER, J.R.; BALDAN, M. R.; LANZA, M.R.V. Electrochemical oxidation of RB-19 dye using a highly BDD/Ti: Proposed pathway and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4(4), p. 3900-3909, 2016.

VELMURUGAN, M.; THIRUMALRAJ, B.; CHEN, S. Development of electrochemical sensor for the determination of palladium ions (Pd^{2+}) using flexible screen printed un-modified carbon electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.16, p. 30636-30641, 2016.

WANG, W.; BAI, H.; LI, H.; LV, Q.; ZHANG, Q.; BAO, N. Carbon tape coated with gold film as stickers for bulk fabrication of disposable gold electrodes to detect Cr(VI). *Sensors and Actuators B*, v.16, p.30840-1, 2016.

WANG, J. Analytical Electrochemistry. 9^a ed. New York: John Wiley & Sons, p. 45-49, 2013.

WANG, T.; ZHUANG, H.; JIANG, X. One step deposition of highly adhesive diamond films on cemented carbide substrates via diamond/ β -SiC composite interlayers. *Applied Surface Science*, v.359, p.790-796, 2015.

WANG, Y.; JI, W.; YU, Z.; LI, R.; WANG, X.; SONG, W.; RUAN, W.; ZHAO, B.; OZAKI, Y. Contribution of hydrogen bonding to charge-transfer induced surface-enhanced Raman scattering of an intermolecular system comprising p-aminothiophenol and benzoic acid. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, v.16, p.3153-61, 2014.

WATANABE, T.; SHIBANO, S.; MAEDA, H.; SUGITANI, A.; KATAYAMA, M.; MATSUMOTO, Y.; EINAGA, Y. Fabrication of a Microfluidic Device with Boron-doped Diamond Electrodes for Electrochemical Analysis. *Electrochimica Acta*, v.197, p.159–166, 2015.

WEI, C.; HUANG, Y.; YAN, J.; CHEN, X.; ZHANG, X. Synthesis of hierarchical carbon sphere@NiMoO₄ composite materials for supercapacitor electrodes. *Ceramics International*, v.14, p.15694–15700, 2016.

WILLIAMS, O. A. Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 20, p. 621-640, Mar. 2011.

WUDARSKA, E.; CHRZESCIJANSKA, E.; KUSMIEREK, E.; RYNKOWSKI, J. Voltammetric study of the behaviour of N-acetyl-p-aminophenol in aqueous solutions at a platinum electrode. *Comptes Rendus Chimie*, v.18, p. 993–1000, 2015.

XIA, D. H.; MA, C.; SONG, S.; MA, L.; HU, W. Assessing atmospheric corrosion of metals by a novel electrochemical sensor combining with a thin insulating net using electrochemical noise technique. *Sensors and Actuators*, v.252, p. 353-358, 2017.

XIAO, H.; WANG, X. Chapter 8: Experimental Validation of Analytical Methods. *Frequency Analysis of Vibration Energy Harvesting Systems*, p. 187-202, 2016.

YANG, X.; OUYANG, Y.; WU, F.; HU, Y.; JI, Y.; WU, Z. Size controllable preparation of gold nanoparticles loading on graphene sheets@cerium oxide nanocomposites modified gold electrode for nonenzymatic hydrogen peroxide detection. *Sensors and Actuators B*, v. 16, p.31050-31054, 2016.

YI, S.; YANG, B.; ZHAO, Z. J. Effect of Ce on the structure and properties of PtCu composite membrane electrodes. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v.44, p.1266–1271, 2016.

YIĞİT, A.; YARDIM, Y.; ZORER, O. S.; ŞENTÜRK, Z. Electrochemical determination of pterostilbene at a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode using square-wave adsorptive anodic stripping voltammetry in cationic surfactant media. *Sensors and Actuators B*, v.231, p.688-695, 2016.

YU, P.; ZHANG, J.; ZHENG, T.; WANG, T. Influence of boron doped level on the electrochemical behavior of boron doped diamond electrodes and uric acid detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.494, p.241-247, 2016.

ZAIB, M.; SAEED, A.; HUSSAIN, I.; ATHAR, M. M.; IQBAL, M. Voltammetric detection of As(III) with Porphyridium cruentum based modified carbon paste *electrode* biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v.62, p. 242-248, 2014.

ZHANG, Q.; LIU, Y.; CHEN, S.; QUAN, X.; YU, H. Nitrogen-doped diamond electrode shows high performance for electrochemical reduction of nitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials*, v.265, p.185–190, 2013.

ZHANG, T.; LI, C.; MAO, Y. Determination of Cd²⁺ by ultrasound-assisted square wave anodic stripping voltammetry with a boron-doped diamond electrode, *Ionics*, v.21, p.1761-1769, 2015.

ZHOU, M., SARKKA, H., & Et.al. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, v.78(3),p.290–297, 2013.