

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO  
NA DETECÇÃO DE ZINCO

Bolsista: João Bosco Paulain Santana Júnior, CNPq

MANAUS  
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE APOIO À PESQUISA

RELATÓRIO FINAL  
PIB-E/0067/2012  
ESTUDO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO  
NA DETECÇÃO DE ZINCO  
PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA NA UFAM

Bolsista: João Bosco Paulain Santana Júnior, CNPq  
Orientador (a): Prof. <sup>a</sup> Dr. <sup>a</sup> Neila de Almeida Braga

MANAUS  
2013

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Núcleo de Estudo e Pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, com a colaboração do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) onde foram produzidos os eletrodos de diamante dopado com Boro sobre substrato de titânio.

## RESUMO

Os lançamentos de efluentes tais como os gerados nas indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos, em especial as galvanoplastias que se espalham em grandes quantidades nas periferias das cidades acabam gerando um acúmulo de metais pesados nas águas naturais. Entre estes metais se destaca o zinco que desempenha papéis fundamentais em nosso organismo como, crescimento celular a maturação sexual e imunidade, até mesmo para os sentidos do paladar e olfato. Em contrapartida, em altas doses, o zinco é tóxico podendo se acumular no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e liquido seminal. Para combater esse tipo de problema buscam-se métodos tecnológicos limpos que evitem a formação de subprodutos indesejáveis. Neste sentido a tecnologia eletroquímica tem chamado à atenção, pois, além da sua eficiência em aplicações referentes à detecção de espécies químicas em meio aquático, trata-se de uma tecnologia “limpa” que utiliza fluxo de elétrons. Nesta tecnologia buscam-se desenvolver materiais eletródicos eficientes para detecção, onde se destaca o eletrodo de diamante dopado com boro (BDD, do inglês) que tem mostrado ser extremamente apropriado como detector eletroquímico para espécies orgânicas e inorgânicas. Estes eletrodos foram caracterizados morfológica e estruturalmente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman e eletroquimicamente por voltametria cíclica (VC). Foram estudados parâmetros eletroanalíticos como potencial de deposição, frequência de pulso, amplitude de pulso, visando desta forma, o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para a detecção de zinco em águas. O MEV e a espectroscopia Raman mostraram filmes de diamante combinado com boro de alta qualidade para um nível de dopagem em 30000 ppm. A janela de potencial, em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, apresentou uma faixa de trabalho bastante ampla em torno de 3 V. Através do estudo da reversibilidade, em meio a K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 1mmol L<sup>-1</sup>, foi possível ver que o eletrodo teve um bom comportamento apresentando pico de redução e oxidação frente ao par redox Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>. Para os resultados obtidos através da voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês) referente à otimização dos parâmetros para voltametria de redissolução anódica (VRA), o estudo revelou que os melhores resultados foram de potencial de deposição: -1.8 V em tempo de 180 s; Frequência: 10 Hz; Amplitude: 70 mV todos estudados em meio a KCl 1 mol L<sup>-1</sup> + ZnSO<sub>4</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup>. Ambos apresentaram os melhores perfis voltamétricos para a obtenção da curva analítica por meio de adição padrão. Estes resultados mostraram satisfatoriamente a eficiência das técnicas voltamétricas e do eletrodo BDD para detecção do metal zinco em meio aquoso, com perfis de curvas voltamétricas bem definidas em níveis de ppb que indicam alta sensibilidade analítica.

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>4</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Filme de diamante.....	5
2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	5
2.3 Espectroscopia Raman.....	6
2.4 Voltametria Cíclica.....	7
2.5 Voltametria de Onda Quadrada.....	7
2.6 Voltametria de Redissolução Anódica.....	8
<b>3. MÉTODOS UTILIZADOS.....</b>	<b>9</b>
3.1 Caracterização Eletroquímica.....	10
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>10</b>
4.1 Estudos morfológicos – microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.....	12
4.2 Estudos Eletroquímicos.....	15
4.3 Estudos dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica (VRA) para aplicação na detecção de zinco.....	18
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>27</b>
<b>CRONOGRAMA EXECUTADO.....</b>	<b>30</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há um aumento gradativo da poluição ambiental no planeta e dentro dessa problemática um dos assuntos de maior interesse é o tratamento de efluentes tóxicos, isto acontece devido ao grande impacto ambiental que as empresas causam ao descartar irregularmente espécies químicas em corpos aquáticos. Entre essas espécies destacam-se os metais, sendo o zinco um dos mais encontrados em águas.

Sabe-se que o zinco desempenha função essencial em centenas de processos corporais – do crescimento celular à maturação sexual e imunidade, até mesmo para o sentido do paladar e do olfato. Porém, em altas doses, o zinco é tóxico, pois ele se acumula no fígado, pâncreas, próstatas, suco pancreático e líquido seminal (FURTADO, 2007). Os seres humanos acabam sendo contaminados a partir do momento que ingerem animais aquáticos que podem ter recolhido zinco em seus corpos através do ambiente que vivem, contudo, para se caracterizar uma intoxicação é necessária à ingestão em altas doses (FURTADO, 2007).

Logo, buscam-se soluções para o tratamento das águas, e uma questão tão importante quanto tratar as águas poluídas é desenvolver processos limpos, evitando a produção de mais poluentes no meio a ser tratado. Por consequência, estudos são feitos no desenvolvimento de tecnologias para aplicação na detecção de espécies químicas em corpos aquáticos. Destaca-se a tecnologia eletroquímica por se tratar de uma tecnologia “limpa”, na qual, se utiliza como principal reagente o fluxo de elétrons. Esta tecnologia também propicia a total mineralização das espécies presentes em águas tratadas, evitando formação de subprodutos indesejáveis, além disso, é considerada uma técnica segura e de fácil operação. Um dos eletrodos que tem sido utilizado para detecção de espécies químicas é o eletrodo de diamante dopado com boro - BDD (do inglês, Boron Doped Diamond) por apresentar características vantajosas para análise eletroquímica. Como resistência a corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho (~3,0 V) para maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reproduzível sem pré-tratamento, alta condutividade elétrica e térmica, estabilidade de resposta em longo prazo, fraca adsorção de moléculas polares o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento e estabilidade morfológica e estrutural a altas temperaturas (MEDEIROS, 2011).

A proposta desse trabalho é desenvolver metodologias eletroanalíticas utilizando o eletrodo BDD como material eletródico para detecção de zinco em meio aquoso através da técnica voltamétrica de redissolução anódica (VRA).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O FILME DE DIAMANTE

O diamante possui excelentes propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas (BARANAUSKAS, 2000), esse material vem sendo estudado pelo grupo DIMARE (<http://www.las.inpe.br/~dimare/>) desde 1991 por apresentar propriedades específicas que possibilita sua exploração e aplicação em diversas áreas. A combinação do boro com o diamante depositado sobre substrato de titânio propicia grande faixa de potencial de trabalho para maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, eletroquímica reproduzível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica (YANRONG ZHANG, *et al.*, 2005)

A dopagem consiste na incorporação de átomos de boro na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores ou doadores de elétrons (MIGLIORINI, 2011). Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após ou durante o processo de crescimento de filmes de diamante.

### 2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A imagem no MEV é o mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários, EP), e com auxílio dos sinais secundários assim originados das intensidades de um tubo de raios catódicos é modulada fornecendo a imagem do objeto (MANNHEIMER, 2002). É uma técnica muito utilizada para caracterização morfológica superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, o que permite verificar a morfologia do substrato e a interface do mesmo (MIGLIORINI, 2011).

Os instrumentos de varreduras permitem diretamente o arquivamento e processamento eletrônico da imagem, com melhoria de contraste e redução de ruído. As principais características do Microscópio Eletrônico de Varredura são: obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas com grande profundidade de campo e alta resolução; fácil interpretação de imagens (tridimensional); aquisição de sinal digital possibilitando processamento de sinais; manipulação e processamento das imagens e com o auxílio de acessórios possibilita a microanálise de elementos (MANNHEIMER, 2002).

A visualização no MEV propicia uma extrema e incomum profundidade de foco destas imagens. Nesta técnica de caracterização obtemos “imagens indiretas”, ou seja, não

existe um caminho ótico entre a amostra e a imagem, sendo os sistemas de geração e de visualização das imagens separados (MANNHEIMER, 2005).

A imagem do eletrodo utilizando esta técnica possibilita a visualização do filme de diamante crescido sobre o substrato de titânio, na qual, verifica-se se há presença de fissuras. Isso é importante, pois durante o crescimento de diamante podem ocorrer problemas relacionados como a diferença entre o coeficiente de expansão térmica de dois materiais (titânio e diamante), e ainda formação de fases intermediárias como hidretos e carbetos de titânio. Esses fatores em conjunto fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações dos filmes de diamante (MIGLIORINI, 2011).

O MEV tem como principal função gerar uma imagem tridimensional varrendo a superfície da amostra desejada com um feixe de elétrons, isso nos propicia uma imagem com riqueza de detalhes que não são possíveis de serem alcançadas no Microscópio Óptico. É uma técnica muito utilizada para caracterização morfológica superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, o que permite verificar a morfologia do substrato e a interface do mesmo.

### 2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz, na qual, ao atingir um objeto é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia (FARIA, 2011). Na prática, um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia em que os átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas (FARIA, 2011).

A análise por espectroscopia Raman é feita sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza. Esta técnica permite identificar tanto espécies químicas presentes na amostra em baixas concentrações (da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/L) quanto permite atribuir transições eletrônicas em espécies químicas mais complexas. Cada material possui sua identidade na espectroscopia, logo isso propiciará detectar o diamante no



material eletrodico trabalhado, além disso, através dos valores obtidos no espectro torna-se possível o cálculo da concentração de boro incorporado ao filme de diamante.

## 2.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

O uso de técnicas analíticas capazes de determinar diferentes espécies químicas com baixa manipulação amostral, tal qual a voltametria, assume destaque quanto à compreensão da dinâmica dos metais no ambiente.

Voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de potencial feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica (ALEIXO, 2003). O potencial é aplicado entre três eletrodos (trabalho, referência e o contra eletrodo), em forma de varredura, isto é, variando a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente.

A principal vantagem da voltametria em relação às outras técnicas é a possibilidade de análise da amostra com pouco ou nenhuma etapa de extração e/ou separação, pois essas etapas aumentam os riscos de contaminação e de alteração das espécies químicas presentes, e conseqüentemente, são gerados erros na determinação da concentração dos metais. Além disso, a voltametria apresenta como vantagens custos relativamente baixos e capacidade para detectar elementos traço em concentrações normalmente presentes no ambiente, concentração da ordem de  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> (TONIETTO; GRASSI, 2011).

Portanto, a voltametria é capaz de fornecer dados quantitativos com excelentes limites de detecção e elevada sensibilidade analítica, além de apresentar boa correlação com a disponibilidade biológica da espécie metálica.

## 2.5 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

A voltametria de onda quadrada - SWV (do inglês, Square Wave Voltammetry) é considerada uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Essas vantagens aliadas à possibilidade de obtenção de informações cinéticas e de mecanismos de processos redox tornam a SWV uma técnica muito empregada na detecção de compostos orgânicos e inorgânicos, permitindo a determinação dessas espécies químicas em água, solo, alimentos, na quantificação de fármacos e compostos de interesses biológicos em meios diversificados, além disso, é conveniente para análise de metais, pois aliadas às etapas de redissolução promove a determinação de ultratraços em diferentes matrizes (SOUZA; *et al*, 2007). Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Outro ponto importante é que a análise dos

parâmetros característicos desta técnica possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA; *et al*, 2003).

Na SWV, a forma de curva de corrente potencial é proveniente da aplicação de potenciais da altura  $\Delta E_s$  (amplitude do pulso de potencial) que variam de acordo com a escada de potencial com largura  $\alpha$  (amplitude do pulso de potencial) e duração  $\tau$  (período). As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado (SOUZA; *et al*, 2004).

Uma das grandes vantagens da SWV em relação às outras técnicas voltamétricas é que sua teoria e os modelos matemáticos utilizados nos critérios de diagnóstico de tipos de processo redox foram desenvolvidos considerando-se, também, as espécies eletroativas adsorvidas na superfície eletródica e reações redox totalmente irreversíveis. Esse fato é importante em eletroquímica, especialmente na análise de compostos orgânicos, na qual, os processos de adsorção provocam um efeito complexo nas respostas voltamétricas, efeito este que é dependente da quantidade em que reagente, produto, ou ambas as espécies adsorvem, da força e da dependência de potencial de adsorção, do eletrólito suporte utilizado e, também, da forma de aplicação do potencial (SOUZA; *et al*, 2004). Além disso, a SWV apresenta outras vantagens como: ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva e a análise de componentes de corrente direta e reversa que possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhante às obtidas por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, pois há a redução da corrente capacitiva.

As inovações na instrumentação eletroanalítica, obtidas a partir do desenvolvimento de componentes eletrônicos modernos, possibilitam o uso de técnicas capazes de aumentar a razão sinal-ruído e diminuir, assim, a concentração detectável de espécies químicas em diferentes meios, usando diferentes superfícies eletródicas. Nesta pesquisa a SWV será combinada com a VRA, pois um potencial de onda quadrada será aplicado para que haja a oxidação do zinco da superfície do eletrodo BDD para a solução.

## 2.6 VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA - VRA

Os métodos de redissolução, em particular os de redissolução anódica são cada vez mais difundidos como alternativas para técnicas espectroscópicas na determinação de metais. Isso se deve ao fato de se detectar espécies em concentrações de níveis traços utilizando uma instrumentação barata. Os métodos de redissolução permitem o

estudo da especiação do metal completa ou parcial, dependendo da complexidade do sistema (MARTINIANO, 2009).

Este procedimento eletroanalítico é frequentemente usado na determinação de metais em nível traço, pois o limite de detecção atingido por esta técnica está na faixa de ppb para vários metais. A sua sensibilidade está relacionada com a etapa de pré-concentração, em que as espécies metálicas são depositadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A pré-concentração ocorre pela redução dos íons metálicos ao seu estado elementar. Nesta etapa, aplicam-se potenciais bastante redutores para haja uma possível quebra das ligações entre a espécie de interesse e possíveis agentes quelantes. Em seguida a espécie pré-concentrada é redissolvida para a solução a partir da aplicação de uma varredura anódica de potencial, onde essas espécies pré-concentradas são oxidadas gerando as curvas de corrente que é o sinal analítico utilizado para se quantificar a espécie de interesse (MARTINIANO, 2009).

O processo de pré-concentração da substância a ser determinada, é feita de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a de fundo, e chegar-se a limites de detecção inferiores a  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização. Pode-se dizer que na voltametria de redissolução anódica haverá três etapas: Etapa de deposição, etapa de repouso ou tempo de equilíbrio e etapa de redissolução (ALEIXO, 2003).

A VRA é muito sensível para diversos metais, nesse meio encontra-se o zinco, além do cádmio, chumbo e cobre. Oferece análise de baixo custo, e também tem se destacado na análise de metais traços em água potável.

### **3 MÉTODOS UTILIZADOS**

O trabalho conta com a colaboração do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), onde foram produzidos os eletrodos crescidos com filmes de diamante dopado com boro, na qual, o grupo DIMARE possui uma estrutura adequada para o crescimento dos filmes de diamante sobre o substrato de titânio, pois o crescimento dos filmes requer uma ampla estrutura com reatores de médio e grande porte.

Os eletrodos BDD utilizados nesta pesquisa apresentam dimensões de 1,5 x 1,5 cm em forma de chapas. Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica de Deposição Química a Vapor - CVD (do inglês, Chemical Vapor Deposition) com solução de

dopagem dos filmes em 30000 ppm, sendo o tempo de deposição de 16 hrs. A dopagem foi realizada simultaneamente ao crescimento do filme sobre substrato de titânio.

A caracterização morfológica foi feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual, utilizou-se um microscópio de modelo QUATAM 250 (FEI-COMPANY) com tensão em 20 kv, encontrado no Departamento de Geociências localizado na UFAM. O MEV permite a visualização morfológica do substrato. Assim como propicia observar qualidade e estrutura dos mesmos.

Além do MEV, fez-se a Espectroscopia Raman do eletrodo BDD no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os resultados obtidos pela técnica espectroscopia de espalhamento Raman foram registrados através um microscópio modelo Renishaw 2000. Através desta técnica é possível obter a composição química da amostra analisada, possibilitando a identificação de diferentes formas cristalinas. Torna-se possível descobrir a concentração de Boro combinada ao diamante crescido sobre a superfície do eletrodo.

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As caracterizações voltamétricas para determinação da janela de potencial e reversibilidade foram feitas empregando o potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302 conectado a um computador, para obtenção de dados com o software GPES, localizado no Laboratório de Pesquisa em Combustíveis (LAPEC) na Universidade Federal do Amazonas. Nesta etapa, o estudo eletroquímico do eletrodo BDD fora realizado através da técnica de voltametria cíclica, sendo esta uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de informações qualitativas com relação às reações eletroquímicas, esta técnica fornece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas.

Em uma cela eletroquímica com três eletrodos (trabalho, referência e contra eletrodo) são feitos os estudos eletroquímicos, sendo eletrólito suporte utilizado a solução de água destilada + Cloreto de Potássio KCl 1 mol L<sup>-1</sup> para determinação da janela de potencial do eletrodo e a solução de 1 mmol de Ferrocianeto de Potássio K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, para o estudo da reversibilidade. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores utilizados para os estudos eletroquímicos:

Janela de Potencial	Reversibilidade
Número de scans: 2	Número de scans: 3
Potencial inicial: -3 V	Potencial inicial: -0,2 V
Potencial final: +3 V	Potencial final: +0,7 V
Velocidade do scan (mV/s): 50	Velocidades (mV/s): 5, 10, 20, 50, 80, 100.

**Tabela 3.1** Parâmetros utilizados para a caracterização eletroquímica do BDD, conforme pesquisas anteriores referentes a este eletrodo.

Em seguida foram realizados os estudos dos parâmetros experimentais da voltametria de redissolução anódica (VRA) combinada com voltametria de onda quadrada. Nesta etapa variaram-se os parâmetros de potencial de deposição, amplitude de pulso e frequência de pulso. A solução utilizada para ambos os estudos foi de  $\text{ZnSO}_4$  1 mmol  $\text{L}^{-1}$  + KCl 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Não foi necessário a variação do pH, pois o mesmo já se encontrava em 2 (dois) sendo o ideal para a detecção do zinco. Cada parâmetro tem influência significativa sobre os resultados obtidos, por isso a importância desse estudo.

Na tabela 3.2 encontram-se os valores que foram variados para o estudo de cada parâmetro:

<b>Potencial de deposição (V)</b>	-1; -1.2; -1.4; -1.6; -1.8
<b>Frequência do pulso (Hz)</b>	8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100
<b>Amplitude do pulso (V)</b>	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100

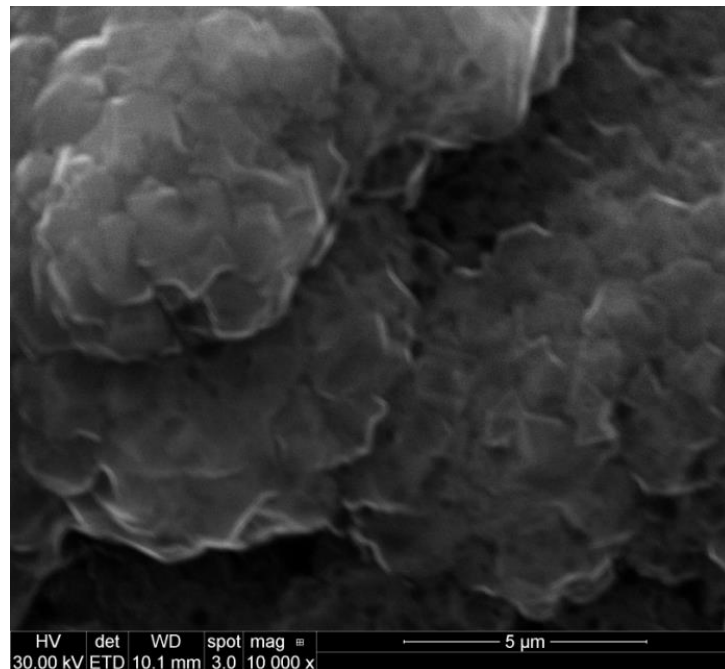
**Tabela 3.2** Parâmetros estudados para determinação dos valores para técnica de voltametria de redissolução anódica (VRA) para detecção de zinco.

Após a otimização dos parâmetros para VRA, foi feita a leitura voltamétrica para a determinação da curva analítica através de adição padrão, que consiste na detecção do zinco em meio aquoso. Nesta etapa utilizou-se solução de KCl 1 mol. $\text{L}^{-1}$  na primeira análise, e foi-se acrescentando gradativamente 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{ZnSO}_4$  1 mmol. $\text{L}^{-1}$  após cada varredura eletroquímica. Para cada adição de  $\text{ZnSO}_4$ , a solução foi agitada antes de uma nova varredura de potencial por 3 minutos em um agitador magnético de modelo TE-0851 (TECNAL).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESTUDOS MORFOLÓGICOS – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com a finalidade de se estudar a morfologia da superfície do filme BDD produzido em um nível de dopagem de 30000 ppm, o qual foi utilizado neste trabalho como eletrodo, foram obtidas imagens via microscopia eletrônica de varredura, as quais são apresentadas na Figura 4.1.1. O filme mostra variações em sua estrutura, na qual, observa-se a predominância de grãos e acidentes morfológicos.



**Figura 4.1.1** Imagem obtida no MEV da superfície do filme de diamante dopado com boro crescido sobre o substrato de titânio com tempo de deposição 16 horas. Aumento de 10.000x.

Toda a superfície do substrato está preenchida com o filme de diamante. Essa questão é importante, pois mostra que o crescimento do mesmo foi bem sucedido. Problemas durante o crescimento do filme como a diferença entre o coeficiente de expansão térmica desses dois materiais (Ti e Diamante), bem como a formação de fases intermediárias como hidreto e carbeto de titânio fragilizam a amostra e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações no filme (MIGLIORINI, 2011).

Além disso, o fato do filme não possuir rachaduras ou delaminações possibilita o uso de soluções ácidas como eletrólito suporte, pois não haveria problema das mesmas

atacarem o eletrodo BDD com conseqüente corrosão do substrato metálico e delaminação do filme. Isto comprometeria as respostas eletroquímicas, onde, conseqüentemente, se obteria a resposta do substrato e não do filme a qual é desejada.

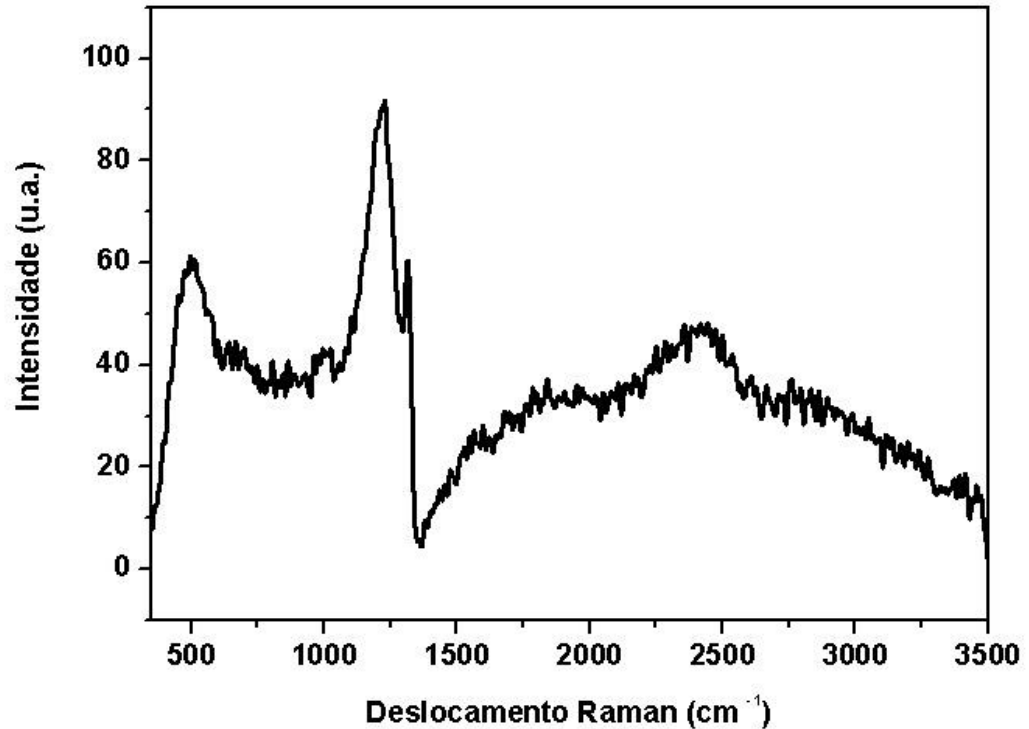
Outro aspecto observado na Figura 4.1.1, é que o filme BDD apresenta uma estrutura rugosa formada por grãos de diamante policristalinos com tamanhos de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , cujos cristais possuem facetas levemente agudas. A amostra da Figura 4.1.1 foi crescida em 16 horas. É bem estabelecido na literatura, que o tamanho do grão de diamante depende do tempo de crescimento (BARANAUSKAS, 2000).

O fato da morfologia do filme ser acidentada e rugosa torna vantajoso o material eletródico crescido por CVD para os estudos eletroquímicos, pois propicia o aumento da área superficial do filme para a deposição da espécie química em análise. A área superficial do filme tem relação com a resposta da corrente de pico observada na equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Onde  $n$  é o número de elétrons da transferência de carga,  $A$  é área,  $D$  o coeficiente de difusão,  $C$  é a concentração da espécie eletroativa e  $v$  a velocidade de varredura.

Após a caracterização morfológica no MEV, utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman que tem sido muito utilizado para caracterização de materiais sólidos como para filmes diamante depositados por técnica CVD e outras formas alotrópicas de carbono. Os resultados são bastante precisos quando se fala de resoluções espacial, e altamente sensíveis, identificando as diferentes fases cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A espectroscopia Raman é geralmente utilizada para caracterização da estrutura e qualidade dos filmes de diamante (GONÇALVES, 2001). A Figura 4.1.2 mostra o espectro Raman para filme de diamante dopado com boro em 30000 ppm.



**Figura 4.1.2** Espectro Raman de filmes BDD com dopagem de 30000 ppm crescido em um tempo de 16 horas de deposição.

Os espectros de espalhamento Raman para o diamante apresentam uma linha característica de  $1332\text{ cm}^{-1}$  conforme apresentado na literatura (GONÇALVES, 2001), fato que é pouco observado no espectro da Figura 4.1.2, na qual, se observa um pico bem pequeno nessa linha correspondente ao diamante. Em contrapartida, a Figura 4.1.2 apresenta o surgimento de um pico maior na banda de  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Este pico está atribuído a uma desordem induzida relacionada com a incorporação do boro no filme de diamante. Esta banda aumenta significativamente com o aumento da dopagem associada a uma diminuição drástica do pico de diamante. Isso acontece devido à relaxação da regra de seleção  $k=0$  do espalhamento Raman causada pela concentração muito alta de boro na rede do diamante (GONÇALVES, 2001). Além disso, foi observada também uma banda em torno  $500\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada aos modos vibracionais de pares de boro, isso pode causar uma distorção na rede do diamante (ALMEIDA, 2011).

A ausência de picos acentuados em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , relacionados com as ligações gráficas, evidência a melhor qualidade dos filmes. A fase  $sp^2$  está presente nos contornos de grãos de diamante, este comportamento pode ser atribuído ao fato de que em maiores tempos de crescimento os grãos estão maiores e bem definidos. Desta forma, para uma mesma área de exposição ao laser do Raman, com um diâmetro de  $10\text{ }\mu\text{m}$ , a densidade de contorno do grão é bem menor. A consequência disso são filmes mais



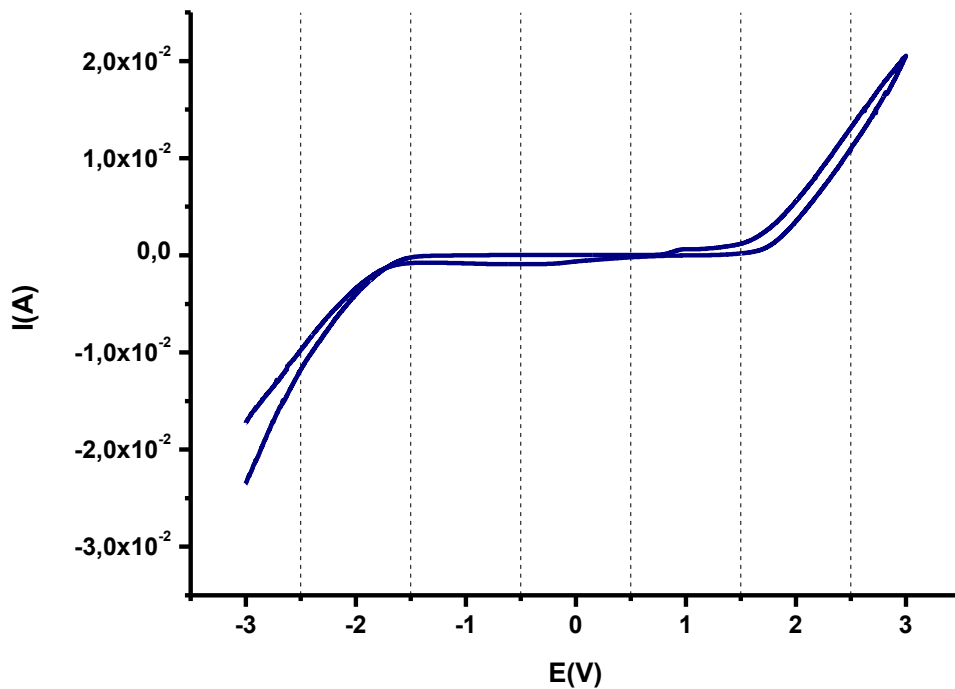
esessos com melhor qualidade, induzido pelo processo característico de diamante de crescimento colunar (MIGLIORINI, 2011).

Observando a região de segunda ordem do espectro, observa-se que o maior pico está nas proximidades de  $2500\text{ cm}^{-1}$  correspondente a quase o dobro do número de onda em  $1220\text{ cm}^{-1}$ , sendo que este pico em  $2500\text{ cm}^{-1}$  é denominado como segunda ordem dessa vibração (MIGLIORINI, 2011).

Os resultados obtidos neste trabalho para o espectro Raman de filmes dopados com boro são compatíveis com a literatura, conforme citado por MIGLIORINI, 2011, GONÇALVES, 2001 e ALMEIDA, 2011.

## 4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

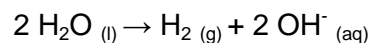
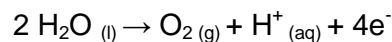
Após a análise da morfologia da superfície dos filmes BDD, estes foram utilizados como material eletródico para os estudos de detecção de zinco. A Figura 4.2.1 apresenta um voltamograma cíclico para o eletrodo BDD. O experimento foi realizado em uma solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ , com velocidade de  $50\text{ mV/s}$ . Os valores obtidos da ordem de  $3,0\text{ Volts}$  na janela de potencial são comparáveis aos dos valores experimentais descritos na literatura para o BDD (GONÇALVES, 2001). Este valor propicia uma ampla faixa de trabalho permitindo, dessa forma, a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial dos eletrodos convencionais, como carbono vítreo, platina, e a grafite. O BDD propicia detectar substâncias com potenciais tanto positivos, quanto negativos, sem que haja a interferência da eletrólise da água.



**Figura 4.2.1** Voltamograma cíclico em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> para os eletrodos de diamante dopado com boro.

A faixa de trabalho é limitada por dois processos eletródicos, por isso a importância de se fazer estudos eletroquímicos do eletrodo. Primeiramente, em potenciais mais positivos, onde está representado pela ocorrência de correntes relativamente elevadas, devido à oxidação da água para formar o oxigênio. Segundo, em potenciais negativos com correntes significativamente elevadas são geradas em função da redução da água para formar hidrogênio. O trecho onde a corrente tende a zero entre essas duas reações é denominado janela de potencial (variação de potencial) (ALMEIDA, 2011).

Abaixo se encontram as equações de oxidação e redução da água:

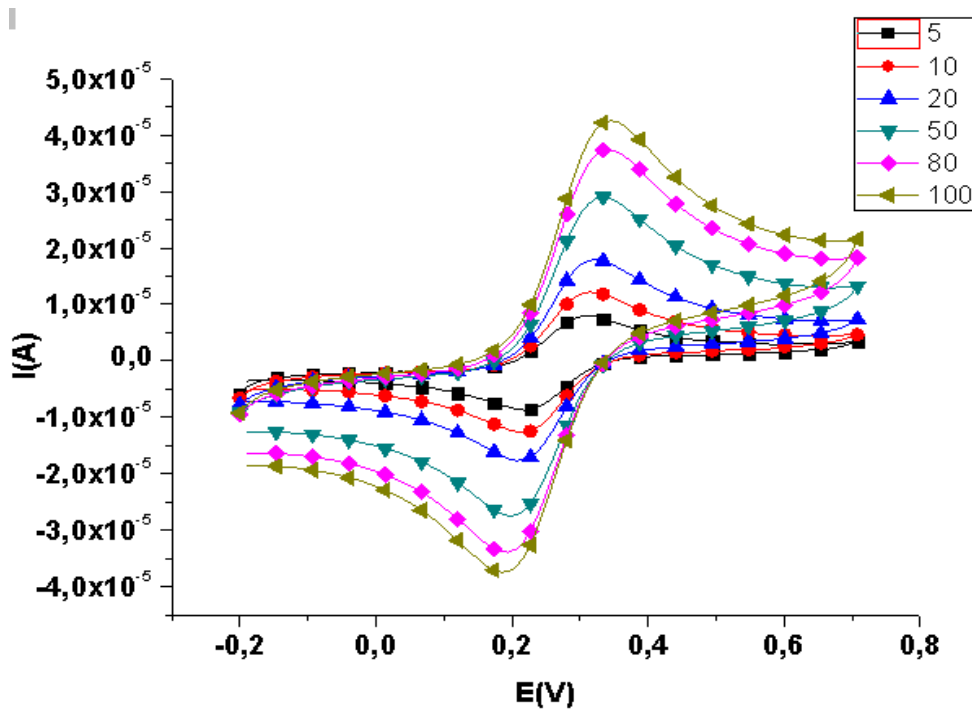


Essa limitação da faixa de trabalho impossibilita o trabalho com potenciais positivos a partir de 1,5 V, e para potenciais negativos a partir -1,5 V para detecção de espécies químicas, referente à faixa de trabalho da Figura 4.2.1, pois a interferência relativa à eletrólise da água afetaria o resultado (SKOOG; *et al.*, 2002).

Após o estudo da faixa de trabalho, foram feitas análises da reversibilidade, na qual, a Figura 4.2.2 apresenta os voltamogramas variando as velocidades de varredura entre 5 -

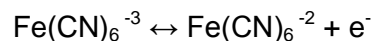
100 mV/s com o eletrólito suporte de 1 mol L<sup>-1</sup> de KCl + 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Os potenciais aplicados variam de -0,2 V, o potencial inicial, a 0,7 o final.

Analisaram-se os potenciais de pico anódico (E<sub>pa</sub>) e catódico (E<sub>pc</sub>) e as intensidades das correntes de picos anódica (I<sub>pa</sub>) e catódica (I<sub>pc</sub>) em função da velocidade de varredura. Observou-se que ao aumentar a velocidade de varredura de potencial ocorre o aumento das intensidades na corrente de pico anódica e catódica. Outro aspecto a se observar é que há um deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos.



**Figura 4.2.2** Voltamogramas cíclicos da reversibilidade em 1 mol L<sup>-1</sup> de KCl + 1 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em velocidades de 5 a 100 mV/s para os eletrodos de diamantes dopados com boro, com um tempo de deposição de 16 horas.

Os picos anódicos e catódicos presentes no voltamograma da Figura 4.2.2 indicam a transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação dos potenciais, conforme mostra a equação abaixo:

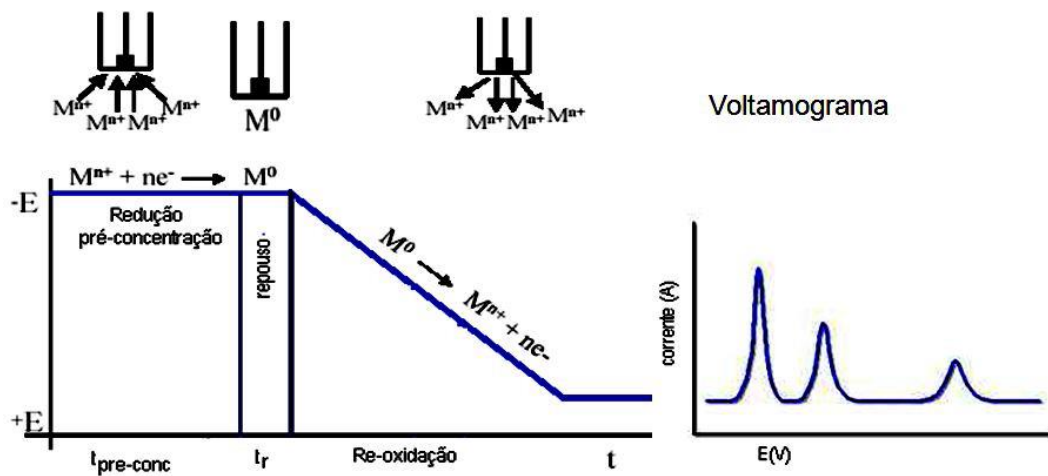


Esses picos que surgem devido às reações de oxi-redução na solução ferrocianeto (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) variam em potenciais catódicos (entre 0,19 V a 0,23 V), e em potenciais anódicos (entre 0,36 V a 0,38 V), com aumento da corrente de pico catódico (entre - 3,79 x 10<sup>-5</sup> A a - 1,0 x 10<sup>-5</sup> A) e pico anódica (entre 0,82 x 10<sup>-5</sup> A a 4,32 x 10<sup>-5</sup> A).

Os estudos feitos para o BDD mostram que o comportamento eletroquímico destes se assemelha ao encontrado na literatura para a janela de potencial (GONÇALVES, 2001). O voltamograma da faixa de trabalho apresentou bons resultados com os valores obtidos na ordem de 3,0 V. Da mesma forma obteve-se resultados equiparáveis à literatura para o estudo da reversibilidade do filme de diamante, a qual se pode notar a presença dos picos de oxidação e redução (ALMEIDA, 2011).

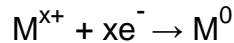
#### 4.3 ESTUDOS DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (VRA) PARA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE ZINCO.

Após a caracterização do BDD foram estudados os parâmetros de potencial de deposição, frequência de pulso e amplitude de pulso para aplicação na técnica de voltametria de redissolução anódica (VRA) para detecção de zinco. Na figura 4.3.1, encontra-se um pequeno esquema mostrando o processo decorrente na VRA, que pode ser dividida em três etapas: pré-concentração, tempo de repouso e reoxidação.

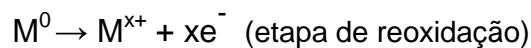


**Figura 4.3.1** Processo decorrente na VRA e voltamograma ilustrativo característico da técnica de redissolução.

Este processo mostra que o metal é primeiramente reduzido/depositado na superfície do eletrodo numa etapa chamada pré-concentração. Isso ocorre devido à aplicação de potenciais bastante redutores que propiciam a quebra das ligações entre a espécie de interesse e possíveis agentes quelantes. Na equação a seguir encontra-se a equação da redução:



Em seguida, o sistema entra numa fase de repouso por um tempo determinado chamado tempo de equilíbrio. A espécie, então, pré-concentrada é redissolvida pela aplicação de uma varredura anódica, onde essas espécies pré-concentradas são oxidadas retornando a solução e gerando o sinal voltamétrico. Na equação a seguir encontra-se a representação da reoxidação do metal para a solução:



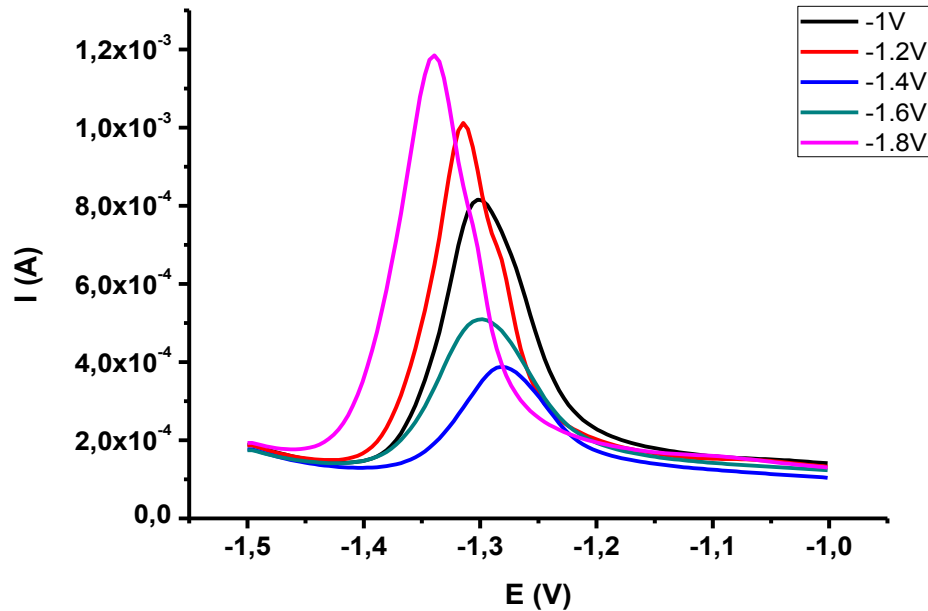
Na varredura de potencial referente à oxidação, a corrente anódica resultante apresenta relação linear com a concentração do metal em uma faixa ampla de análise (OLIVEIRA, *et al.*, 2004).

Na otimização dos parâmetros em estudo os valores de corrente e potencial de pico foram avaliadas em função da variação isolada de cada um dos parâmetros, com objetivo de se observar os valores, nas quais, as correntes de pico são as máximas possíveis e com perfis voltamétricos bem definidos. Além disso, a variação dos parâmetros voltamétricos podem fornecer informações acerca do mecanismo do processo redox de interesse (FERREIRA, 2007). Todos os parâmetros para VRA foram estudados em uma célula eletroquímica em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> + ZnSO<sub>4</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup>. Não foi preciso fazer o estudo do pH, pois o mesmo já estava em torno de 2, e segundo a literatura (MELO *et al.*, 2005) este é o pH ideal para determinação do zinco.

O primeiro parâmetro avaliado foi o de potencial de deposição, que tem muita importância levando em consideração que este será o responsável por reduzir/depositar o zinco na superfície do eletrodo BDD. Logo, através da aplicação deste potencial de redução, durante um tempo estabelecido em 180 s, obtêm-se uma corrente de pico anódica dependente da concentração da solução (MARTINIANO, 2009).

A escolha do potencial de deposição foi feito de acordo com a capacidade que o mesmo tem em reduzir o zinco (II) de forma significativa, mostrando isso através de perfis voltamétricos bem definidos e com correntes elevadas. Observou-se que valores mais

negativos que  $-1,8\text{ V}$  e maiores que  $-1\text{ V}$  não são suficientes para promover essa redução significativa dos íons zinco, resultando em valores de pico anódica não expressivos (SKOOG, *et al.*, 2002). A Figura 4.3.2 apresenta voltamogramas para diferentes potenciais de deposição,  $-1\text{ V}$ ;  $-1,2\text{ V}$ ;  $-1,4\text{ V}$ ;  $-1,6\text{ V}$ ;  $-1,8\text{ V}$ , variando em  $-0,2\text{ V}$ , como mostrado abaixo.



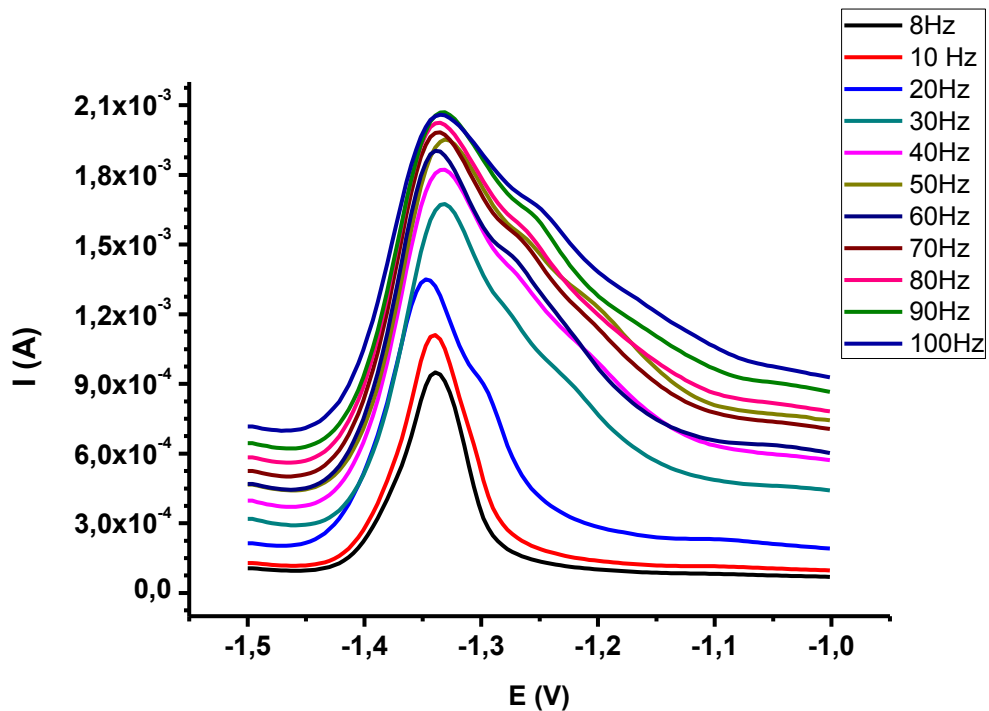
**Figura 4.3.2** Voltamogramas de onda quadrada para  $1\text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{ZnSO}_4$  em meio de  $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$  e diferentes potenciais de deposição.

Conforme mostrado na Figura 4.3.2, o potencial de redução aplicado em  $-1,8\text{ V}$  apresentou o melhor resultado, com a corrente de pico mais expressiva em relação aos outros potenciais, mostrando um aumento significativo da corrente de pico anódica. Potenciais menos negativo que  $-1,8\text{ V}$  apresentaram uma diminuição no sinal voltamétrico referente à oxidação do analito, como observado nos potenciais  $-1$ ;  $-1,2$ ;  $-1,4$  e  $-1,6\text{ V}$ , sugerindo que a oxidação de  $\text{H}^+$  presente no meio competem com a redução dos íons zinco (BERGAMINI, *et al.*, 2006), sendo este efeito mais presente no potencial de  $-1,4\text{ V}$ .

Com base nestes resultados se observou que a corrente de pico apresenta uma dependência do potencial de deposição, apresentando uma maior sensibilidade para zinco em  $-1,8\text{ V}$ . Sendo, desta forma, o potencial adotado para os estudos dos demais parâmetros.

Após estudos sobre o potencial de deposição, variou-se a frequência que também tem influência significativa nos resultados dos perfis voltamétricos. É a frequência que determina a intensidade dos sinais, e conseqüentemente, a sensibilidade na obtenção dos sinais (FERREIRA, 2007). A Figura 4.3.3 apresenta os voltamogramas resultantes da

variação da frequência de aplicação dos pulsos em 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 Hz.



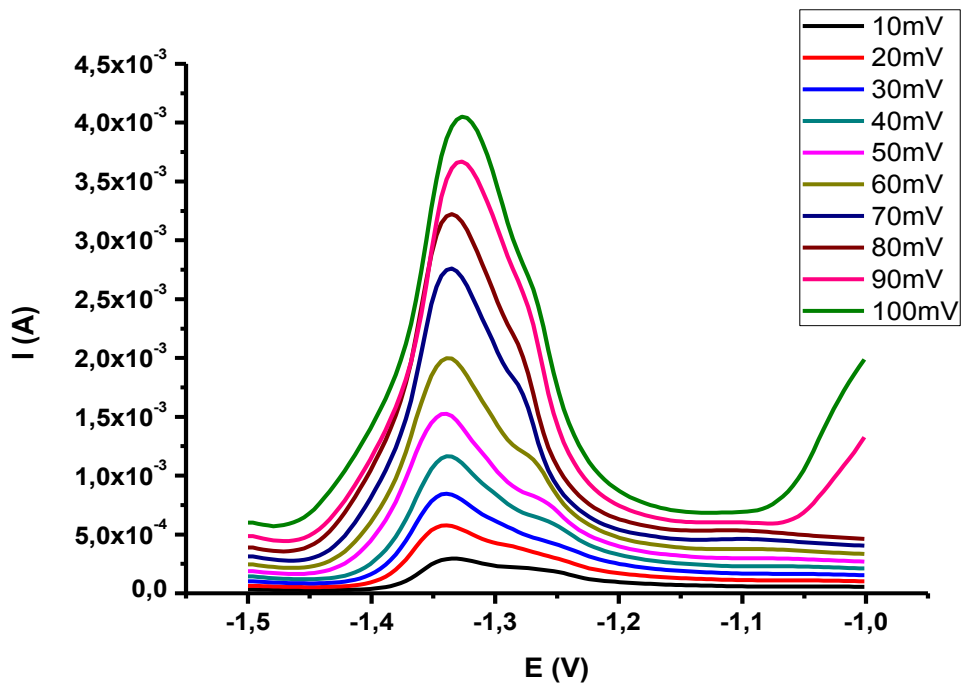
**Figura 4.3.3** Voltamograma de onda quadrada para 1 mmol L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub> em meio de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes frequências.

Observa-se na Figura 4.3.3 que aumentando a frequência da aplicação dos pulsos, ocorre um aumento na corrente de pico e um leve deslocamento dos picos para potenciais mais positivos. É visto também o aparecimento de pequenas deformações em frequências a partir de 60 Hz, sugerindo que nesses valores a redissolução dos íons zinco (II) para a solução não foi completa causando essas deformidades, assim como citado no trabalho de DAISUKE, *et al.*, 2007, na qual, mostra que em altas velocidades ocorre o aparecimento de pequenos picos referente ao As<sup>3+</sup>/As<sup>0</sup>, sendo necessário a escolha de velocidades mais baixas para que haja tempo suficiente de oxidar todo o metal para As<sup>3+</sup>. No caso desta, esse problema foi encontrado na frequência, inviabilizando o uso de frequências mais altas.

As frequências de 90 e 100 Hz não variam suas corrente de pico de forma significativa, mostrando que as frequências acima de 100 Hz não influenciam significativamente a intensidade do sinal (ALBURQUERQUE *et al.*, 2003). A partir de 20 Hz se inicia uma diminuição na qualidade dos perfis voltamétricos, como a largura. Isso limita a faixa de utilização da frequência, na qual, se busca o melhor perfil voltamétrico obtido. Por este motivo a frequência de trabalho escolhida foi de 10 Hz que apresentou melhor e maior

perfil voltamétrico se comparado a frequência de 8 Hz que também apresentou uma boa curva voltamétrica.

Outro parâmetro importante e estudado para aplicação da VRA foi à amplitude de pulso, que ajuda na avaliação do tipo de processo redox envolvido, uma vez que para sistemas irreversíveis o aumento da amplitude pode deslocar os valores de potenciais de pico, provocar mudanças significativas nas larguras de meia altura dos voltamogramas e a corrente de pico pode variar à medida que se varia a amplitude (FERREIRA, 2007). Na Figura 4.3.4 encontra-se os voltamogramas para diferentes amplitudes de pulso, com frequência de aplicação de pulso determinado em 10 Hz. Os valores foram variados de 10 em 10 mV num espaço de 10 - 100 mV, a partir deste valor a corrente de pico fica constante o que indica saturação do eletrodo, isso diminui a sensibilidade na leitura voltamétrica (FURTADO, 2007).



**Figura 4.3.4** Voltamogramas de onda quadrada para 1 mmol L<sup>-1</sup> de ZnSO<sub>4</sub> em meio de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e diferentes amplitudes.

Observando a Figura 4.3.4 percebe-se que quando se aumenta a amplitude a corrente de pico também aumenta. No entanto, é visto que esse aumento causa uma diminuição na resolução dos picos como o seu alargamento. A presença de pequenas deformações presentes em baixas amplitudes de pulso sugere que para amplitudes menores o zinco (II) não é totalmente redissolvido para a solução (DAISUKE, *et al.*, 2007), mesmo fato ocorrido em relação à frequência, resultando na distorção do pico voltamétrico.

Verificou-se também que a amplitude de pulso de 70 mV apresentou os melhores valores para corrente de pico e largura de pico. As amplitudes de 10 a 60 mV apresentaram



distorções em suas curvas voltamétricas com a presença de pequenas distorções, dessa forma, não sendo viável a utilização de valores nessa faixa, pois afetariam o resultado final na detecção de zinco. As amplitudes de 80, 90 e 100 mV apresentaram picos muito largos, isso pode interferir nos resultados finais, à medida que estes podem esconder outros picos de interesse à pesquisa. Além disso, amplitudes maiores não parecem atuar de modo significativo na sensibilidade para propósitos analíticos, o que não nos obriga a escolher amplitudes com correntes maiores (ALBUQUERQUE, 2003). Em função disto, optou-se em trabalhar com amplitude da onda quadrada de 70 mV.

Com todos os parâmetros estudados, escolheram-se os valores que apresentaram os melhores resultados para aplicação destes na Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) para obtenção da curva analítica. Na Tabela 4.3.1 encontram-se os parâmetros definidos para detecção do zinco em meio a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> + ZnSO<sub>4</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup>.

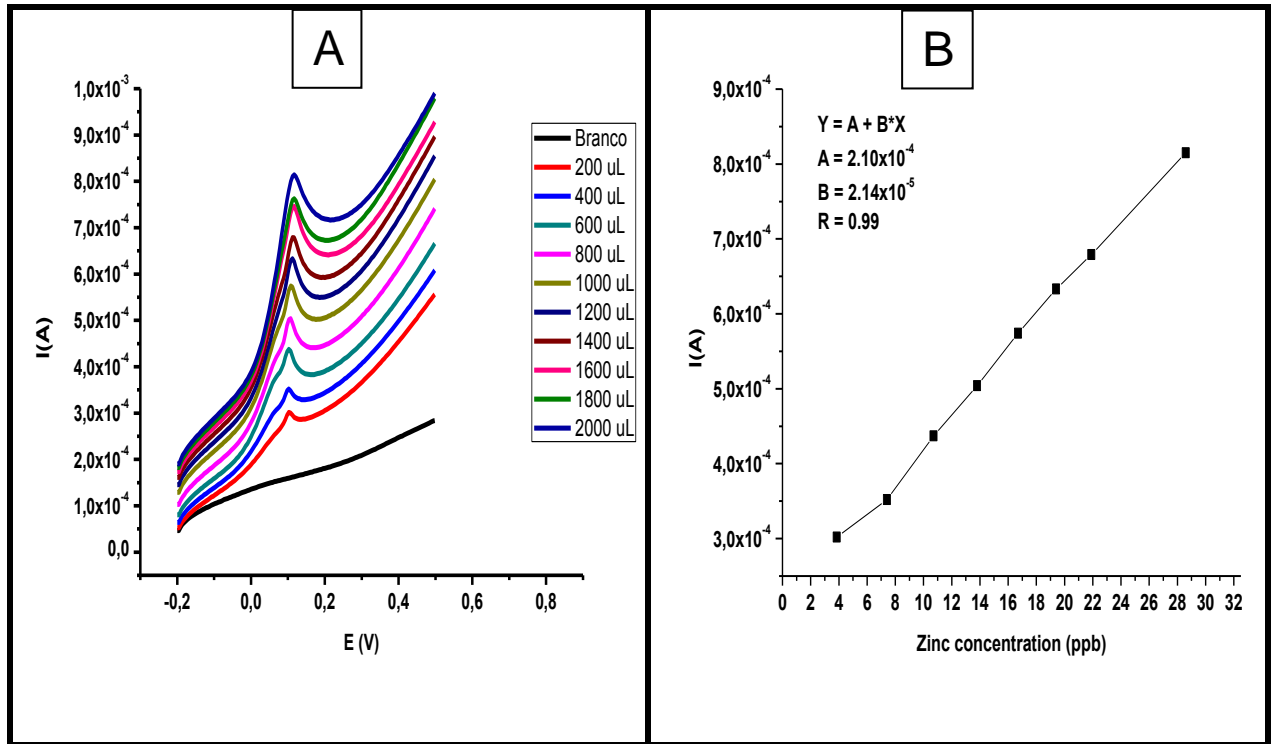
<b>Pré-tratamento</b>	
Potencial de deposição (V)	-1.8
Duração (s)	180
Tempo de equilíbrio (s)	60
<b>Medidas</b>	
Frequência (Hz)	10
Amplitude (V)	0.07
<b>Potenciais</b>	
Potencial inicial (V)	-1.5
Potencial final (V)	-1.0

**Tabela 4.3.1** Parâmetros eletroquímicos para determinação de Zinco por voltametria de redissolução anódica.

Com base nestes parâmetros otimizados e indicados na Tabela 4.3.1, procedeu-se a determinação do zinco, que pode ser visto na Figura 4.3.5. O pico característico do metal está em aproximadamente 0,1 V. A corrente de pico versus a concentração da espécie mostraram boa linearidade na faixa estudada, isso é corroborado pelo coeficiente de correlação obtido de 0,99. A sensibilidade da metodologia é uma grandeza que depende da inclinação da reta, quanto maior a inclinação, maior a sensibilidade (FERREIRA, 2007). A sensibilidade encontrada foi de  $2,14 \times 10^{-5}$  A.

A metodologia consistiu em 10 adições padrão com alíquota de 200 µL de ZnSO<sub>4</sub> na solução analítica de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (a leitura voltamétrica para cada adição foi repetida 3 vezes), observando que a cada adição havia um crescimento da corrente de pico até a

adição de 2000  $\mu\text{L}$ . Observou-se que os resultados acima desta concentração proporcionam o desvio da linearidade provocada pela diminuição da corrente de pico do metal em estudo, indicando saturação na superfície do eletrodo BDD (FURTADO, 2007). Por esta razão foi evitado à determinação das análises nesta zona de saturação, para que não haja perda significativa da sensibilidade.



**Figura 4.3.5** (A) Voltamogramas obtidos por VRA para determinação do Zn (II) em meio a solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4 1 \text{ mmol L}^{-1}$  com adições padrão e (B) Curva de adição de padrão referente à Figura 4.3.5 (A).

As medidas da solução do branco (eletrólito suporte), na Figura 4.3.5, permitem avaliar a resposta do método para impurezas ou espécies interferentes e a corrente capacitiva do sistema. Além disto, a análise do branco nos permite determinar os efeitos de mudanças que possam ocorrer durante o desenvolvimento do procedimento metodológico, e ainda para comparar as respostas em outros instrumentos de análise (FERREIRA, 2007).

Pode se observar também na Figura 4.3.5 (A), que a adição gradativa de 200  $\mu\text{L}$   $\text{ZnSO}_4 1 \text{ mmol L}^{-1}$  proporcionou um aumento linear na altura da corrente de pico anódica na faixa de concentração 4 a 29 ppb ( $0,004$  a  $0,029 \text{ mg.L}^{-1}$ ) como observado na Figura 4.3.5 (B), referente ao íon metálico Zn (II). Este resultado está em conformidade com a equação de Randles-Sevick, já citada neste relatório. Onde a equação mostra que a corrente de pico ( $I_p$ ) é proporcional a concentração da espécie em análise.

O limite de detecção (LD), que é a menor concentração de um analito que dará um sinal três vezes superior ao nível de ruído da linha base, foi calculado utilizando-se a relação:

$$LD = 3S_b / s,$$

Onde  $S_b$  é o desvio padrão da média das concentrações obtidas a cada adição e  $s$  é a inclinação da reta de trabalho. O desvio padrão das médias, na metodologia, foi calculado a partir da concentração de cada adição de sulfato de zinco em ácido clorídrico (eletrólito suporte), tomadas no potencial equivalente ao pico de oxidação do zinco (II) observada na Figura 4.3.5 (A). Dessa forma, o valor obtido do desvio padrão foi de  $S_b = 0,27 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$ .

Além do limite de detecção (LD), avaliou-se o limite de quantificação (LQ), que mostra o desempenho ou sensibilidade do instrumento utilizado para análise, neste caso o potenciostato. O valor do LQ é definido como sendo o menor valor determinado para metodologia proposta, onde se considera que o limite do equipamento ainda não foi atingido. O LQ foi calculado a partir da seguinte relação:

$$LQ = 10S_b / s$$

Desta forma, o valor obtido para o limite de quantificação foi de  $LQ = 1,26 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$ . Estes valores de LD e LQ são apropriados para detecção de zinco descartado em águas no meio ambiente, o que infere que os resultados obtidos são válidos para detecção do metal zinco em meio aquoso.

Estes resultados indicam satisfatoriamente a viabilidade do procedimento analítico para determinação voltamétrica de Zn (II) em solução analítica de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{ZnSO}_4 \text{ } 10 \text{ mmol L}^{-1}$ , devido a boa resolução dos perfis voltamétricos observados.

## 5 CONCLUSÃO

Este relatório apresentou contribuições importantes para o desenvolvimento de técnicas analíticas através do material eletródico de diamante dopado com boro para detecção do zinco em corpo aquático. Sendo possível a aplicação destas técnicas para outros metais de interesse.

A caracterização morfológica na microscopia eletrônica de varredura mostraram resultados que comprovam a qualidade na deposição dos filmes de diamante combinados com boro através da técnica de deposição química a vapor (CVD, do inglês), pois não houve presenças de rachaduras ou delaminações. Este fato comprova que os parâmetros de tempo de crescimento e nível de dopagem de  $10^{-21} \text{ cm}^3$  foram satisfatórios para obtenção de bons resultados para esta pesquisa. Na técnica de espectroscopia Raman verificou-se a alta qualidade dos filmes e uma diminuição no pico característico do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$  com crescimento de pico em uma banda de  $1220 \text{ cm}^{-1}$  devido à influência do dopante nos espectros.

A caracterização eletroquímica para este eletrodo apresentou resultados satisfatórios, como uma ampla faixa de trabalho em torno de 3 V, o que aumentam as possibilidades de detecção de outros metais traços sensíveis a potenciais que se encontram nesta faixa. Na reversibilidade os resultados também foram os esperados com a presença de pico anódico e catódico frente ao par redox  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

A voltametria de onda quadrada mostrou ser eficiente para os estudos dos parâmetros para técnica de voltametria de redissolução anódica na detecção do zinco, apresentando resultados que comprovam sua alta sensibilidade com rápida velocidade de detecção. Parâmetros como potencial de deposição, amplitude e frequência apresentaram bons perfis voltamétricos, sendo escolhidos os mais definidos para a aplicação na VRA.

A voltametria junto com o método de adição padrão também mostrou ser uma técnica analítica válida, pois é seletiva e tem uma boa sensibilidade. A adição de sulfato de zinco utilizada para detecção do zinco apresentou-se adequada. Portanto, este procedimento é certamente apropriado para determinações de metais pesados em corpos aquáticos.

Levando-se em consideração que estes estudos foram feitos com o objetivo de desenvolver a metodologia da voltametria de redissolução anódica para detecção do zinco, não foram feitas análises com amostras de rios. Possibilitando futuramente a aplicação deste método para estudos “*in natura*” de amostras reais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, Neila de Almeida. Filmes de diamante-CVD sobre substrato de titânio puro poroso: uma proposta para aplicação como eletrodo. 2008. 196f. Tese (Doutorado em engenharia e tecnologia espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. Chemkeys - Liberdade para aprender. Campinas, 2003. 21 p.

ALMEIDA, Fernando de Souza. Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. 2011. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

BARANAUSKAS, V. O futuro brilhante dos diamantes sintéticos. Ciência Hoje, Campinas, v. 27, n. 161, p. 40-46, jun. 2000.

BERGAMINI, M. F.; VITAL S. I.; et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificada com resina de troca iônica Amberlite IR 120. Eclética Química, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

LIU C. L.; HAN Y. H.; WANG Y.; et al. Preparation and characterization of boron doped diamond electrodes on diamond anvil for in situ electrical measurements under high pressure. Diamond e Related Materials, Changchun, China. v. 20, n. 2, p. 250-253, dec. 2010.

DAISUKE, Y.; TRIBIDASARI A. I.; MOTOHARU K.; et al. Anodic stripping voltammetry of inorganic species of  $As^{3+}$  and  $As^{5+}$  at gold-modified boron doped diamond electrodes. Science Direct, Japan, v. 615, p. 145-153, jan. 2007.

FARIA, Dalva L. A. Entenda o que é Espectroscopia Raman, São Paulo, 2011. Disponível em: <[http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf)>. Acesso em: 19 setembro 2012.

FERREIRA, Luiza Maria Dantas. Determinação de hidrazina por voltametria de onda quadrada sobre o eletrodo de grafite modificado com FeTPyPz. 2007. 56f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

FURTADO, Jethânia Glasses Cutrim. Estudos de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na Baía de São Marcos: correlações e níveis background. 2007.

74f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas de Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; BARROS, R. C. M.; et al. Crescimento de diamante dopado com Boro para eletrodos de uso em eletroquímica. *Material Research*. São Paulo, v. 2, n. 2, p. 99-103, fev. 1999.

SILVA, Leide Lili Gonçalves. Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos. 2001. 197f. Tese (Doutorado em Ciência de física de plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

MEDEIROS, Roberta Antigo. Desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticas para a determinação de antioxidantes e corantes em produtos alimentícios empregando um eletrodo de diamante dopado com boro. 2011. 181f. Tese (Doutorado em ciências, área de concentração: Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais: uma introdução. Edição da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Rio de Janeiro: E-papers, 2002, 221 p.

MARTINIANO, Lorena Carvalho. Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução. 2009. 105f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa.

MIGLIORINI, Fernanda Lanzoni. Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio: aplicados na degradação de corantes têxtil. 2011. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

RIBEIRO, Joelkson Diniz. Estudo analítico e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial da espécie: pimenta dioica Lindl. 2009. 123f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SKOOG, D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de análise instrumental, 8. ed. Porto Alegre: Thomson, 2002. 1026 p.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 81-89, jan. 2003.

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A.; et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 790-797, jun. 2004.

SOUZA, D.; GALLI, A.; CALEGARO, M. L.; et al. Utilização da múltipla voltametria de onda quadrada na determinação eletroanalítica de compostos orgânicos e inorgânicos. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 458-463, jan. 2007.

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Química Nova, Curitiba, v. 35, n. 1, 170-174, jun./jul. 2011.

YANRONG Z.; SACHIO Y.; et al. electrochemical characteristics of boron-doped, undoped and nitrogen-doped diamond films Original Research Article Diamond and Related Materials. Diamond e Related Materials, China, v. 14, issue 2, 213-219, Feb. 2005.

