

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE
DIAMANTE DOPADO COM BORO EM FUNÇÃO DE SEU PRÉ-
TRATAMENTO”**

Adriana Evaristo de Carvalho

TESE DE DOUTORADO apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
como parte dos requisitos à obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área
de concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

Bolsista CNPq

SÃO CARLOS – SP

2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C331ce

Carvalho, Adriana Evaristo de.

Caracterização eletroquímica de eletrodos de diamante dopado com boro em função de seu pré-tratamento / Adriana Evaristo de Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2007. 123 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Eletroquímica. 2. Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). 3. Sistema redox. 4. Pré-tratamento eletroquímico. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

Agradeço a Deus

Dedico este trabalho a minha mãe Terezinha Evaristo de Carvalho, que faleceu durante o meu primeiro ano de doutorado, porém seu exemplo de vida estará sempre vivo em meu coração. E ao meu pai Agamenon Pereira de Carvalho que em sua simplicidade sempre me apoiou incondicionalmente.

E aos meus irmãos Rita, Maura (in memorian), Helena, Fausto, Flávio, Ilda e Zilmar pelo apoio, amizade e companheirismo. E aos meus sobrinhos Júnior, Gabriel, Juliana e Fernanda pela alegria que transmitem.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Romeu, pela amizade, orientação e por ter participado efetivamente da minha formação.

Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, pela preciosa contribuição na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e à Profa. Dra. Sonia R. Biaggio, pelo convívio e pela transmissão de conhecimentos durante esses anos de doutorado.

Ao Prof. Dr. Pedro Nascente, pelas medidas de XPS.

À Profa. Dra. Denise Petri da USP-SP e à Profa. Dra. Débora Gonçalves do IFSC-USP, por disponibilizarem o aparelho de medida de ângulo de contato.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide, pelas discussões acerca do possível papel da água nas reações redox sobre eletrodos de DDB.

Aos Drs. Giancarlo Salazar-Banda e Leonardo S. Andrade, pela amizade e valiosa contribuição na realização deste trabalho.

Aos ex-lapeanos, Alexandre, Sheila, Kikuti e Fábio, pela valiosa amizade.

Aos amigos do LaPE, Alyne, Carla, Daiane, Deolinda, Diogo, Elivelton, João Pedro, Jonathan, José Mario, Karina, Kallyni, Laís, Léo, Lúcio, Luli, Pamela, Ricardo, Rogério, Taciane e Thiago, pela amizade e convívio.

À minha família em São Carlos, às moradoras da República “Sul” Mato-Grossense, Kari, Glaucinha e Má, pela amizade e por tornarem esse período mais agradável.

Aos amigos, Fábio Ricardo, Luciana Zidoi, Luciana Sanches, Franciele, Valéria e Paola pela amizade e convívio.

Ao CNPq, pela bolsa e auxílios concedidos.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.....	23
Tabela 2 - Valores de ângulo de contato de gotas de água e glicerol com a superfície de eletrodos de DDB com diferentes níveis de dopagem com boro (800, 2000 e 8000 ppm) como recebidos (CR) e após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) nas condições: $ i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $ q = 600 \text{ C cm}^{-2}$	32
Tabela 3 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de diferentes formas de carbono no eletrodo de DDB (800 ppm) como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).....	37
Tabela 4 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de formas de carbono no eletrodo de DDB 2000 ppm como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).....	38
Tabela 5 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de formas de carbono no eletrodo de DDB 8000 ppm como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).....	38
Tabela 6 - Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ sobre eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido (CR) e após ser submetido a diferentes pré-tratamentos catódicos.....	48
Tabela 7 - Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente pelo ajuste das respostas dos circuitos mostrados na Figura 28 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente ($-1,0 \text{ A cm}^{-2}$) em diferentes densidades de carga. O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....	61
Tabela 8 - Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente	

<p>pele ajuste das respostas do circuito mostrado na Figura 31 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para eletrodos de DDB pré-tratados anodicamente usando diferentes densidades de carga (q). O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....</p>	64
<p>Tabela 9 - Valores de constantes de velocidade calculadas usando a Equação 4 e os valores de resistência de transferência de carga obtidos pelo ajuste da resposta de circuitos equivalentes aos dados experimentais pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....</p>	65
<p>Tabela 10 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) como recebido e após pré-tratamentos anódico e catódicos.....</p>	71
<p>Tabela 11 - Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados na Figura 36 pelo ajuste das suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica usando o método não-linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....</p>	75
<p>Tabela 12 - Valores obtidos para os elementos dos circuitos elétricos equivalentes (Figura 39) pelo ajuste das suas resposta aos dados experimentais mostrados na Figura 38, usando o método não-linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....</p>	78
<p>Tabela 13 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 4 (página 65) com os valores de resistência a transferência de carga obtidos pelo ajuste da resposta do circuito equivalente aos dados experimentais usando o método não linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).....</p>	79
<p>Tabela 14 - Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}^{2+/3+}$ sobre eletrodo de</p>	

DDB como recebido e após diferentes pré-tratamentos eletroquímicos anódicos (PTA) e catódicos (PTC).....	82
Tabela 15 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 3 (página 55) para o sistema redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos eletroquímicos ($ i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$).....	84
Tabela 16 - Valores de coeficientes de difusão obtidos a partir da Equação 1 (página 50) para o sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ sobre eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).....	93
Tabela 17 - Valores de coeficientes de difusão obtidos a partir da Equação 1 (página 50) pelo coeficiente angular das retas dos gráficos de I_{pa} vs. $\nu^{1/2}$ para o sistema redox ferroceno ácido carboxílico em acetonitrila, sobre eletrodos de DDB de distintos teores de boro pré-tratados catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).....	100
Tabela 18 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 6, para os distintos eletrodos de DDB estudados e pré-tratados catódica e anodicamente.....	102
Tabela 19 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos do sistema redox ferroceno ácido carboxílico obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $ i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $ q = 600 \text{ C cm}^{-2}$ –, antes e após adições sucessivas de água.....	108
Tabela 20 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos do sistema redox ferroceno ácido carboxílico obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $ i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $ q = 600 \text{ C cm}^{-2}$ –, antes e após adições sucessivas de glicerol.....	111

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Fotografias mostrando a montagem da célula eletroquímica: (a) célula, adaptador e eletrodo de DDB; (b) eletrodo de DDB sendo colocado no adaptador; (c) fixação do eletrodo de DDB no adaptador por meio de um O-ring; (d) colocação do adaptador na célula de vidro; (e) adaptador afixado à célula de vidro; (f) célula montada, contendo os eletrodos de trabalho e de referência, contra-eletrodo e a entrada de gases (Salazar-Banda, 2006B)..... 22
- Figura 2** - Aparato experimental utilizado para as medidas de ângulo de contato..... 24
- Figura 3** - Micrografia de MEV da superfície de um eletrodo de DDB (800 ppm) como recebido..... 28
- Figura 4** - Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 800 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$)..... 31
- Figura 5** - Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 2000 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$)..... 31
- Figura 6** - Fotografias mostrando ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 8000 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$)..... 31
- Figura 7** - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000

ppm) como recebido.....	33
Figura 8 - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).....	34
Figura 9 - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).....	34
Figura 10 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido.....	35
Figura 11 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).....	36
Figura 12 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).....	36
Figura 13 - Potencial de eletrodo <i>vs.</i> densidade de carga aplicada, para pré-tratamentos catódicos de um eletrodo de DDB (8000 ppm) usando diferentes densidades de corrente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	40
Figura 14 - Potencial de eletrodo <i>vs.</i> densidade de carga aplicada, para pré-tratamentos anódicos de um eletrodo de DDB (8000 ppm) usando diferentes densidades de corrente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	40
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$): DDB_{CR} – como recebido; DDB_{PTC} – após pré-tratamento catódico ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$); DDB_{PTA} –	

- após pré-tratamento anódico ($i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 60 \text{ C cm}^{-2}$)..... 42
- Figura 16** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) como recebido – CR, após pré-tratamento anódico – PTA ($i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $q = 60 \text{ C cm}^{-2}$) e após pré-tratamento catódico – PTC ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$; $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$)..... 44
- Figura 17** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$), variando a densidade de carga aplicada entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2} 46
- Figura 18** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) como recebido e após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$), variando a densidade de carga aplicada entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2} 47
- Figura 19** - Correntes de pico anódica e catódica (dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 18) em função do logaritmo da densidade de carga aplicada durante pré-tratamento catódico na densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ 49
- Figura 20** – Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -480 \text{ C cm}^{-2}$) 50
- Figura 21** - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Dados extraídos dos voltamogramas mostrados na Figura 20..... 51

- Figura 22** – Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebido e após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 240 C cm^{-2} 52
- Figura 23** - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$)..... 54
- Figura 24** - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v). Dados extraídos dos voltamogramas mostrados na Figura 23..... 54
- Figura 25** – Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 57
- Figura 26** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -4, -30$ e -240 C cm^{-2}), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 58
- Figura 27** - Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -1 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa

de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 59

Figura 28 - Circuitos equivalentes usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após os pré-tratamentos catódicos usando densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e densidades de carga de: **a)** -1, -2, -4, -9 e -18 C cm^{-2} e **b)** $q = -30, -60, -120, -240$ e -480 C cm^{-2} . R_1 – resistência do eletrólito; R_2 – resistência de transferência de carga; Q – elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica ou C – capacitor puro; W – elemento difusional..... 60

Figura 29 - Espetros de impedância obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após os pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5, 30$ e 240 C cm^{-2}), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial equilíbrio $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 62

Figura 30 - Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 63

Figura 31 - Circuito equivalente usado para o ajuste de sua resposta aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ usando o eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1, 4, 30$ e 240 C cm^{-2}); R_1 –

- resistência do eletrólito, R_2 – resistência de transferência de carga, Q – elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica e W – elemento difusional..... 63
- Figura 32** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB ($A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebidos com teores de dopagem de 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm..... 67
- Figura 33** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB (800ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$)..... 68
- Figura 34** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB (800ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$)..... 69
- Figura 35** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB (com teores de dopagem de boro de 800, 2000 e 8000 ppm) pré-tratados catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial equilíbrio de $0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 73
- Figura 36** - Circuitos elétricos equivalentes usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ usando eletrodos de DDB nos níveis de dopagem de **a)** 800 ppm e **b)** 2000 e 8000 ppm, como recebidos e após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; q entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2}). R_1 – resistência do eletrólito, R_2 - resistência de

transferência de carga, Q_1 - elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica, Q_2 - elemento de fase constante e W - elemento difusional..... 73

Figura 37 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB (com teores de dopagem com boro de 800, 2000 e 8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial equilíbrio de $0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 76

Figura 38 - Espectros de impedância experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB (800 ppm) pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial equilíbrio de $0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 77

Figura 39 - Circuitos elétricos equivalente usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ usando eletrodos de DDB com teores de dopagem com boro de **a)** 800 ppm e **b)** 2000 e 8000 ppm após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$); R_1 - resistência do eletrólito, R_2 - resistência de transferência de carga, Q - elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica, W - elemento difusional e R_3 - resistência associada a um filme passivante..... 77

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre

- 1 C cm⁻² e 500 C cm⁻²..... 81
- Figura 41** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de FeSO₄ 1,0 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre -1 C cm⁻² e -500 C cm⁻²..... 81
- Figura 42** - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de FeSO₄ 1,0 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 100 \text{ C cm}^{-2}$)..... 83
- Figura 43** - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de FeSO₄ 1,0 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -100 \text{ C cm}^{-2}$)..... 83
- Figura 44** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) variando as densidades de carga entre 1 C cm⁻² e 500 C cm⁻², em solução aquosa de FeSO₄ 1,0 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms). (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 86
- Figura 45** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) variando as densidades de carga entre -1 C cm⁻² e -500 C cm⁻², em solução aquosa de FeSO₄ 1,0 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms). (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 86
- Figura 46** - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em

solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre -1 C cm^{-2} e -100 C cm^{-2} 88

Figura 47 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 100 C cm^{-2} 89

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -100 \text{ C cm}^{-2}$)..... 91

Figura 49 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 100 \text{ C cm}^{-2}$)..... 91

Figura 50 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) (dados da Figura 48)..... 92

Figura 51 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) (dados da Figura 49)..... 93

Figura 52 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -1, -5, -10$ e -100 C cm^{-2}), em solução aquosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a)

- Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 94
- Figura 53** - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1, 5, 10 \text{ e } 100 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 94
- Figura 54** – Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$)..... 99
- Figura 55** - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$); dados dos voltamogramas da Figura 54..... 99
- Figura 56** - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^{-2}$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$)..... 100
- Figura 57** - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$); dados dos voltamogramas da Figura 56..... 101
- Figura 58** - Espectro de impedância eletroquímica obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$), em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a)

Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 103

Figura 59 - Espectro de impedância eletroquímica obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$), em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a)

Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode..... 104

Figura 60 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução aquosa de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$ 105

Figura 61 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após adições sucessivas de água, usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) pré-tratado catódica (PTC) ou anodicamente (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$ 107

Figura 62 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após adições sucessivas de glicerol, usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) pré-tratado catódica (PTC) ou anodicamente (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$ 110

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO EM FUNÇÃO DE SEU PRÉ-TRATAMENTO – O efeito de pré-tratamentos eletroquímicos galvanostáticos, catódicos e anódicos, sobre a composição e a molhabilidade da superfície de eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) foi caracterizado por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e medidas de ângulo de contato, respectivamente. O eletrodo de DDB como recebido com menor dopagem apresentou a menor molhabilidade; entretanto, a molhabilidade de todos os eletrodos de DDB aumentou após os pré-tratamentos catódico e anódico. A partir das análises de XPS, observou-se um aumento na razão O/C superficial após o pré-tratamento anódico, o que foi atribuído à introdução de grupos funcionais de carbono-oxigênio na superfície dos eletrodos de DDB. Os efeitos das densidades de corrente e de carga aplicadas sobre eletrodos de DDB, durante os pré-tratamentos catódico e anódico, foram avaliados por meio das reações redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância eletroquímica. Confirmou-se que as propriedades eletroquímicas e elétricas deste sistema redox são muito sensíveis às terminações superficiais dos eletrodos de DDB; a cinética da reação redox é bem mais rápida após pré-tratamentos catódicos. As propriedades elétricas apresentadas por eletrodos de DDB após pré-tratamentos anódicos, caracterizadas por uma resposta resistiva em frequências intermediárias, têm sido explicadas como decorrentes de um possível bloqueio parcial da superfície, que seria associado à presença de grupos funcionais de carbono-oxigênio na superfície dos eletrodos. Por outro lado, mostrou-se que as propriedades eletroquímicas e elétricas podem ser controladamente moduladas via os pré-tratamentos

eletroquímicos galvanostáticos. Estudos sobre essas propriedades também foram realizados para os pares redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$. Para o primeiro, ao contrário de para o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, a cinética (lenta) de transferência de carga torna-se mais rápida após pré-tratamentos anódicos, em vez de após pré-tratamentos catódicos. No caso do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, o comportamento eletroquímico independe do estado superficial do eletrodo, o mesmo ocorrendo com as propriedades elétricas, que propõe-se sejam usadas para aferir a qualidade de eletrodos de DDB. Finalmente, estudos para a espécie redox ferroceno ácido carboxílico em meio não-aquoso (acetonitrila) sobre eletrodos de DDB pré-tratados eletroquimicamente, na ausência e após adições de água (ou glicerol), foram realizados para investigar a natureza do bloqueio parcial da superfície de eletrodos de DDB pré-tratada anodicamente, na presença de pares redox como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ou ferroceno. Os resultados obtidos indicam que tal bloqueio parcial decorre da adsorção de moléculas de água, via formação de pontes de hidrogênio com os grupos funcionais carbonooxigênio. Isso impede parcialmente o acesso da reação redox a sítios eletroquimicamente ativos, assim explicando porque se obtém velocidades de reação de transferência de carga bem menores quando se usa eletrodos de DDB pré-tratados anodicamente.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODES AS A FUNCTION OF THEIR PRE-TREATMENT – The effect of galvanostatic electrochemical pre-treatments on the surface composition and wettability of boron-doped diamond (BDD) electrodes was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses and contact angle measurements, respectively. The smallest wettability was presented by the least doped as-received BDD electrode; however, the wettability of all the BDD electrodes increased after the cathodic and anodic pre-treatments. From the XPS analyses, an increase in the surface O/C ratio after the anodic pre-treatment was observed, which was attributed to the introduction of carbon-oxygen functionalities on the surface of the BDD electrodes. The effects of the current and charge densities applied on the BDD electrodes, during the cathodic and anodic pre-treatments, were evaluated through the redox reactions of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/4-$ couple by cyclic voltammetry and by electrochemical impedance spectroscopy. The high sensitivity of the electrochemical and electrical properties of this redox couple to the surface terminations of the BDD electrodes was confirmed; the redox reaction kinetics are much faster after cathodic pre-treatments. The electrical properties presented by the BDD electrodes after anodic pre-treatments, characterized by a resistive response in intermediate frequencies, have been explained as due to a possible partial blocking of the surface, which would be associated to the presence of carbon-oxygen functionalities on the electrodes surface. On the other hand, the electrochemical and electrical properties were shown to be controllably modulated through the galvanostatic electrochemical pre-treatments. Studies on these properties were also carried out for the $\text{Fe}^{3+/2+}$ and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redox couples. For the former, contrary to that for the

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ couple, the charge transfer kinetics (slow) become faster after anodic pre-treatments, instead of after cathodic pre-treatments. In the case of the $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ redox couple, the electrochemical behavior is independent of the electrode surface state, the same being true for the electrical properties, whose use to evaluate the quality of BDD electrodes is proposed. Finally, studies on the ferrocenecarboxylic acid redox species in non-aqueous medium (acetonitrile), in the absence and after additions of water (or glycerol), were carried out in order to investigate the nature of the surface partial blocking of anodically pre-treated electrodes, in the presence of redox couples such as $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ or ferrocene. The obtained results indicate that such partial blocking is due to the adsorption of water molecules, by hydrogen bonding with the carbon-oxygen functionalities. This partially prevents the access of the redox reaction to electrochemically active sites, thus explaining why much smaller charge transfer reaction rates are attained when anodically pre-treated electrodes are used.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Diamantes sintéticos e suas propriedades	1
1.2. Filmes de diamante dopado com boro e Eletroquímica	5
1.3. Objetivo	19
CAPÍTULO 2 - MATERIAL E MÉTODOS	20
2.1. Material	20
2.1.1. Eletrodos	20
2.1.2. Célula eletroquímica	21
2.1.3. Soluções utilizadas	21
2.1.4. Equipamentos utilizados	23
2.2. Métodos	25
2.2.1. Caracterização superficial dos eletrodos de DDB	25
2.2.1.1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	25
2.2.1.2. Medidas de ângulo de contato	25
2.2.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
2.2.2. Caracterização das propriedades eletroquímicas e elétricas dos eletrodos de DDB	26
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1. Caracterização superficial	27
3.2. Aspectos gerais sobre o pré-tratamento eletroquímico de eletrodos de DDB	39
3.3. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	43

3.3.1. Propriedades eletroquímicas	43
3.3.2. Propriedades elétricas	56
3.3.3 Influência do teor de boro nas propriedades eletroquímicas e elétricas	66
3.4. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$	80
3.5. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	87
3.6. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox ferroceno ácido carboxílico	96
3.6.1. O possível papel da água na cinética de reações redox sobre eletrodos de DDB com terminações de oxigênio	104
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E ETAPAS FUTURAS	114
4.1. Conclusões	114
4.2. Sugestões de trabalhos futuros	116
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Considerando que esta tese está voltada à investigação de propriedades elétricas e eletroquímicas de eletrodos de filmes de diamante, neste capítulo será feito, inicialmente, um breve histórico sobre a obtenção e as propriedades desses filmes. Em seguida, previamente à enunciação dos objetivos da tese, serão resenhados alguns dos muitos trabalhos relatados na literatura referentes a eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), em especial aqueles trabalhos voltados a investigar o efeito da terminação superficial do DDB sobre as suas propriedades elétricas e a resposta eletroquímica de diferentes sistemas redox.

1.1. Diamantes sintéticos e suas propriedades

O diamante é um material que possui propriedades únicas: densidade atômica, dureza, capacidade de isolamento elétrico, condutividade térmica e inércia química muito altas (Pleskov, 2002). Conseqüentemente, o sonho de produzir diamante sintético surgiu ainda no final do século 19 (Ferro, 2002), mas só foi concretizado na década de 1950. Em 1953, pesquisadores do Laboratório de Pesquisa da General Electric conseguiram transformar grafite em diamante por meio de um método a altas pressões e temperaturas (Bundy *et al.*, 1955). Por outro lado, a síntese de diamante por deposição química por vapor (DQV) foi feita pela primeira vez no ano anterior, por pesquisadores da Union Carbide, usando um fluxo de metano sobre uma grade de diamante aquecida, mas a uma baixa taxa de crescimento e também obtendo uma quantidade significativa de grafite; entretanto, esse procedimento só foi revelado posteriormente, em uma patente (Eversole,

1962). Assim, sem ter ciência disso, esforços para obter diamante por DQV foram iniciados por pesquisadores russos e americanos, em 1956 e 1961, respectivamente, conforme relatado posteriormente (Deryagin *et al.*, 1968; Angus *et al.*, 1968). Deryagin *et al.* (1968) conseguiram taxas de crescimento significativas e Angus *et al.* (1968) mostraram que o indesejado grafite formado conjuntamente com o diamante poderia ser eliminado por ataque com hidrogênio atômico. Passos importantes foram dados em seguida pelos pesquisadores russos, mostrando que filmes de diamante poderiam ser depositados em diferentes substratos (Fedoseev *et al.*, 1976; Spitsyn *et al.*, 1981; Fedoseev e Semenovatianshanskaia, 1984). Nesta mesma época, pesquisadores japoneses do Instituto Nacional de Pesquisa em Materiais Inorgânicos aportaram avanços significativos, ao desenvolverem reatores DQV a filamento quente (Matsumoto *et al.*, 1982) e de plasma por microondas (Kamo *et al.*, 1983). Estava construída a base para a grande disseminação dos estudos sobre a produção de filmes de diamante e sua caracterização, inclusive no Brasil, com os trabalhos pioneiros do Grupo de Diamantes do INPE, iniciados na segunda metade da década de 1990 (vide a revisão de Barros *et al.*, 2005). Por outro lado, também foram desenvolvidos métodos para a produção comercial de grandes áreas de filmes de diamante (Fryda *et al.*, 2003A e 2003B), o que ampliou as suas possibilidades de uso aplicado em sínteses eletroquímicas ou no tratamento de efluentes, por exemplo.

Atualmente, filmes finos de diamante podem ser sinteticamente produzidos por um dos vários protocolos de deposição estabelecidos, sendo o mais usual o de DQV por filamento quente ou microondas (Barros *et al.*, 2005). O controle adequado da composição do gás, do sistema de pressão e da temperatura do substrato permite a criação preferencialmente de uma forma metaestável do diamante, em vez de grafite ou outras microestruturas de carbono ligado por sp^2 . Fases metaestáveis podem ser formadas a partir de precursores, se as barreiras de

ativação para fases mais estáveis forem suficientemente altas. Diamante DQV é produzido sob condições onde grafite é a fase termodinamicamente mais estável. Entretanto, as formas grafite e diamante estão associados a poços profundos de energia potencial, com uma larga barreira de energia de ativação entre eles. Portanto, assim que o diamante é formado, ele permanece uma fase estável com uma taxa de transformação desprezível, a menos que aquecido a altas temperaturas ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Hupert *et al.*, 2003). Filmes de diamantes bem aderentes podem ser depositados em diferentes substratos, sendo que os mais comuns são: silício, molibdênio, tungstênio, platina e quartzo. Duas considerações importantes têm que ser levadas em conta na seleção do substrato: (i) tolerância às altas temperaturas de deposição ($700\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$), e (ii) similaridade do coeficiente de expansão térmica com o do diamante ($1,1 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) (Hupert *et al.*, 2003).

Filmes de diamante de alta qualidade podem ser formados com duas morfologias diferentes: microcristalina e nanocristalina. A distinção entre essas duas estruturas é feita tendo em conta o diâmetro dos grãos, que em filmes microcristalinos é maior que $1,0\text{ }\mu\text{m}$ e em nanocristalinos é de aproximadamente 20 nm . Duas misturas gasosas (descritas a seguir) são rotineiramente usadas para a deposição, produzindo filmes finos de diamante com diferentes morfologias (Hupert *et al.*, 2003).

Misturas de gases metano e hidrogênio – filmes microcristalinos

Filmes finos de diamantes microcristalinos possuem uma morfologia policristalina bem definida, com diâmetro cristalino de $2,0\text{ }\mu\text{m}$, ou mais. Condições típicas de crescimento para tais filmes têm razão volumétrica metano/hidrogênio de $0,3\text{-}1,0\text{ }\%$, a $35\text{-}65\text{ torr}$ e $700\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A mistura gasosa é ativada por plasma (DQV assistido por microondas) ou energia térmica (DQV assistido por filamento quente), formando uma espécie radical reativa próximo à superfície do substrato. Esta espécie radical adere à superfície do substrato e reage para formar o diamante

ligado por sp^3 , por meio de um mecanismo complexo de nucleação e crescimento. Os átomos da superfície do filme são terminados por hidrogênio, tornando a superfície muito hidrofóbica (Hupert *et al.*, 2003).

Misturas de gases metano e argônio – filmes nanocristalinos

Filmes de diamante nanocristalino possuem uma textura mais lisa, com características nominais de ~ 100 nm ou menos. Condições típicas de crescimento para tais filmes têm razão volumétrica metano/argônio de 1,0 %, a 100-150 torr e 700-900 °C. Os átomos da superfície do filme são também terminados por hidrogênio, tornando a superfície hidrofóbica como no caso dos filmes microcristalinos. A morfologia nanocristalina lisa resulta de uma taxa de nucleação muito alta na mistura gasosa metano/argônio (Hupert *et al.*, 2003).

Quando um filme de diamante é apropriadamente dopado, ele adquire uma boa condutividade, passando a ser um excelente candidato a material de eletrodo (Pleskov, 2000; Pleskov, 2002; Swain, 2004). Diferentes dopantes podem ser usados: boro, fósforo, enxofre ou nitrogênio, por exemplo. No caso do boro, o dopante mais utilizado, os filmes de diamante devem ser dopados com uma concentração de $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ou mais. Usualmente esta dopagem é feita durante o crescimento do filme; para este propósito, um composto volátil de boro é utilizado, por exemplo trimetil borato, que é adicionado à fase gasosa numa quantidade de 10-10000 ppm. A resistividade do diamante assim obtido depende da concentração de boro no filme, variando desde $10^4 \Omega \text{ cm}$ (para uma concentração de boro próxima a 10^{18} cm^{-3}) até décimos e mesmo milésimos de $\Omega \text{ cm}$ (para uma concentração de boro próxima a 10^{21} cm^{-3}). Assim, as propriedades dos filmes de diamante variam sucessivamente desde as de material dielétrico às de semicondutor, semicondutor degenerado e, finalmente, semimetal, à medida que essa concentração aumenta (Pleskov, 2000).

1.2. Filmes de diamante dopado com boro e Eletroquímica

Filmes finos de diamante dopado com boro (DDB) possuem um importante número de propriedades eletroquímicas que os distinguem de outros carbonos ligados por sp^2 comumente usados como eletrodos, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. Estas propriedades são (Hupert *et al.*, 2003): (i) baixa e estável corrente de fundo; (ii) ampla janela de potencial em meios aquosos e não-aquosos; (iii) extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas (por exemplo, 180 °C) e densidades de corrente (por exemplo, 0,1-10 A/cm², 85 % H₃PO₄); (iv) boa resposta a alguns analitos aquosos e não-aquosos, sem qualquer pré-tratamento convencional; (v) fraca adsorção de moléculas polares, o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento; (vi) estabilidade na resposta a longo prazo (por exemplo, exposição ao ar durante meses); e (vii) transparência óptica nas regiões de UV/Vis e IV do espectro eletromagnético, propriedades úteis para medidas espectroeletroquímicas. Em função dessas propriedades, eletrodos de DDB têm sido muito estudados nos últimos anos, tanto do ponto de vista de propriedades eletroquímicas fundamentais (Granger e Swain, 1999; Pleskov, 2002; Swain, 2004; Wang e Swain, 2007) como daquelas de aplicações eletroanalíticas (Pleskov, 2000; Swain, 2004; Pedrosa *et al.*, 2005) e ambientais (tratamento de efluentes) (Panizza e Cerisola, 2005; Alfaro *et al.*, 2006; Martinez-Huitle e Ferro, 2006). Cabe destacar que, recentemente, Salazar-Banda *et al.* (2006) relataram que filmes de DDB terminados em hidrogênio, dependendo do seu grau de dopagem, podem não apresentar estabilidade na sua resposta a longo prazo quando expostos ao ar.

Como já comentado, a superfície dos filmes de DDB recém-preparados são terminadas em hidrogênio. Entretanto, como apontado por Yagi *et al.* (1999), esta terminação pode ser facilmente mudada para oxigênio, por exposição da superfície

a um plasma de oxigênio ou a uma solução de ácido forte em ebulição; para isso também passou-se a usar polarizações anódicas (Granger e Swain, 1999). Assim, pode-se ter eletrodos de DDB com terminação superficial tanto de hidrogênio como de oxigênio. Por outro lado, já por algum tempo se sabe que a cinética de algumas reações redox é altamente dependente do tipo de terminação superficial do DDB, podendo chegar a ser bastante lenta (Granger e Swain, 1999; Yagi *et al.*, 1999; Granger *et al.*, 2000; Hupert *et al.*, 2003; Suffredini *et al.*, 2004; Ivandini *et al.*, 2006), sendo que Yagi *et al.* (1999) e Granger e Swain (1999) foram os primeiros a claramente apontar que as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de DDB eram bastante sensíveis à terminação superficial. Assim, a seguir serão resenhados diversos artigos em que esse aspecto, de um modo ou outro, é tratado. Antes, porém, será feita uma rápida lembrança dos conceitos de reações eletródicas de esfera interna e de esfera externa, dada a importância destas reações para a caracterização das propriedades eletroquímicas de eletrodos de DDB.

Segundo Bard e Faulkner (2001), reações eletródicas de esfera externa são aquelas em que o reagente e o produto não interagem fortemente com a superfície do eletrodo e mantêm-se distantes desta por pelo menos uma camada de solvente; a redução heterogênea do íon $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ é um exemplo típico deste tipo de reação, sendo que o reagente na superfície do eletrodo é essencialmente o mesmo que no seio da solução. Por outro lado, em reações eletródicas de esfera interna ocorre uma interação forte do reagente, intermediários ou produtos com a superfície do eletrodo; em outras palavras, uma ou mais das espécies envolvidas nestas reações eletródicas se adsorvem especificamente. Espera-se que reações eletródicas de esfera externa sejam menos dependentes do material de eletrodo do que as de esfera interna. Entretanto, cabe ressaltar que mesmo na ausência de interações fortes de espécies com o eletrodo, uma reação eletródica de esfera externa pode apresentar dependência do material de eletrodo devido a efeitos: a) de dupla-camada elétrica;

b) do material de eletrodo sobre a estrutura da camada de Helmholtz, ou c) da energia e distribuição de estados eletrônicos no eletrodo (Bard e Faulkner, 2001).

Yagi *et al.* (1999) compararam as respostas eletroquímicas de diversos sistemas redox usando eletrodos de DDB policristalino terminados em hidrogênio (como preparado) e em oxigênio (pré-tratados em plasma de oxigênio), encontrando que, em alguns casos, elas eram notavelmente diferentes. A transferência de elétrons dos pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ se tornava mais lenta quando a terminação superficial mudava de hidrogênio para oxigênio. Já a transferência de elétrons do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ era acelerada, enquanto, para os pares redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ e $\text{Co}(\text{en})_3^{3+/2+}$, não mudava. Segundo os autores, os efeitos observados se devem a que a densidade de carga superficial negativa decorrente da terminação em oxigênio afeta o potencial no plano de reação.

Granger e Swain (1999) investigaram a eletroquímica de quatro analitos redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ e metil viologênio – $\text{MV}^{2+/\pm/0}$) sobre eletrodos de DDB policristalino antes (predominantemente terminado em hidrogênio) e após pré-tratamentos por polarização anódica (predominantemente terminado em oxigênio) e por plasma de hidrogênio (novamente predominantemente terminado em hidrogênio). Neste caso, o pré-tratamento por polarização anódica, na realidade uma ciclagem entre 2 V e -1 V (*vs.* ECS) a 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , foi bastante menos drástico do que o por plasma de oxigênio usado por Yagi *et al.* (1999), conforme pode-se depreender dos voltamogramas relatados nesses trabalhos. Os resultados obtidos Granger e Swain (1999) confirmaram a alta sensibilidade da resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ à terminação superficial do DDB. Para os outros analitos, a resposta eletroquímica não variou com a terminação superficial do DDB, sendo que entendemos que no caso do $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ isso decorre do fato da polarização anódica realizada levar a uma superfície do DDB pouco oxigenada. Os autores afirmam que

a reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ claramente procede via uma rota de esfera interna por meio de uma interação superficial específica sobre a superfície terminada em hidrogênio, a qual parece ser bloqueada sobre a superfície terminada em oxigênio.

Tryk *et al.* (2001) também examinaram o comportamento eletroquímico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre filmes de DDB policristalinos: como depositados, eletroquimicamente oxigenados por polarização anódica a 2,4 V (vs. Ag/AgCl) por 1 h em solução de KH_2PO_4 1 mol L^{-1} e pré-tratados por plasma de oxigênio. A partir dos voltamogramas cíclicos apresentados neste trabalho, também fica claro que as propriedades eletroquímicas de filmes de DDB podem ser modificadas grandemente por meio de tratamentos oxidativos e que a resposta eletroquímica do par redox é altamente sensível à terminação superficial do DDB. Os resultados obtidos foram explicados de modo simples, como decorrentes provavelmente de dois efeitos: a introdução de terminações em oxigênio e a remoção de parte do hidrogênio próximo à superfície.

Pastor-Moreno e Riley (2002), por sua vez, estudaram a influência do pré-tratamento da superfície do eletrodo de DDB na redução de 1,4-benzoquinona em meio não aquoso (acetonitrila). Os estudos foram realizados sobre a superfície de um eletrodo de DDB terminada em hidrogênio (como preparado) e terminada em oxigênio (que foi obtida pela imersão do eletrodo de DDB em uma solução de ácido crômico a quente). A superfície de DDB terminada em hidrogênio foi regenerada pela aplicação de potencial na região de desprendimento de hidrogênio, por 1 h, em uma solução aquosa de KCl 1 mol L^{-1} . Estes estudos mostraram que a benzoquinona pode ser oxidada e reduzida em meio não-aquoso sobre eletrodos de DDB, sendo que o mecanismo de redução mostrou-se dependente do pré-tratamento da superfície do eletrodo de DDB. Na superfície tratada com ácido crômico a quente (terminada em oxigênio), a eletroquímica parece-se, por exemplo,

à sobre o carbono vítreo, com dois processos reversíveis sendo observados. Em contraste, no eletrodo de DDB como recebido ou no qual o hidrogênio foi regenerado (superfícies terminadas em hidrogênio), a eletroquímica indica a presença de uma fonte de prótons. Testes rigorosos realizados pelos autores mostraram que o eletrólito não fora contaminado, sugerindo que hidrogênio na sub-superfície do diamante provavelmente participara nos processos eletroquímicos.

Ferro e De Battisti (2002 A) estudaram o comportamento eletroquímico dos pares redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em meio aquoso sobre a superfície de um eletrodo de DDB como preparado e após sua polarização anódica (potencial de 3 V vs. ECS, por 20 min, em solução de HClO_4 1 mol L^{-1}). A cinética de transferência de elétrons dos pares redox foi acompanhada por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os autores também relatam uma diferença entre a resposta eletroquímica do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre DDB como preparado e a após sua polarização anódica. No caso do par $\text{Fe}^{3+/2+}$ somente um efeito relativamente pequeno foi observado.

Ferro e De Battisti (2002 B e 2002 C) também relataram estudos do comportamento eletroquímico dos pares redox $\text{Eu}^{3+/2+}$ e $\text{Ce}^{3+/2+}$, respectivamente, sobre a superfície de eletrodos de DDB hidrofóbico (eletrodo como preparado com terminação em hidrogênio) e hidrofílico (eletrodo eletroquimicamente oxigenado, por polarização anódica a 3 V vs. ECS, por 20 min, em solução de HClO_4 1 mol L^{-1}). Observaram em ambos os casos que a cinética de transferência de elétrons não era influenciada pela presença ou não de grupos hidrofóbicos na superfície do eletrodo.

Processos de transferência eletrônica de esfera externa ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) e reações eletródicas de esfera interna (1,4-benzoquinona/hidroquinona) foram investigados eletroquimicamente por Duo *et al.* (2003), que compararam o comportamento eletroquímico de eletrodos de filme de DDB como crescido e após

uma polarização anódica branda (10 mA cm⁻² em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ por 30 min) com eletrodos compostos de diamante-grafite. A atividade eletroquímica de ambos os pares redox mostrou-se fortemente influenciada pelo tratamento superficial do eletrodo de DDB. O eletrodo de DDB como crescido apresentou uma baixa atividade para ambos os pares redox, enquanto que esta atividade diminuiu ainda mais após a polarização anódica. Este decréscimo da atividade eletroquímica foi explicado em termos de limpeza da superfície, que perde os carbonos no estado sp² por oxidação durante a polarização anódica levando a uma superfície de diamante policristalino “não-ativa”. A deposição de partículas de grafite na superfície do eletrodo de DDB previamente polarizado anodicamente resultou num aumento da atividade eletroquímica para ambos os pares redox. Colocando grafite no eletrodo de DDB, as propriedades originais do DDB como crescido foram restauradas e até melhoram.

Show *et al.* (2003) relataram a deposição, a caracterização e a resposta eletroquímica de filmes finos de DDB nanocristalinos. Estes filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, difração de raios X, espectroscopia Raman visível e voltametria cíclica, usando os pares redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, Ru(NH₃)₆^{3+/2+}, IrCl₆^{2-/3-}, metil viologênio – MV^{2+ / + / 0} e o 4-terc-butilcatecol. Os filmes sem qualquer pré-tratamento exibiram boa sensibilidade para os sistemas Fe(CN)₆^{3-/4-}, Ru(NH₃)₆^{3+/2+}, IrCl₆^{2-/3-} e metil viologênio – MV^{2+ / + / 0}. No entanto, a cinética de transferência eletrônica se mostrou mais lenta para os sistemas redox 4-terc-butilcatecol e Fe^{3+/2+}. Esse comportamento foi atribuído à ausência de grupos funcionais carbonila na superfície, no caso do último par redox, e à adsorção superficial fraca, no caso do par redox anterior.

Eletrodos de DDB altamente dopados e anodicamente oxidados (8 mA cm⁻², 20 min, em tampão de Britton-Robinson de pH 2) foram usados por Terashima *et*

al. (2003) para oxidar dissulfetos, tióis e metionina em meio ácido aquoso. Eletrodos de diamante pré-tratados anodicamente levaram a voltamogramas bem definidos para compostos contendo enxofre, incluindo dissulfetos, tal como o dissulfeto de glutathione (GSSG) e a cistina, que são dificilmente oxidados em outros eletrodos, incluindo o eletrodo de DDB como depositado. Os autores acreditam que grupos funcionais de oxigênio na superfície do eletrodo de diamante anodicamente oxidado facilitam a interação eletrostática atrativa entre a superfície oxigenada e o GSSG positivamente carregado (em meio ácido), enquanto que os radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos, gerados a partir da descarga da água, facilitam a transferência de oxigênio para o enxofre na molécula. Por outro lado, os autores afirmam que o diamante anodicamente oxidado comporta-se de certo modo similarmente a eletrodos de Bi-PbO₂, com um mecanismo da reação de transferência de oxigênio envolvendo compostos de enxofre e com desempenho analítico, mas com vantagens adicionais devido à sua alta sensibilidade e estabilidade.

Duo *et al.* (2004) avaliaram a resposta de eletrodos de DDB policristalino como recebido e após polarizações anódicas em diferentes condições: polarização branda (10 mA cm⁻², por 30 min, em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹); polarização severa (1 A cm⁻², por 576 h, em solução de HClO₄ 1 mol L⁻¹ a 40 °C) e polarização severa na presença de ácido acético (1 A cm⁻², 16 h, em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ + CH₃COOH 3 mol L⁻¹ a 40 °C). Processos de transferência de carga sobre a superfície destes eletrodos foram estudados por voltametria cíclica: um processo de transferência eletrônica simples por esfera externa (Fe(CN)₆^{3-/4-}) e uma reação de transferência de carga complexa por esfera interna (1,4-benzoquinona/hidroquinona). A polarização branda foi suficiente para transformar a superfície hidrofóbica do eletrodo de DDB como recebido em uma superfície hidrofílica, também modificando fortemente as propriedades eletroquímicas. A carga

voltamétrica decresceu provavelmente devido ao decréscimo na concentração de sítios ativos na superfície. A capacitância calculada também diminuiu, o que é típico para superfícies com depleção parcial de grupos ativos. Com os processos de polarização severa, os eletrodos apresentaram modificações morfológicas no tamanho e na forma do cristal, sendo que a superfície tornou-se mais lisa e a atividade eletroquímica diminuiu fortemente. Isso levou a um aumento significativo na irreversibilidade dos processos de transferência de carga estudados (maiores diferenças entre os potenciais de pico e menores constantes de velocidade), parecendo que os pré-tratamentos eliminam espécies ativas da superfície do eletrodo. Segundo os autores, essa forte diminuição da atividade do eletrodo pode ser resultante do decréscimo de carbonos sp^2 como promotores de transferência de carga sobre a superfície.

Becker e Jüttner (2003 A, B e C) estudaram, através das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica usando eletrodo de disco rotatório, o comportamento do par redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ sobre eletrodos de DDB policristalino com teores de boro de 200, 3000 e 6000 ppm pré-tratados por meio de ciclagem (100 ciclos) entre a região de desprendimento de hidrogênio e a de oxigênio em solução de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Com base nos resultados obtidos, concluíram que a baixa atividade eletroquímica apresentada pelos eletrodos de DDB poderia ser explicada por um bloqueio parcial da superfície do eletrodo. Segundo os autores, a razão deste bloqueio parcial necessitava ser melhor investigada, mas poderia ser devida à composição não homogênea do DDB, à formação de fases de carbono sp^2 ou a contornos de grão.

Suffredini *et al.* (2004), utilizando um eletrodo de DDB (4500-5000 ppm de boro), estudaram o comportamento da sua resposta eletroquímica após um pré-tratamento catódico da superfície. Para superar o caráter hidrofóbico dos eletrodos de DDB, a superfície de eletrodos recém-recebidos foi inicialmente submetida a

uma intensa reação de desprendimento de oxigênio (3,0 V vs. EHMS, por 30 min, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}); posteriormente, ela foi tratada a -3,0 V vs. EHMS por um período análogo de tempo para garantir boas reprodutibilidade e resposta no comportamento eletroquímico. O efeito do pré-tratamento foi ilustrado através das curvas de polarização no estado de equilíbrio para as reações de decomposição da água a 25 °C. Outros exemplos práticos do efeito do pré-tratamento na resposta eletroquímica de sistemas estudados foram os voltamogramas cíclicos do pentaclorofenol (PCF) e do 4-clorofenol (4-CF). Um efeito similar também foi observado quando se usou voltametria de onda quadrada (VOQ), numa indicação clara de que, neste caso, após somente polarização anódica podem ser obtidos resultados analíticos não confiáveis. Já quando a polarização catódica foi usada para pré-tratar a superfície do eletrodo, a análise por VOQ resultou em excelentes curvas analíticas com limites de detecção próximos a 5,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 6,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, para PCF e 4-CF, respectivamente (Avaca *et al.*, 2002; Pedrosa *et al.*, 2003).

Adicionalmente, para avaliar o efeito do pré-tratamento do DDB na resposta de sistemas redox bem conhecidos, Suffredini *et al.* (2004) realizaram voltametrias cíclicas em soluções aquosas de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou ferroceno, mostrando que para ambos os sistemas observou-se picos quase-reversíveis, após o pré-tratamento anódico, ou picos reversíveis, após o pré-tratamento catódico. Os resultados destas investigações mais uma vez demonstraram que a resposta eletroquímica do eletrodo de DDB é extremamente afetada pelo tipo de pré-tratamento aplicado à sua superfície, sendo que para alguns sistemas redox uma pré-polarização catódica da superfície do eletrodo aumenta a sua atividade eletroquímica, levando a resultados esperados, quando comparados com os obtidos sobre platina, por exemplo. Por outro lado, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de DDB, pré-tratados com ambos os tipos de polarização, confirmaram as

diferenças experimentais observadas e salientadas acima. Segundo os autores, esses resultados sugerem que existe uma transformação interna do filme de DDB ou, mais provavelmente, a presença de uma camada ativa descontínua responsável pelo comportamento observado.

Holt *et al.* (2004) realizaram uma investigação do padrão de condutividade e da atividade eletroquímica de superfícies de DDB microcristalino com diferentes graus de dopagem usando microscopia de força atômica por sensor condutor (CP-AFM) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM). Os resultados obtidos por CP-AFM mostraram que a superfície do DDB era predominantemente isolante, com áreas condutoras discretas aleatória e não-uniformemente distribuídas sobre a superfície. Os dados de SECM, por sua vez, correlacionaram estas áreas condutoras com atividade eletroquímica, a qual aumentava com o nível de dopagem com boro. Por outro lado, voltamogramas cíclicos e curvas de SECM obtidos usando $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ como mediador redox apresentaram características daqueles obtidos com eletrodos parcialmente bloqueados de atividade não-uniforme, ou um arranjo de microeletrodos. Usando este modelo, as curvas de SECM foram ajustadas de modo a se obter valores da fração da superfície que era eletroquimicamente ativa, a qual estava relacionada ao grau de dopagem.

Ivandini *et al.* (2006) investigaram por voltametria cíclica a oxidação eletroquímica do ácido oxálico sobre superfície de filme de DDB altamente dopado — como depositado (terminada em hidrogênio) e após polarização anódica, por 20 min, a 3 V vs. ECS em uma solução tampão de Britton-Robinson de pH 2,1 (terminada em oxigênio) — e de carbono vítreo pré-tratado por plasma de hidrogênio por 20 min (terminada em hidrogênio). Os resultados obtidos mostraram a superioridade das superfícies terminadas em hidrogênio para a oxidação do ácido oxálico, em comparação à terminada em oxigênio. Um pico distinto e nítido foi obtido para o ácido oxálico em ambos os eletrodos terminados em hidrogênio,

DDB e carbono vítreo, embora tenha sido observada uma resposta de corrente menos estável sobre o carbono vítreo terminado em hidrogênio, devido à sua superfície amorfa e complexa. Segundo os autores, a oxidação de ácido oxálico sobre o eletrodo de DDB terminado em hidrogênio confirmou a importância do controle da terminação superficial para o uso do eletrodo de DDB para algumas moléculas carregadas, especialmente o ácido oxálico.

Wilson *et al.* (2006) combinaram técnicas de imagens eletroquímicas e elétricas de alta resolução com a catodoluminescência (CL) para investigar o comportamento eletroquímico de um eletrodo de DDB policristalino altamente dopado e com terminações superficiais em oxigênio. Estudos ciclovoltamétricos da redução do $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, a potenciais substancialmente negativos em relação ao potencial de banda plana do eletrodo, mostraram um aumento na separação dos picos à medida que a concentração do mediador redox foi aumentada. Estes resultados indicam a importância da concentração e mobilidade do portador de carga no controle da atividade eletroquímica, sem entretanto prover informação local sobre variações espaciais na eletroatividade. Com base nas técnicas de imagens eletroquímicas e elétricas de alta resolução, foi possível mostrar que a atividade eletroquímica local varia associada à condutividade dos grãos individuais subjacentes, que, por sua vez, depende do seu teor de boro.

Tryk *et al.* (2007) compararam o comportamento eletroquímico de diferentes espécies redox ativas (dopamina, ácido ascórbico, ácido úrico e ácido 3,4-dihidroxifenilacético) sobre superfície de eletrodo de DDB como depositado (terminada em hidrogênio) e anodicamente oxidado (terminada em oxigênio) a 3 V vs. Ag/AgCl, por 1 h, em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Segundo os autores, os resultados obtidos representam uma primeira etapa preliminar para entender a interação local de reagentes na fase-solução com as superfícies do eletrodo de DDB terminadas em hidrogênio e oxigênio, a qual pode ser importante no controle do

comportamento eletroquímico. Eles concluíram que a interação entre o grupo amônio da dopamina protonada era relativamente forte tanto com a superfície terminada em hidrogênio como com a em oxigênio, levando a velocidades moderadas de transferência de carga. Para o ácido ascórbico neutro, a interação com a superfície terminada em hidrogênio era mais fraca, baseada na atração dos grupos do ácido ascórbico contendo oxigênio com os grupos C-H na superfície do eletrodo de DDB. Em contraste, os mesmos grupos do ácido ascórbico parecem ser atraídos muito menos fortemente pelo grupos C=O da superfície do diamante oxigenado.

Liu *et al.* (2007) analisaram, através de experimentos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, o comportamento eletroquímico de eletrodos de DDB pré-tratados para se obter superfícies terminadas em hidrogênio (plasma de hidrogênio, por 30 min, a aproximadamente 800 °C) e oxigênio (fervura por 1 h, em solução concentrada de HNO₃/H₂SO₄ 1:3 a 350 °C). As características superficiais de filmes de DDB hidrogenados e oxigenados variaram pouco. Os sobrepotenciais das reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio foram ambos mais altos para o eletrodo de DDB terminado em oxigênio. Os resultados de impedância indicaram que a resistência e a capacitância dos filmes de DDB variam significativamente devido às suas terminações superficiais. Segundo estes autores, o comportamento eletroquímico e a condutividade superficial dos eletrodos de DDB são afetados por diferenças nas estruturas dos seus *band gaps* superficiais.

Girard *et al.* (2007) estudaram o efeito de pré-tratamentos catódico e anódico da superfície de um eletrodo de diamante com alto teor de boro, sendo que os pré-tratamentos eletroquímicos foram realizados por 10 s em densidades de corrente de 0,1 mA cm⁻² (10⁻³ C cm⁻² – carga moderada) e 100 mA cm⁻² (1 C cm⁻² – carga alta). A partir de análises de XPS, observaram um máximo na quantidade de oxigênio na superfície do eletrodo após o pré-tratamento anódico com carga moderada, sendo

que um decréscimo deste valor de 20% para 10% foi observado após o tratamento anódico mais severo, o que está em desacordo com o relatado por outros autores (por exemplo, Duo *et al.*, 2004). Por outro lado, esses autores relatam uma melhoria na resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ após o pré-tratamento anódico com carga alta, o que também está em desacordo com o relatado por outros autores (por exemplo, Duo *et al.*, 2003 e Suffredini *et al.*, 2004).

Recentemente, Wang e Swain (2007) relataram os resultados de estudos realizados sobre eletrodos de filmes finos de DDB nanocristalino usando microscopia de força atômica por sensor condutor (CP-AFM) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM), analogamente a Holt *et al.* (2004). Os resultados de CP-AFM mostraram que o eletrodo era caracterizado por áreas de alta condutividade elétrica (em número crescente com o grau de dopagem do eletrodo) separadas por regiões de baixa condutividade. Segundo os autores, uma possível causa para este comportamento é uma distribuição não uniforme do boro dopante, que levaria a uma concentração não uniforme de portador de carga. Por outro lado, os resultados de ECM, para os pares redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$, mostraram que a superfície do eletrodo de DDB apresentava regiões isoladas de alta atividade eletroquímica, levando os autores a concluir que o fluxo de corrente pelo filme de DDB nanocristalino ocorre via um número fixo de sítios condutores, eletroquimicamente ativos para os três sistemas redox estudados. Portanto, este estudo mostrou que eletrodos de DDB nanocristalinos terminados em hidrogênio apresentam propriedades elétricas e eletroquímicas espacialmente heterogêneas.

Também recentemente, Jüttner e Becker (2007) voltaram a relatar resultados anteriormente apresentados sobre o comportamento do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodos de DDB policristalino (Becker e Jüttner, 2003 A, B e C), visando enfatizar proposta anterior de que a baixa atividade eletroquímica apresentada por estes eletrodos poderia ser explicada por um bloqueio parcial da superfície do

eletrodo. Para tal, levavam em conta os dados apresentados por Holt *et al.* (2004), além de resultados de SCEM obtidos para ferroceno 5 mmol L^{-1} em meio de carbonato de propileno. Assim, concluíram que a baixa atividade eletroquímica dos eletrodos de DDB pode ser interpretada em termos do bloqueio parcial da superfície do DDB em vez de por mudanças nas constantes de velocidade de reações eletródicas de esfera externa. Para os autores, esse bloqueio parcial pode ser devido a uma distribuição não-homogênea do boro dopante no retículo do diamante, defeitos estruturais, fases de carbono sp^2 , segregação de carbono em bordas de grão e grupos terminais sobre a superfície.

1.3. Objetivo

Levando em consideração o conhecimento previamente acumulado na literatura sobre eletrodos de DDB, esta tese teve como objetivo a realização de estudos sistemáticos sobre como as variáveis associadas a pré-tratamentos eletroquímicos galvanostáticos (anódicos e catódicos) desses eletrodos afetam as suas propriedades eletroquímicas e elétricas.

Para a consecução deste objetivo, foram realizadas:

- ✓ Caracterização superficial de eletrodos de DDB, como recebido e após pré-tratamentos eletroquímicos, por medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de ângulo de contato de gota.
- ✓ Investigação, por voltametria cíclica, do efeito dos diferentes pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodos de DDB nas respostas eletroquímicas de várias reações de transferência de carga.
- ✓ Investigação, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), do efeito dos diferentes pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodos de DDB

nas suas propriedades elétricas, na presença de reações de transferência de carga.

- ✓ Investigação, por voltametria cíclica, do possível papel desempenhado por água adsorvida sobre reações redox na superfície de eletrodos de DDB anodicamente pré-tratados.

CAPÍTULO 2

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

2.1.1. Eletrodos

Os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) utilizados como eletrodo de trabalho foram preparados pela deposição de um filme de DDB sobre um dos lados de uma placa de *p*-silício (1,2 cm × 1,2 cm) no “*Centre Suisse d’Électronique et d’Microtechnique*”, Neuchâtel, Suíça. Sobre o outro lado, da placa de *p*-silício foi depositado um filme fino de ouro, para propiciar contato elétrico adequado. Os filmes de DDB foram sintetizados pela técnica de deposição de vapor químico assistida por filamento quente (HF-CVD), com a temperatura do filamento compreendida entre 2440 °C e 2560 °C. A fase gasosa consistia em metano (CH₄) com excesso de H₂, sendo o gás de dopagem o trimetil-boro. O teor final de dopagem dos diversos eletrodos utilizados foi de 800, 2000 e 8000 ppm de boro, o qual será devidamente indicado nos experimentos. Utilizou-se como eletrodo auxiliar para todas as medidas eletroquímicas uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 2,0 cm², embutida em vidro e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. Os eletrodos de referência utilizados foram o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS), para eletrólitos aquosos, e o eletrodo de calomelano saturado (ECS), para eletrólitos não-aquosos. Para produzir o gás hidrogênio no eletrodo de EHMS, utilizou-se uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos aquosos, e aplicou-se uma corrente constante de aproximadamente -0,1 mA, com o auxílio de uma fonte estabilizadora, pelo tempo aproximado de 60 s.

2.1.2. Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de um único compartimento com capacidade para aproximadamente 50 mL de solução, com entrada para eletrodos de trabalho, contra-eletródo e eletródo de referência. O eletródo de trabalho de DDB era fixado à célula por meio de um adaptador especial, de tal forma que estivesse firmemente preso por meio de um O-ring de borracha, resultando em uma área geométrica exposta à solução de $0,65 \text{ cm}^2$. O contato elétrico era estabelecido por uma placa de cobre pelo lado do substrato recoberto por uma fina camada de ouro. A Figura 1 apresenta fotografias do sistema eletroquímico, mostrando as partes da célula eletroquímica e sua montagem.

2.1.3. Soluções utilizadas

Na Tabela 1 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho, com as suas respectivas procedências e purezas.

Os eletrólitos foram preparados com reagentes de grau analítico, água destilada e desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore®).

Como já foi mencionado, a solução aquosa utilizada para a geração de hidrogênio no preparo do eletródo de hidrogênio na mesma solução (EHMS) foi a de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que também foi utilizada nos pré-tratamentos anódicos e catódicos do eletródo de DDB em todas as dopagens estudadas.

Para os estudos de avaliação da resposta eletroquímica e das propriedades elétricas dos eletrodos de DDB (800, 2000 e 8000 ppm), foram utilizadas as seguintes soluções: $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução acetonitrílica de NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

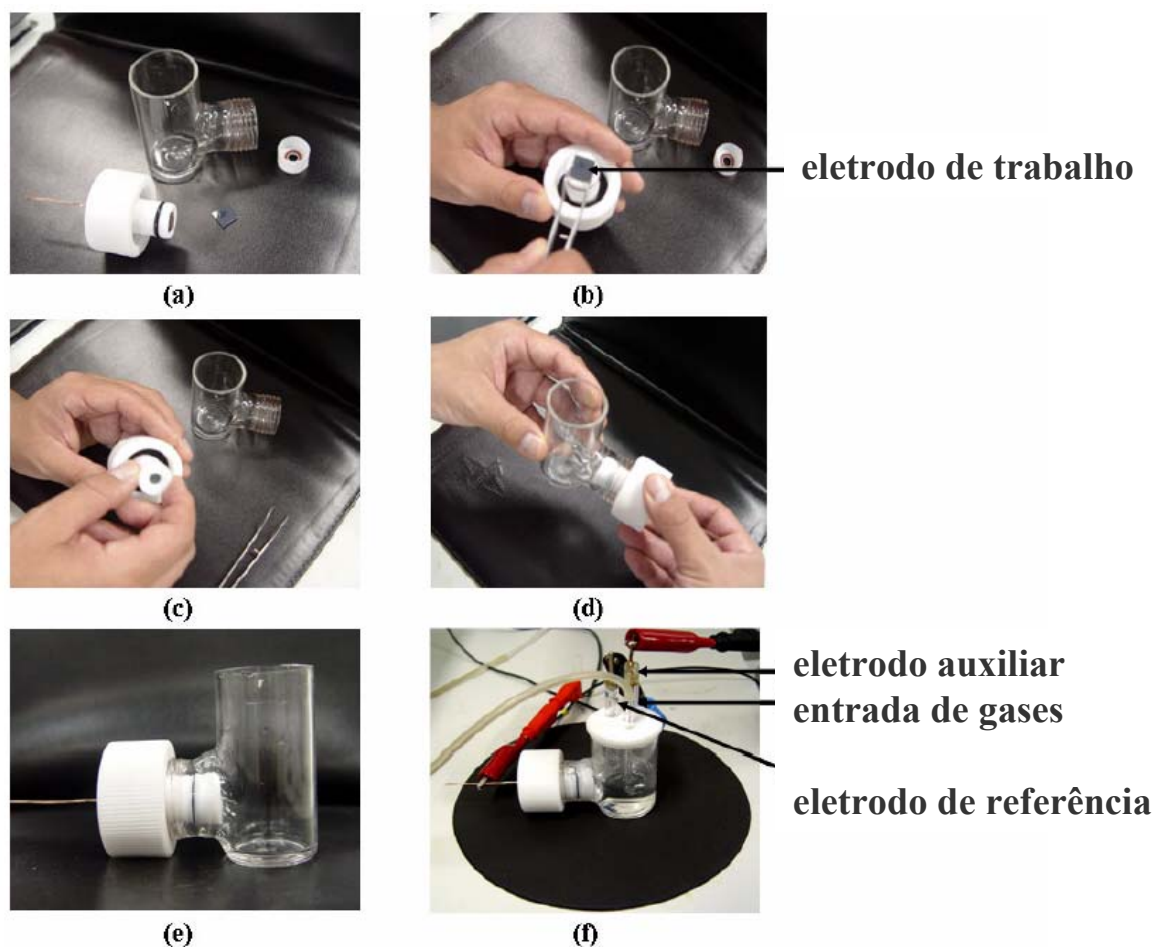


Figura 1 - Fotografias mostrando a montagem da célula eletroquímica: (a) célula, adaptador e eletrodo de DDB; (b) eletrodo de DDB sendo colocado no adaptador; (c) fixação do eletrodo de DDB no adaptador por meio de um O-ring; (d) colocação do adaptador na célula de vidro; (e) adaptador afixado à célula de vidro; (f) célula montada, contendo os eletrodos de trabalho e de referência, contra-eletrodo e a entrada de gases (Salazar-Banda, 2006).

Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.

Reagente	Procedência	Pureza
Acido sulfúrico	Mallinckrodt®	98,5 %
Perclorato de sódio monohidratado	Merck®	p.a.
Acetonitrila	Mallinckrodt®	HPLC
Ferroceno ácido carboxílico	Aldrich®	97%
Hexaferrocianeto de potássio trihidratado	Merck®	p.a.
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	Fluka®	p.a.
Hexaaminorutênio	Merck®	p.a.
Glicerol	Synth	p.a.
Sulfato de sódio anidro	Cinética Química Ltda.	p.a

Equipamentos utilizados

As cronopotenciometrias, voltametrias cíclicas e espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Echochemie, modelo Autolab – PGSTAT 20, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se os softwares GPES e FRA.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, sigla do inglês: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas com um espectrofotômetro analítico Kratos XSAM HS, em ultra-alto vácuo (10^{-7} Pa), usando como fonte de raios X radiação não-monocromática de Al K α (1486,6 eV) obtida com uma corrente de emissão de 10 mA e uma voltagem de 14 kV. Os espectros de alta resolução foram obtidos com energia de análise de 20 eV, usando funções gaussianas e uma rotina de mínimos quadrados para o ajuste dos picos.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO da marca ZEISS-LEICA modelo 440, o qual tinha acoplado um micro-analisador Link Analytical QX-2000 para medidas de EDX.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas usando um goniômetro (Figura 2) do Laboratório de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos da USP, construído no próprio laboratório. O equipamento é formado por um trilho de alumínio e três bases montadas sobre ele. Em uma das bases encontra-se uma câmera acoplada a um microcomputador: na segunda base, um suporte para a amostra e sobre ela uma lâmpada está apoiada na terceira base, para a iluminação para fotografia. Todos os ângulos de contato foram calculados com auxílio do programa *Surftens*.



Figura 2 - Aparato experimental utilizado para as medidas de ângulo de contato.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização superficial dos eletrodos de DDB

Sabe-se que a polarização do eletrodo de DDB provoca uma modificação superficial, sendo que no caso do pré-tratamento catódico a superfície fica com uma terminação de hidrogênio e no caso do pré-tratamento anódico a terminação superficial é de oxigênio. Assim, para comprovar essas modificações superficiais foram feitas medidas de ângulo de contato e XPS.

2.2.1.1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas com o eletrodo de DDB (800, 2000 e 8000 ppm de B) sem prévio tratamento e após os pré-tratamentos eletroquímicos catódico e anódico, na densidade de corrente $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e densidade de carga $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$.

2.2.1.2. Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com os eletrodos de DDB (800, 2000 e 8000 ppm de B) sem prévio tratamento e após os pré-tratamentos eletroquímicos catódico e anódico, na densidade de corrente $|i|$ de $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e diferentes densidades de carga $|q|$ de 1, 5, 15, 30, 60, 150, 300 e 600 C cm^{-2} . Como fase líquida foram utilizados líquidos de polaridades diferentes (água e glicerol).

2.2.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Micrografias de MEV foram realizadas com o intuito de caracterizar morfológicamente a superfície de um eletrodo de DDB (800 ppm) como recebido.

2.2.2. Caracterização das propriedades eletroquímicas e elétricas dos eletrodos de DDB

Para avaliação da atividade eletroquímica de eletrodos de DDB, como recebidos ou após diferentes pré-tratamentos eletroquímicos, utilizou-se a voltametria cíclica para investigar a resposta eletroquímica de diferentes espécies redox usando-se esses eletrodos. Nesta tese os critérios de reversibilidade serão definidos como: comportamento reversível $\Delta E_p \leq 60$ mV, quase-reversível $60 \text{ mV} < \Delta E_p < 240$ mV e irreversível $\Delta E_p \geq 241$ mV.

As propriedades elétricas dos eletrodos de DDB foram avaliadas utilizando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para investigar a resposta de diferentes sistemas redox, aplicando-se um potencial igual ao potencial de equilíbrio e uma perturbação de potencial ac de 25 mV (rms), no intervalo de frequência 10 mHz-100 kHz.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na introdução foi citada uma série de artigos que tratam dos pré-tratamentos superficiais de eletrodos de DDB, eletroquímicos e químicos. No entanto, no caso dos pré-tratamentos eletroquímicos, sejam anódicos ou catódicos, nenhum deles relata um estudo sistemático do efeito da carga total usada durante o pré-tratamento. Assim, nesta tese serão apresentados e discutidos os efeitos de pré-tratamentos eletroquímicos galvanostáticos da superfície de eletrodos de DDB, realizados controlando-se a corrente e o tempo. Inicialmente, serão relatados os resultados referentes à caracterização superficial desses eletrodos, por MEV, XPS e medidas de ângulo de contato. Posteriormente serão apresentados estudos das propriedades eletroquímicas e elétricas desses eletrodos como recebidos e após os pré-tratamentos eletroquímicos.

3.1. Caracterização superficial

Os filmes de DDB utilizados nesta tese como eletrodos foram produzidos comercialmente por uma empresa suíça (para maiores detalhes, vide seção 2.1.1). Segundo autores ligados a esta empresa (Fryda *et al.*, 2003A e B), os filmes de diamante com alta dopagem de boro nela produzidos apresentam grãos com diâmetro inferior a 1 μm , em decorrência de nucleação secundária promovida pela incorporação de boro. Como os filmes de DDB utilizados têm teor de boro na faixa 800-8000 ppm, correspondente a uma alta dopagem, esperava-se que os tamanhos dos seus grãos de diamante fossem efetivamente inferiores a 1 μm . Na Figura 3 é mostrada uma microscopia de MEV (aumento de 40 mil vezes) da superfície de um eletrodo de DDB com teor de boro de 800 ppm, como recebido. A análise desta figura permite concluir que o filme

apresenta uma aparência característica de filmes de DDB com uma estrutura cristalina piramidal, com tamanho nominal de cristalito na faixa de aproximadamente 200-600 nm, predominando cristalitos com diâmetros inferiores a 300 nm. Isso confirma o relatado por Fryda *et al.* (2003A e B) de que os diâmetros de grão seriam inferiores a 1 μm . Por outro lado, micrografias de MEV obtidas para um eletrodo de DDB com teor de boro de 8000 ppm revelaram características análogas às do eletrodo de DDB com teor de boro de 800 ppm (Figura 3), confirmando que os filmes utilizados neste trabalho apresentam estruturas cristalinas semelhantes, independentemente dos seus teores de boro.

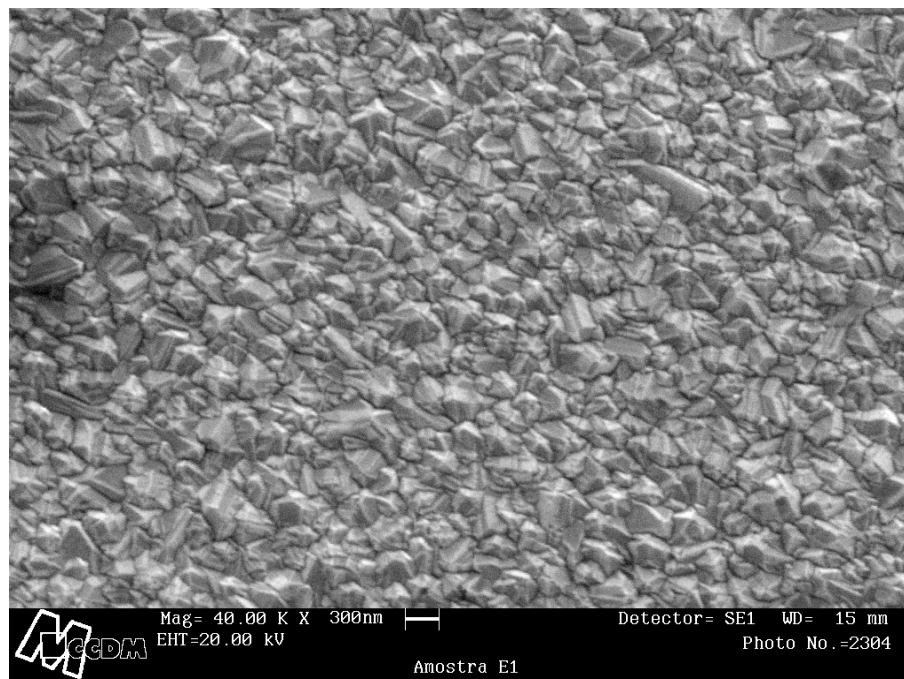


Figura 3 - Micrografia de MEV da superfície de um eletrodo de DDB (800 ppm) como recebido.

Comparando-se a micrografia mostrada na Figura 3 com as apresentadas por Hupert *et al.* (2003) para filmes microcristalino (tamanho nominal de grãos de $\sim 2 \mu\text{m}$) e nanocristalino (tamanho dos grãos de diamante na faixa de 15 nm),

conclui-se que os filmes de DDB aqui estudados apresentam um tamanho de grão cristalino intermediário à dos sintetizados por esses autores.

Para investigar o efeito dos pré-tratamentos anódicos e catódicos da superfície de eletrodos de DDB sobre a sua composição química e molhabilidade, os filmes de DDB foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de medidas de ângulo de contato. Essas caracterizações foram realizadas nos eletrodos de DDB de diferentes níveis de dopagem com boro (800, 2000 e 8000 ppm), como recebidos e após pré-tratamentos anódico e catódico ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As medidas de ângulo de contato foram realizadas em líquidos de diferentes polaridades (água e glicerol).

As Figuras 4 a 6 apresentam fotografias feitas para obtenção dos ângulos de contato de uma gota de água com a superfície dos eletrodos de DDB como recebido e após os pré-tratamentos catódico e anódico, nas três dopagens estudadas.

Sabe-se que filmes de diamante crescidos por DQV possuem uma superfície hidrofóbica terminada em hidrogênio (Hupert *et al.*, 2003). Na Figura 4 são apresentadas as fotografias de gotas de água sobre um eletrodo de DDB na dopagem de 800 ppm como recebido e após os pré-tratamentos anódico e catódico. A partir da Fig. 4a pode-se observar um ângulo superior a 90° para o filme de DDB como recebido, o que está em concordância com o que já foi descrito anteriormente na literatura. Após os pré-tratamentos, o filme de DDB perde o caráter hidrofóbico e torna-se hidrofílico, com um ângulo de contato de $37,9^\circ$, após o pré-tratamento catódico (Fig. 4b), e $48,9^\circ$, após o anódico (Fig. 4c).

Já no caso do eletrodo de DDB com um maior nível de dopagem de boro (2000 ppm), observa-se que a sua superfície como recebida (Fig. 5a) também apresenta caráter hidrofóbico, no entanto com um ângulo de contato um pouco menor ($82,9^\circ$) em comparação ao apresentado pelo eletrodo com menor

dopagem. Este ângulo de contato diminuiu após a re-hidrogenação da superfície do eletrodo (pré-tratamento catódico), atingindo o valor de $52,8^\circ$ (Fig. 5b). Quando espécies oxigenadas são introduzidas na superfície do eletrodo através do pré-tratamento anódico, observa-se um aumento adicional da molhabilidade da superfície, como é mostrado pela diminuição do ângulo de contato para $30,3^\circ$ (Fig. 5c).

Para o eletrodo de DDB de maior dopagem (8000 ppm), os valores de ângulos de contato encontrados são próximos aos obtidos para o eletrodo com teor de boro de 2000 ppm (Fig. 5), como pode-se observar analisando a Figura 6. Cabe ressaltar que o ângulo de contato no caso do eletrodo como recebido diminuiu ainda mais, indicando claramente um efeito do teor de boro sobre a interação da superfície do diamante dopado e a água.

Os valores de ângulos de contato para os dois líquidos estudados (água e glicerol) com a superfície de eletrodos de DDB nas dopagens de 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm são mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que o eletrodo com menor dopagem e sem tratamento prévio apresenta os maiores valores de ângulos de contato e que após os pré-tratamentos eletroquímicos, catódico ou anódico, esses valores diminuem, o que demonstra que os pré-tratamentos tornam o filme de DDB completamente hidrofílico.

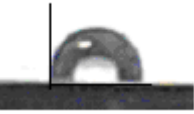

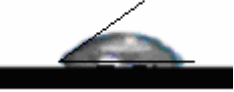
<p>Ângulo de contato = 92,0°</p>  <p>(a)</p>	<p>Ângulo de contato = 37,9°</p>  <p>(b)</p>	<p>Ângulo de contato = 48,9°</p>  <p>(c)</p>
<p>DDB – como recebido 800 ppm</p>	<p>DDB – após o PTC $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$</p>	<p>DDB – após o PTA $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$</p>

Figura 4 - Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 800 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).

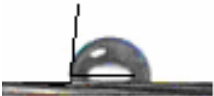


<p>Ângulo de contato = 82,9°</p>  <p>(a)</p>	<p>Ângulo de contato = 52,8°</p>  <p>(b)</p>	<p>Ângulo de contato = 30,3°</p>  <p>(c)</p>
<p>DDB – como recebido 2000 ppm</p>	<p>DDB – após o PTC $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$</p>	<p>DDB – após o PTA $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$</p>

Figura 5 - Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 2000 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).


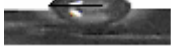

<p>Ângulo de contato = 77,2°</p>  <p>(a)</p>	<p>Ângulo de contato = 64,1°</p>  <p>(b)</p>	<p>Ângulo de contato = 36,3°</p>  <p>(c)</p>
<p>DDB – como recebido 8000 ppm</p>	<p>DDB – após o PTC $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$</p>	<p>DDB – após o PTA $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$</p>

Figura 6 - Fotografias mostrando o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de um eletrodo de DDB com nível de dopagem 8000 ppm de boro (a) como recebido; (b) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$); (c) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).

Tabela 2 - Valores de ângulo de contato de gotas de água e glicerol com a superfície de eletrodos de DDB com diferentes níveis de dopagem com boro (800, 2000 e 8000 ppm) como recebidos (CR) e após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) nas condições: $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$.

DDB	Líquido	800 ppm	2000 ppm	8000 ppm
CR	Água	92,0°	82,9°	77,2°
	Glicerol	73,0°	75,3°	68,9°
PTC	Água	37,9°	52,8°	64,1°
	Glicerol	44,1°	50,7°	50,7°
PTA	Água	48,9°	30,3°	36,3°
	Glicerol	34,9°	38,0°	36,2°

Visando determinar a quantidade de oxigênio na superfície dos eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm), a mesma foi analisada utilizando-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Nas Figuras 7, 8 e 9 são mostrados os espectros de XPS para o eletrodo de DDB com dopagem de 8000 ppm como recebido e após os pré-tratamentos catódico e anódico, respectivamente. Os espectros foram registrados na faixa de energias de ligação 0-1300 eV, sendo que revelaram, principalmente, a presença de carbono e oxigênio na superfície dos eletrodos de DDB estudados. No caso do filme de DDB como recebido, a razão atômica oxigênio/carbono (O/C) calculada a partir dos espectros de XPS foi de 6,64%. Após o pré-tratamento catódico, essa razão continuou a mesma (6,63%), mas após o pré-tratamento anódico ela subiu para 13,4%, quase que o dobro em relação a para o filme de DDB como recebido ou após o pré-tratamento catódico. Este aumento na razão O/C com a polarização anódica se deve à introdução de grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície do eletrodo de DDB, causada pela imposição da ocorrência da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) na superfície do eletrodo.

Para o filme de DDB com dopagem de 800 ppm de boro, a razão O/C calculada usando os espectros de XPS foi de 5,37% sobre o filme como recebido, sendo que após o pré-tratamento anódico ela aumentou para 13%. Entretanto, após o pré-tratamento catódico a razão O/C, paradoxalmente, aumentou para próximo de 30%.

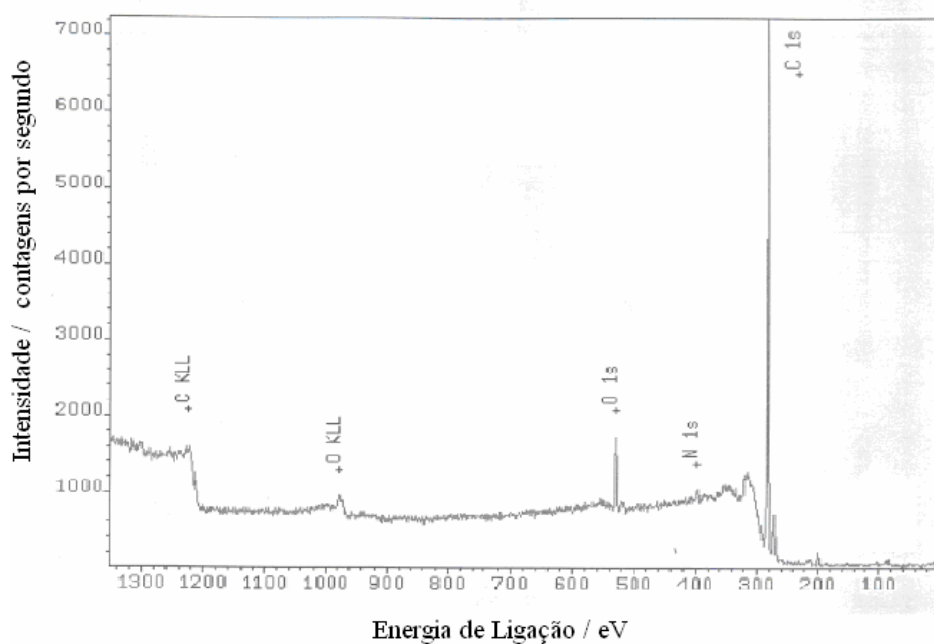


Figura 7 - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido.

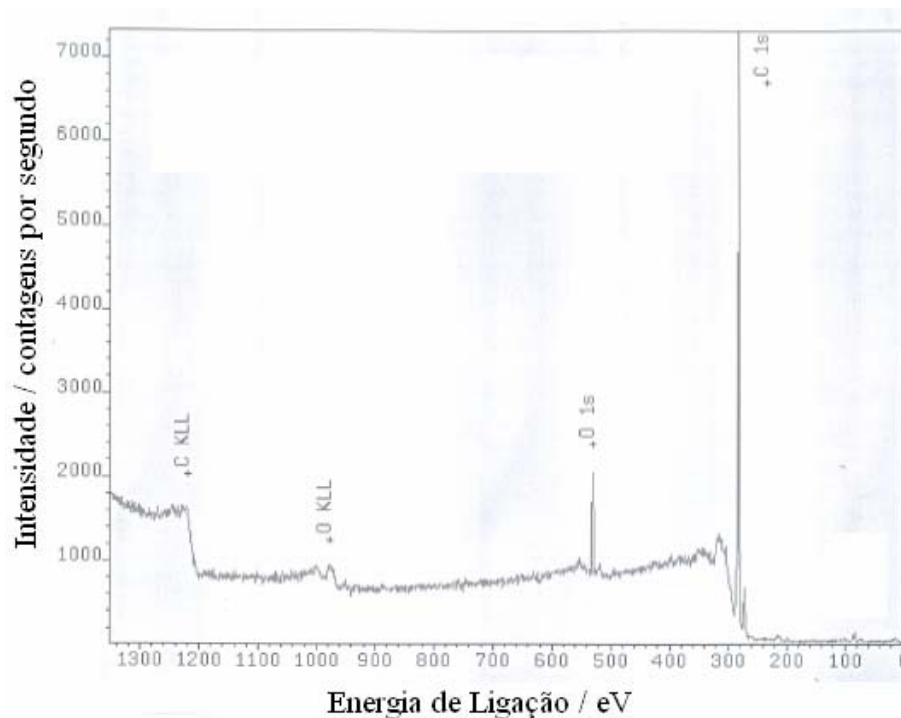


Figura 8 - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).

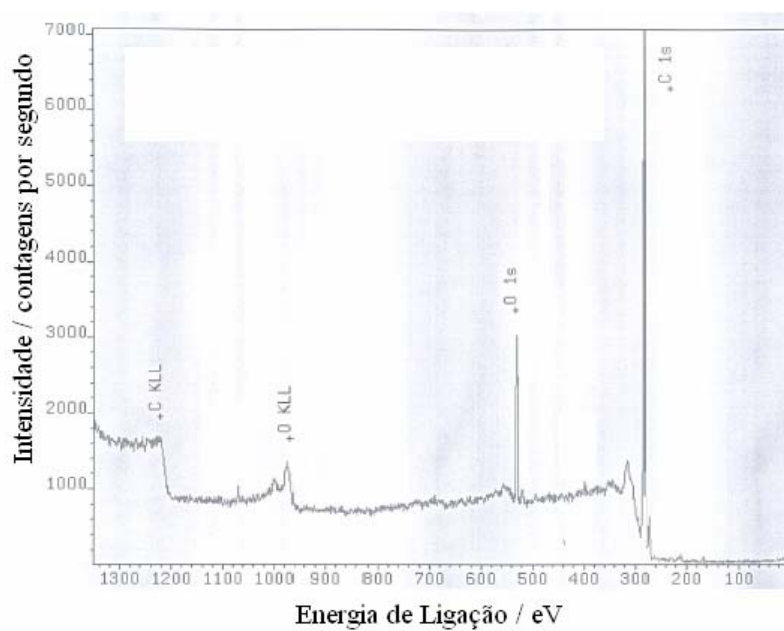


Figura 9 - Espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).

Esta resposta inesperada se deve provavelmente ao surgimento de picos de enxofre e nitrogênio, que podem ter contribuído no aumento da relação O/C; por sua vez, a ocorrência de sinal para esses elementos indica que, infelizmente, a superfície do eletrodo estava contaminada, pelo eletrólito suporte. Já para o filme de DDB com dopagem de 2000 ppm de boro, a razão O/C calculada usando os espectros de XPS foi de 8,84% sobre o filme como recebido; após o pré-tratamento catódico ela diminuiu para 5,30% e, após o pré-tratamento anódico, foi de aproximadamente 30%, um valor que é muito maior que o para os outros dois filmes de DDB (800 ppm e 8000 ppm) tratados anodicamente, mais uma vez indicando que, infelizmente, a superfície do eletrodo estava contaminada.

As Figuras 10, 11 e 12 mostram detalhes da deconvolução do pico de XPS referente ao C 1s, para o eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após os pré-tratamentos catódico e anódico, respectivamente. Podem ser observados quatro picos de deconvolução diferentes, que correspondem às seguintes energias de ligação do carbono: 286,4 eV (C=O), 283,2 eV (C-C, sp^2), 284,5 eV (C-C, sp^3) e 285,3 eV (C-O e C-O-C).

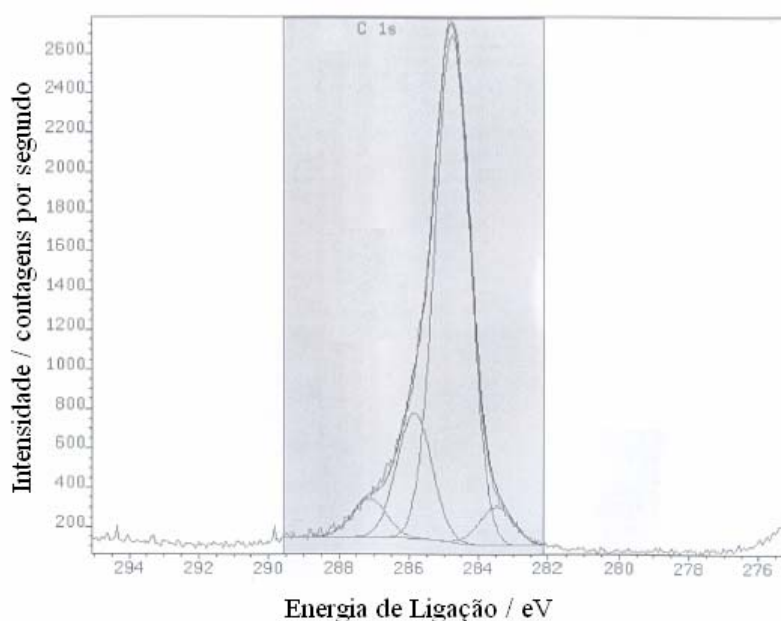


Figura 10 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido.

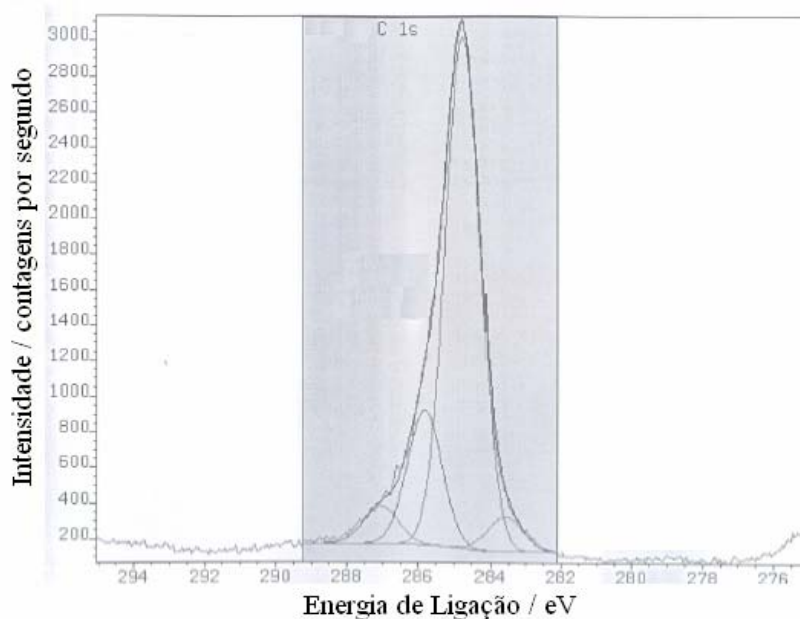


Figura 11 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).

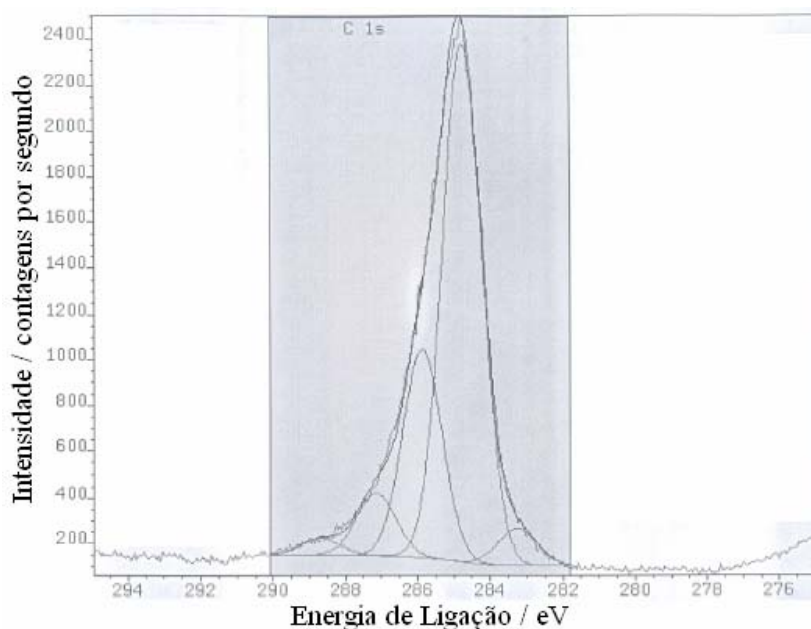


Figura 12 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s do espectro de XPS da superfície do eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).

No caso do filme de DDB pré-tratado anodicamente, observa-se também um pico em 288,7 eV (COOH), o que não foi observado para o eletrodo de DDB como recebido nem para o pré-tratado catodicamente. As contribuições percentuais de cada um desses picos para todas as amostras de eletrodos de DDB analisadas por XPS são mostradas nas Tabelas 3, 4 e 5.

Na Tabela 3, são observadas mudanças na composição da superfície do eletrodo de DDB (800 ppm) após os pré-tratamentos eletroquímicos, tanto catódico (PTC) como anódico (PTA), em comparação com a resposta para o eletrodo como recebido (sem tratamento prévio). No caso do eletrodo após o pré-tratamento catódico, observa-se o desaparecimento do pico referente à ligação C-C sp^2 . Já no caso do eletrodo após o pré-tratamento anódico, observa-se uma diminuição na percentagem relativa a este pico. Após ambos os tipos de pré-tratamento eletroquímico, observa-se o aparecimento do pico em 288,7 eV, referente ao ácido carboxílico. Salazar-Banda *et al.* (2006) relataram resultados bastante similares, para um eletrodo de DDB (800 ppm), como recebido e após um pré-tratamento catódico potenciostático (-3.0 V vs. EHMS por 30 min). Além disso, eles relataram que a razão O/C aumenta à medida que o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente é deixado exposto ao ar, aproximando-se daquela aqui relatado para o eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente.

Tabela 3 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de diferentes formas de carbono no eletrodo de DDB (800 ppm) como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).

Energia de Ligação / eV	Abundância relativa / %			
	Formas de carbono	CR	PTC	PTA
283,5	C-C (sp^2)	4	-	3
284,8	C-C (sp^3)	74	79	64
285,9	C-O e C-O-C	17	14	27
287,2	C=O	5	4	4
288,7	Ácido carboxílico	-	3	2

Tabela 4 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de formas de carbono no eletrodo de DDB 2000 ppm como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).

Energia de Ligação / eV	Abundância relativa / %			
	Formas de carbono	CR	PTC	PTA
283,5	C-C (sp ²)	2	4	3
284,8	C-C (sp ³)	65	73	67
285,9	C-O e C-O-C	25	19	24
287,2	C=O	6	4	4
288,7	Ácido carboxílico	2	-	2

Tabela 5 - Abundâncias relativas obtidas por XPS de formas de carbono no eletrodo de DDB 8000 ppm como recebido (CR) e após os pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).

Energia de Ligação / eV	Abundância relativa / %			
	Formas de carbono	CR	PTC	PTA
283,5	C-C (sp ²)	5	5	4
284,8	C-C (sp ³)	72	71	61
285,9	C-O e C-O-C	18	19	25
287,2	C=O	5	5	8
288,7	Ácido carboxílico	-	-	2

Na Tabela 4 são apresentadas as contribuições percentuais das formas de carbono para o eletrodo de DDB (2000 ppm) como recebido e após os pré-tratamentos eletroquímicos. Neste caso, observa-se que as principais diferenças estão na superfície do eletrodo após o pré-tratamento catódico, para a qual houve um aumento na percentagem das ligações C-C sp² e C-C sp³, e uma diminuição nas percentagens das ligações C-O, C-O-C e C=O; já o pico relativo ao ácido carboxílico não foi observado neste caso.

Na Tabela 5 são apresentados os dados referentes aos diferentes picos de deconvolução para o eletrodo de DDB na dopagem de 8000 ppm de boro como recebido e após os pré-tratamentos eletroquímicos. Neste caso, pode-se observar que as contribuições percentuais para o eletrodo como recebido e após o pré-

tratamento catódico são praticamente as mesmas. Para este eletrodo com maior dopagem de boro observa-se mudanças significativas somente após a polarização anódica, com a diminuição da contribuição percentual das ligações C-C sp^2 e sp^3 e o aumento das contribuições percentuais de ligações carbono-oxigênio, inclusive com o surgimento do pico referente ao ácido carboxílico.

Os dados de XPS apresentados indicam que, efetivamente, o pré-tratamento anódico leva a um aumento das contribuições de ligações carbono-oxigênio. Portanto, a RDO faz que aumente o teor de grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície do eletrodo.

3.2. Aspectos gerais sobre o pré-tratamento eletroquímico de eletrodos de DDB

Com a finalidade de investigar como o potencial de eletrodo dependia da densidade de corrente usada durante os pré-tratamentos eletroquímicos da superfície de um eletrodo de DDB (~8000 ppm de boro), foram feitas medidas cronopotenciométricas em diversas densidades de corrente anódica e catódica e em diferentes intervalos de tempos ($|q| = 60 \text{ C cm}^{-2}$). As Figuras 13 e 14 mostram como o potencial de eletrodo variou com a densidade de carga passada em pré-tratamentos catódicos e anódicos, respectivamente, em diferentes densidades de correntes, realizados em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

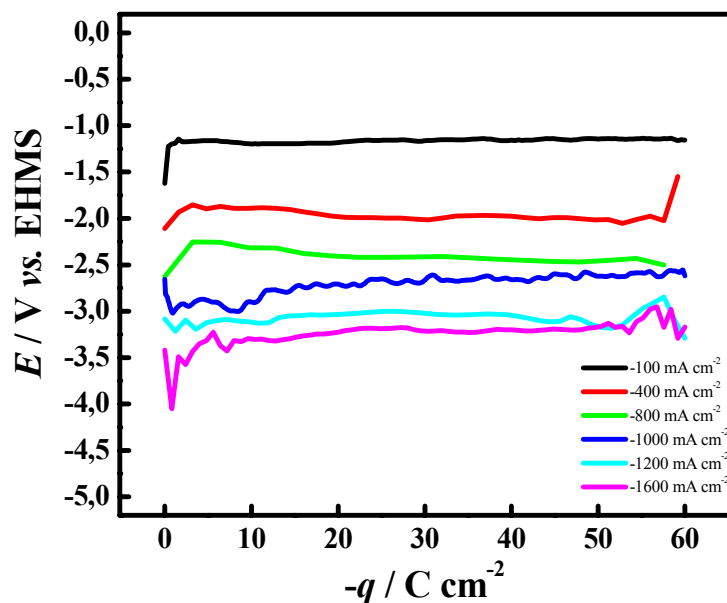


Figura 13 - Potencial de eletrodo vs. densidade de carga aplicada, para pré-tratamentos catódicos de um eletrodo de DDB (8000 ppm) usando diferentes densidades de corrente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

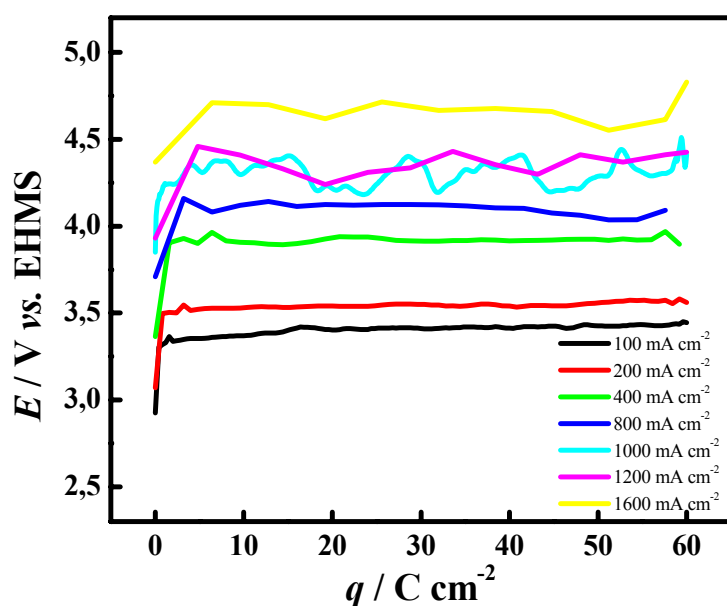


Figura 14 - Potencial de eletrodo vs. densidade de carga aplicada, para pré-tratamentos anódicos de um eletrodo de DDB (8000 ppm) usando diferentes densidades de corrente, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nessas figuras, como esperado observa-se um aumento em módulo dos potenciais de eletrodo com o aumento da densidade de corrente aplicada nos pré-tratamentos catódicos (Figura 13) e anódicos (Figura 14); ressalte-se que o

aumento em módulo do potencial de eletrodo para pré-tratamentos catódicos, entre a menor densidade de corrente aplicada e a maior, é mais de 50% superior ao que ocorre para pré-tratamentos anódicos, indicando uma maior dificuldade de ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio. Observa-se também que, em todas as curvas de potencial vs. densidade de carga aplicada, o potencial se mantém aproximadamente constante com o aumento da carga, independentemente da densidade de corrente aplicada durante o pré-tratamento.

Na Figura 15 são apresentados voltamogramas cíclicos obtidos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido (DDB_{CR}), pré-tratado catodicamente (DDB_{PTC}) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando -100 mA cm^{-2} durante 600 s ($q = -60 \text{ C cm}^{-2}$) e pré-tratado anodicamente (DDB_{PTA}), também em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando 100 mA cm^{-2} durante 600 s ($q = 60 \text{ C cm}^{-2}$). Em primeiro lugar, esta figura mostra que o eletrodo de diamante de DDB apresenta baixíssimos valores de correntes capacitivas em um longo intervalo de potenciais, caracterizando uma extensa janela eletroquímica, o que está de acordo com o relatado por diversos autores (por ex., Yagi *et al.*, 1999; Tryk *et al.*, 2001; Hupert *et al.*, 2003; Ferro e De Battisti, 2003; Gerger *et al.*, 2004; Salazar-Banda *et al.*, 2006). Por outro lado, claramente a extensão da janela de potencial entre as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de desprendimento de oxigênio (RDO) depende do estado da superfície do eletrodo, isto é de quão hidrogenada ou oxigenada ela esteja.

A partir da Figura 15, pode-se observar uma janela de potencial de $\sim 3,0 \text{ V}$ para DDB_{CR} e DDB_{PTC} ; já para DDB_{PTA} , esse valor é $\sim 3,3 \text{ V}$. Adicionalmente, no caso do eletrodo de DDB_{PTC} observa-se que houve uma diminuição de potencial em relação ao eletrodo de DDB como recebido, significando que a ocorrência da RDH é facilitada com o pré-tratamento catódico. Comportamento similar foi relatado por Salazar-Banda *et al.* (2006). Já no caso do eletrodo de DDB_{PTA} observa-se um aumento na janela de potencial para potenciais mais positivos, também em relação ao eletrodo de DDB_{CR} , significando que a

ocorrência da RDO neste caso é dificultada. Comportamento análogo foi observado por Tryk *et al.* (2001), para um eletrodo de DDB com superfície terminada em oxigênio, obtida tanto por polarização anódica potenciostática como por tratamento por plasma de oxigênio; no caso do tratamento por plasma esse aumento na janela de potencial do lado anódico foi mais pronunciado, indicando que o eletrodo atingiu um maior grau de oxidação. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato de que com a mudança na terminação superficial foram introduzidos dipolos fortes, associados à inserção de grupos carbonilas e éteres.

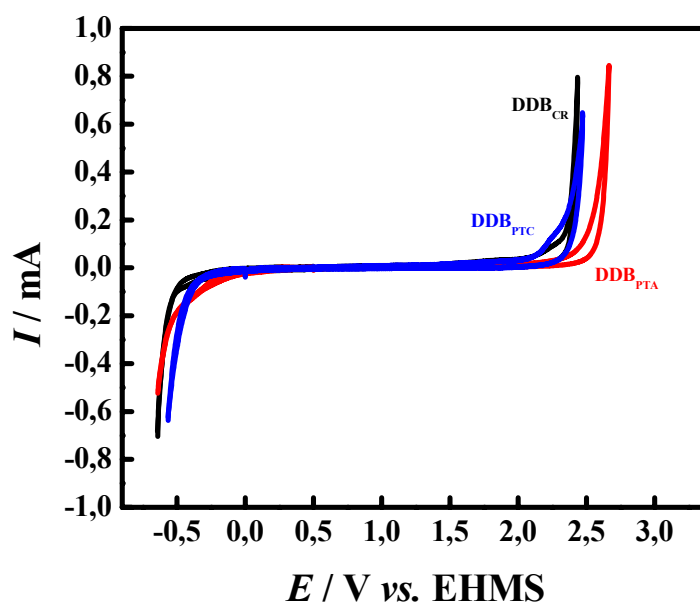


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$): DDB_{CR} – como recebido; DDB_{PTC} – após pré-tratamento catódico ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$); DDB_{PTA} – após pré-tratamento anódico ($i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $q = 60 \text{ C cm}^{-2}$).

3.3. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da investigação do efeito de diferentes pré-tratamentos eletroquímicos sobre as propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm), avaliadas por meio das reações de transferência de carga do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Este foi escolhido porque já está bem estabelecido na literatura que a resposta eletroquímica para este par redox é muito sensível ao estado da superfície do DDB, isto é se ela está terminada predominantemente em hidrogênio ou não, sendo que as propriedades mudam significativamente à medida que fração da superfície do DDB passa a ser terminada em grupos funcionais carbono-oxigênio (Yagi *et al.*, 1999; Granger e Swain, 1999; Suffredini *et al.*, 2004). Portanto, a reação de esfera externa do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, um processo de transferência simples de um elétron, apresenta comportamento fortemente influenciado pela natureza superficial do eletrodo, funcionando como uma espécie de sensor do estado desta superfície, o qual pode ser facilmente mudado por meio de pré-tratamentos eletroquímicos catódicos e anódicos.

3.3.1. Propriedades eletroquímicas

A Figura 16 apresenta os comportamentos ciclovoltagemétricos do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre um eletrodo de DDB como recebido e após pré-tratamentos catódico e anódico ($|i| = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ e $|q| = 60 \text{ C cm}^{-2}$).

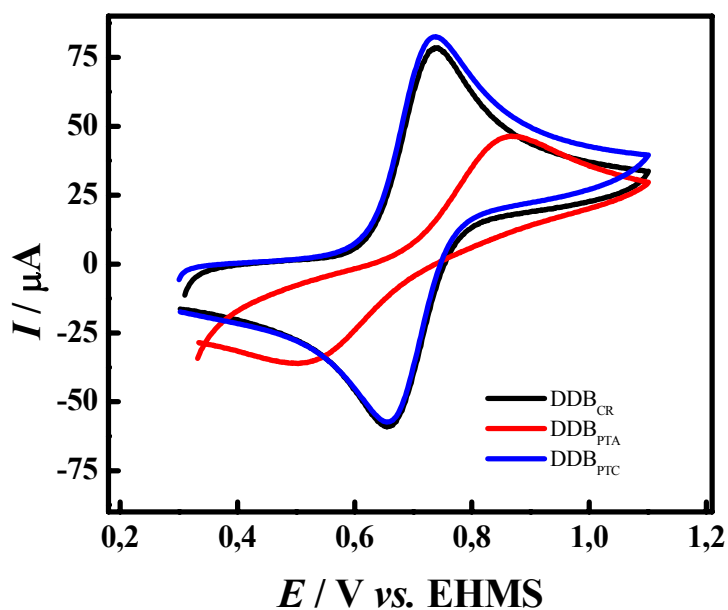


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm ; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebido – CR, após pré-tratamento anódico – PTA ($i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$; $q = 60 \text{ C cm}^{-2}$) e após pré-tratamento catódico – PTC ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$; $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$).

Nesta figura, observa-se um comportamento bastante reversível para o eletrodo de DDB como recebido, com uma diferença de potencial de pico $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$. Após o pré-tratamento anódico do eletrodo, o comportamento torna-se irreversível, com $\Delta E_p = 302 \text{ mV}$, tornando-se novamente quase-reversível após o pré-tratamento catódico ($\Delta E_p = 73 \text{ mV}$). Granger e Swain (1999) obtiveram respostas similares às aqui relatadas, usando um eletrodo de DDB cuja oxigenação da superfície foi realizada por voltametria cíclica ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, ~ 5 ciclos) entre os potenciais de 2 V e -1 V , em H_2SO_4 1 mol L^{-1} ; a re-hidrogenação da superfície deste eletrodo de DDB foi realizada por plasma de hidrogênio. Esses autores, realizando as medidas em uma solução de KCl 1 mol L^{-1} em meio de tampão de fosfato (pH 7,2), observaram $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$, para o eletrodo de DDB como recebido, 198 mV , para o eletrodo após o pré-tratamento eletroquímico, e 84 mV após a sua re-hidrogenação. Ao usar um tampão de pH

1,8, observaram uma diminuição significativa no valor de ΔE_p para o eletrodo pré-tratado eletroquimicamente: 132 mV. Este decréscimo de 66 mV em ΔE_p foi explicado como decorrente da protonação dos grupos carboxílicos na superfície do eletrodo quando o pH foi diminuído. Segundo Granger e Swain (1999), grupos carboxílicos desprotonados implicam em uma carga superficial negativa, que repeliria a espécie altamente carregada $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, aumentando a distância de tunelamento eletrônico e diminuindo a velocidade de transferência de elétrons.

Yagi *et al.* (1999) obtiveram respostas eletroquímicas para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ por voltametria cíclica sobre um eletrodo de DDB como recebido e após a oxigenação da sua superfície por plasma de oxigênio, tendo observado uma forte dependência da cinética de transferência de elétrons com a terminação química da superfície do eletrodo. Obtiveram um valor de ΔE_p de 120 mV para o eletrodo de DDB como recebido e de mais de 1000 mV após o eletrodo ter sido tratado durante 1 min por plasma de oxigênio. Segundo esses autores, espécies redox com carga negativa, como é o caso do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, seriam sensíveis à densidade superficial de carga negativa decorrente das terminações em oxigênio na superfície do eletrodo de DDB pré-tratado por plasma de oxigênio, com conseqüente diminuição na cinética de transferência de elétrons.

Mais recentemente, Suffredini *et al.* (2004) estudaram o comportamento eletroquímico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ por voltametria cíclica sobre eletrodo de DDB após seu pré-tratamento por meio de polarizações anódicas (3 V por 30 min) e catódicas (-3 V por 30 min), tendo obtido respostas similares à obtida neste trabalho (Figura 16). Tendo em vista a resposta bastante reversível do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente, para a melhor compreensão do efeito do pré-tratamento a resposta deste par redox via voltametria cíclica foi investigada após pré-tratamentos catódicos do DDB usando diferentes densidades de corrente e de

carga, ou seja, $i = -100, -200, -400, -800, -1000$ e -1600 mA cm^{-2} em diferentes intervalos de tempo, mas com diferentes cargas fixas para cada uma das densidades de correntes: $q = -1, -2, -4, -9, -18, -30, -60, -120, -240$ e -480 C cm^{-2} .

As Figuras 17 e 18 mostram os efeitos sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ das diferentes densidades de carga aplicadas durante o pré-tratamento catódico da superfície de um eletrodo de DDB (8000 ppm) nas densidades de corrente de -100 mA cm^{-2} e $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$.

Pode-se observar nessas figuras curvas simétricas e bem definidas, com separação de pico, ΔE_p , variando entre 75 mV, para o eletrodo como recebido, caracterizando um comportamento bastante reversível, e 59 mV nas cargas intermediárias, caracterizando assim um comportamento reversível.

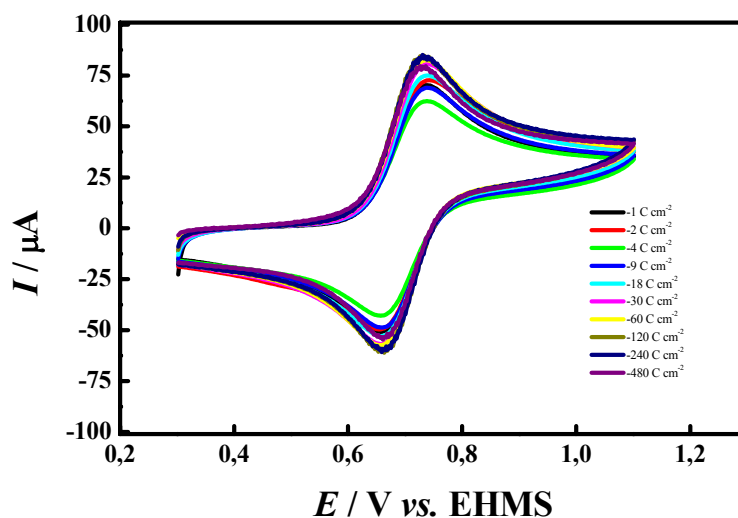


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -100 \text{ mA cm}^{-2}$), variando a densidade de carga aplicada entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2} .

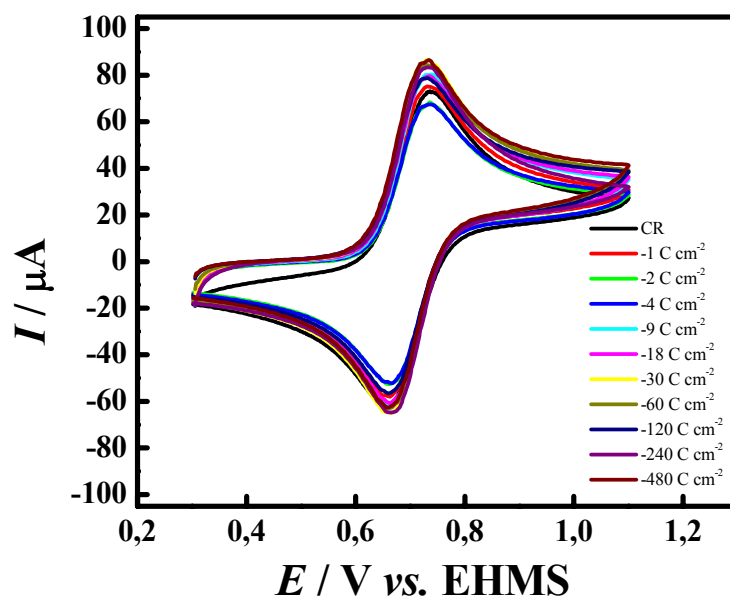


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebido e após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$), variando a densidade de carga aplicada entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2} .

O efeito das diferentes densidades de corrente e de carga aplicadas durante os pré-tratamentos catódicos sobre a resposta eletroquímica obtida com o eletrodo de DDB pode ser observado na Tabela 6, na qual são mostrados os valores de ΔE_p para o primeiro ciclo voltamétrico. Em todos os casos a resposta do sistema redox é bastante reversível. De qualquer modo, nota-se que o aumento da densidade de corrente aplicada durante o pré-tratamento catódico tende a tornar a resposta do sistema redox ainda mais reversível. O mesmo ocorre ao se aumentar a densidade de carga passada durante o pré-tratamento. Adicionalmente, observa-se que o comportamento eletroquímico do sistema redox deixou de variar quando uma densidade de corrente bastante superior a $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ foi aplicada no pré-tratamento do DDB; portanto, em estudos que serão mostrados posteriormente com outros sistemas redox, a densidade de corrente utilizada para o pré-tratamento do eletrodo de DDB foi de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$.

Tabela 6 - Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido (CR) e após ser submetido a diferentes pré-tratamentos catódicos.

$q /$ C cm^{-2}	$\Delta E_p / \text{mV}$					
	-100 mA cm^{-2}	-200 mA cm^{-2}	-400 mA cm^{-2}	-800 mA cm^{-2}	-1000 mA cm^{-2}	-1600 mA cm^{-2}
CR	75	75	75	75	75	75
-1	71	69	69	69	69	68
-2	79	71	71	65	75	75
-4	69	71	71	65	65	73
-9	69	83	67	69	63	58
-18	73	73	71	65	65	61
-30	71	73	73	65	63	65
-60	73	71	69	65	61	69
-120	69	67	66	66	60	66
-240	71	61	59	65	59	60
-480	65	63	56	66	57	66

Na Figura 19 são mostrados os comportamentos das correntes de pico anódica e catódica em função do logaritmo da densidade de carga aplicada durante o pré-tratamento catódico, na densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$. Observa-se que ocorre um aumento do valor das correntes de pico anódica e catódica, principalmente para as cargas maiores ($|q| \geq 60 \text{ C cm}^{-2}$), constatando-se aumentos de cerca de 10%. Este aumento nas densidades de corrente de pico pode ser explicado como decorrente do desbloqueio de sítios ativos na superfície do eletrodo de DDB causado pelo pré-tratamento catódico. Deste ponto de vista, poder-se-ia, por exemplo, recomendar que, durante um dado pré-tratamento catódico, fosse utilizada uma densidade de carga de no mínimo 100 C cm^{-2} , de modo a garantir o máximo possível de sítios eletroquimicamente ativos na superfície do eletrodo de DDB.

A seguir, o comportamento voltamétrico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre um eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente foi testado em diferentes velocidades de varredura de potencial, com o objetivo de calcular os parâmetros cinéticos da reação. Assim, a Figura 20 apresenta essas voltametrias cíclicas realizadas sobre o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente ($i = -1 \text{ A cm}^{-2}$, $q = -480 \text{ C cm}^{-2}$), usando velocidades de varredura de potencial entre 5 mV s^{-1} e 1 V s^{-1} . Nesta figura, pode-se observar claramente que o sistema apresenta uma resposta reversível, com valores de ΔE_p variando entre 57 mV e 63 mV e valores da razão I_{pa}/I_{pc} próximos a 1. Esses valores estão próximos aos valores utilizados como critério para diagnosticar um processo reversível.

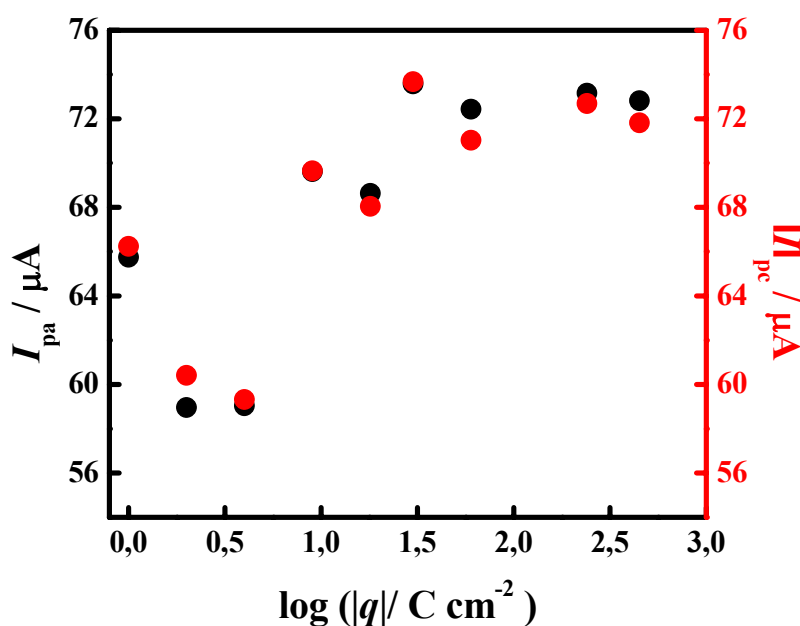


Figura 19 - Correntes de pico anódica e catódica (dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 18) em função do logaritmo da densidade de carga aplicada durante pré-tratamento catódico na densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$.

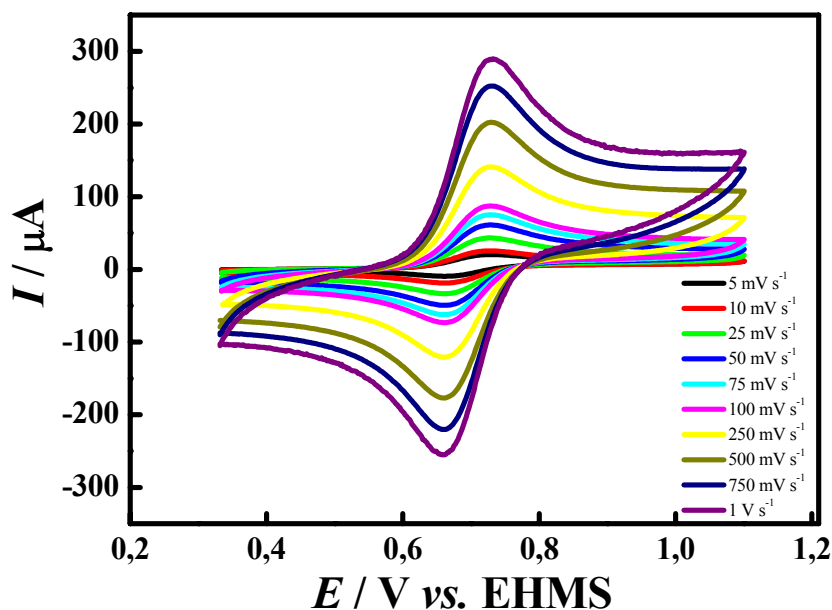


Figura 20 – Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -480 \text{ C cm}^{-2}$).

Na Figura 21 pode-se observar que o valor de I_{pa} é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), caracterizando assim que o processo de oxidação é controlado por difusão e não pela adsorção das espécies (o mesmo ocorre na redução). Observa-se também que I_{pa} vs. $v^{1/2}$ apresenta um comportamento linear que passa pela origem, característico de um sistema reversível. Com o valor do coeficiente da reta do gráfico mostrado na Figura 21, pode-se calcular o coeficiente de difusão para a espécie $Fe(CN)_6^{4-}$ usando-se a seguinte equação:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (1)$$

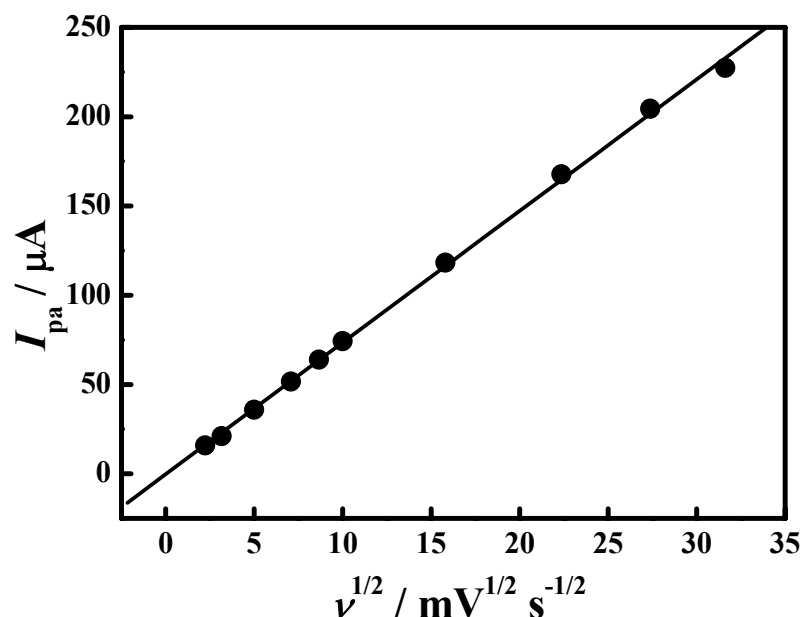


Figura 21 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Dados extraídos dos voltamogramas mostrados na Figura 20.

onde I_p é a corrente de pico (em A), A a área (em cm^2), D_O o coeficiente difusional (em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_O^* a concentração de espécie reduzida no seio da solução (em mol cm^{-3}) e v a velocidade de varredura de potencial (em V s^{-1}). O valor de coeficiente difusional D_O para a espécie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ assim obtido foi de $1,87 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, da mesma ordem de grandeza que o valor tabelado, que é $7,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Bard e Faulkner, 2001).

Visando investigar a influência dos pré-tratamentos anódicos da superfície do eletrodo de DDB sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, foram realizados experimentos ciclovoltagemétricos após cada pré-tratamento anódico para $i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 1, 4, 30$ e 240 C cm^{-2} . A Figura 22 apresenta os comportamentos ciclovoltagemétricos do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre o eletrodo de DDB como recebido e após os pré-tratamentos anódicos, sendo que, anteriormente ao pré-tratamento anódico, sempre foi realizado um pré-tratamento catódico com uma densidade de carga fixa de -60 C cm^{-2} (na mesma densidade de corrente de estudo).

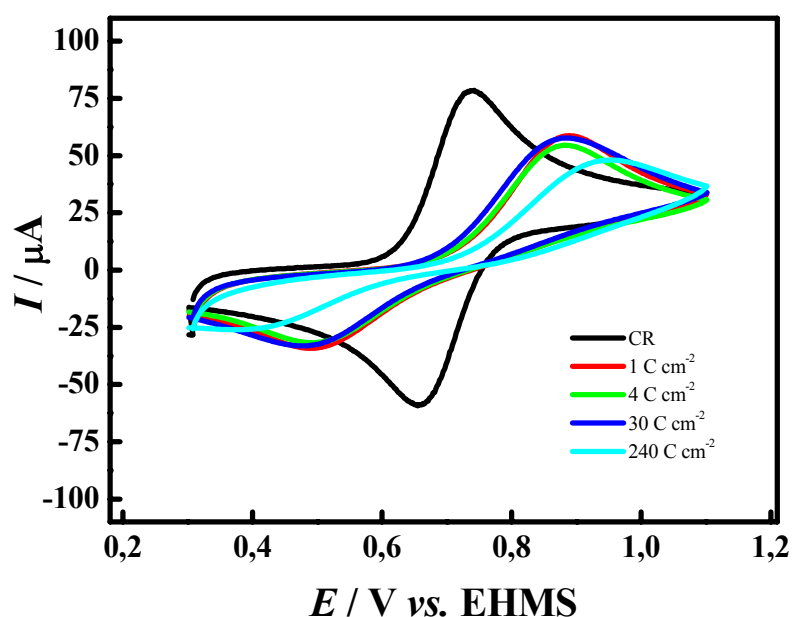


Figura 22 – Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebido e após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 240 C cm^{-2} .

A partir desta figura pode-se observar um comportamento simétrico e bem definido para a resposta ciclovoltagem obtido com o eletrodo de DDB como recebido, com uma separação de pico, ΔE_p , de 75 mV, sendo que após os pré-tratamentos anódicos observa-se um deslocamento nos potenciais de pico anódico e catódico à medida que se aumenta a carga anódica, sendo que os valores de ΔE_p variam entre 363 mV e 584 mV. Observa-se também uma diminuição das correntes de pico com o aumento da carga anódica aplicada durante o pré-tratamento. Duo *et al.* (2004) estudaram a influência no comportamento eletroquímico do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ de tratamentos anódicos realizados sob diferentes condições: polarização branda (10 mA cm^{-2} , por 30 min, em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1}); polarização severa ($1,0 \text{ A cm}^{-2}$, por 576 h, em solução de HClO_4 1 mol L^{-1} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$) e polarização severa na presença de ácido acético ($1,0 \text{ A cm}^{-2}$, 16 h, em solução de H_2SO_4 $1 \text{ mol L}^{-1} + \text{CH}_3\text{COOH}$

3 mol L⁻¹ a 40 °C). Obtiveram altos valores de ΔE_p , variando entre 240 mV e 620 mV, de acordo com o tratamento, sendo que ocorreu um aumento da irreversibilidade quando o tratamento anódico se tornou mais severo. Esses autores explicam que a diminuição na cinética de transferência de carga com os tratamentos anódicos foi devida à eliminação de espécies de carbonos não-diamante (sp^2), que segundo os autores promovem as reações de transferência de carga. Outros autores obtiveram respostas similares e atribuíram os resultados obtidos à formação de grupos funcionais de carbono-oxigênio na superfície do eletrodo de DDB durante os pré-tratamentos, tanto eletroquímicos (Duo *et al.*, 2004; Suffredini *et al.*, 2004; Girard *et al.*, 2007) como por plasma de oxigênio (Yagi *et al.*, 1999 e Liu *et al.*, 2007). Granger e Swain (1999) mostraram que o aumento da quantidade de oxigênio na superfície de um eletrodo de DDB policristalino influenciava significativamente a resposta ciclovoltamétrica para o par redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, causando um aumento na separação dos potenciais dos picos anódico e catódico. Entretanto, o efeito inibitório da resposta desse sistema redox pela superfície oxigenada mostrou-se reversível quando o filme foi re-hidrogenado por plasma de hidrogênio.

Na Figura 23 é mostrado o comportamento do sistema redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varreduras de potencial obtido usando um eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$). Apesar de se observar o pico de redução, os valores de ΔE_p são superiores a 230 mV, caracterizando uma resposta de sistema considerada irreversível. Essa característica torna-se ainda mais evidente quando se lança em gráfico a corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, quando não se observa um comportamento linear (Figura 24).

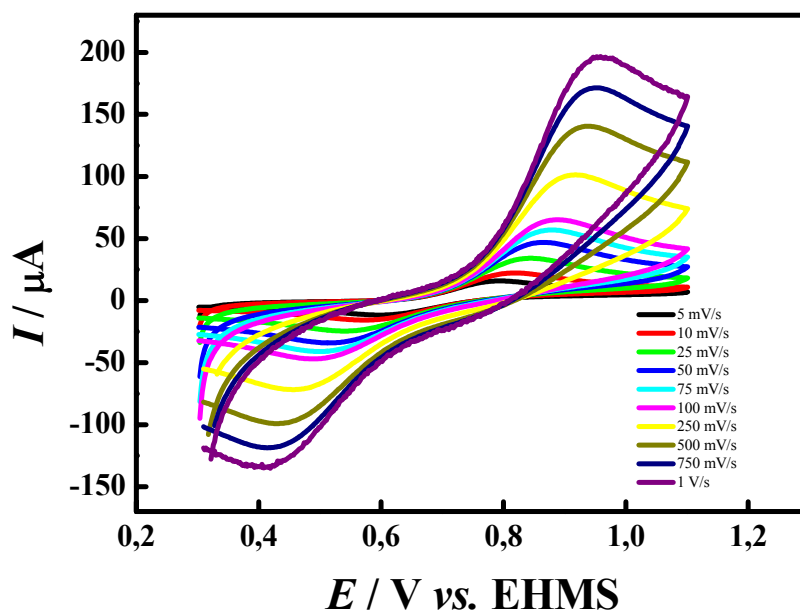


Figura 23 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$).

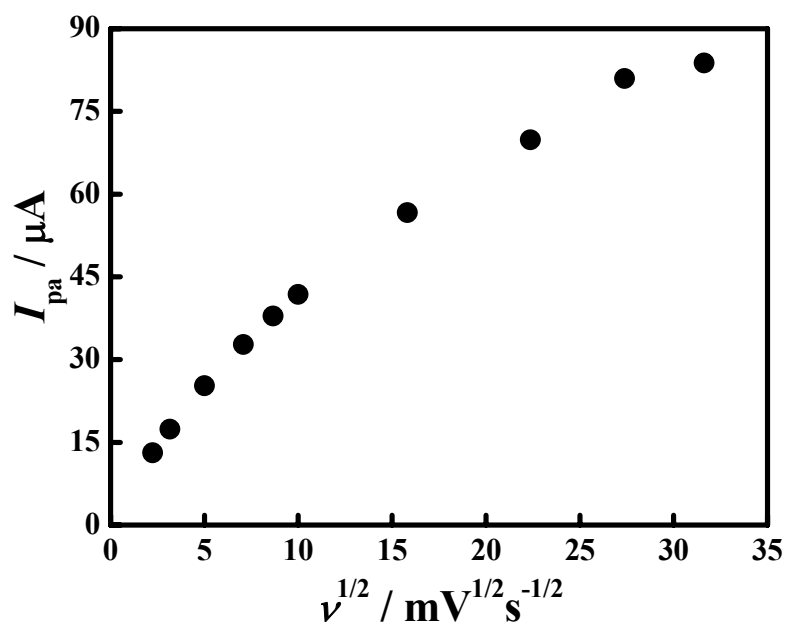


Figura 24 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (ν). Dados extraídos dos voltamogramas mostrados na Figura 23.

Portanto, o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ apresentou um comportamento irreversível sobre o eletrodo de DDB anodicamente pré-tratado ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), sendo que ambos os picos de oxidação e redução exibiram uma variação típica de sistemas irreversíveis, seguindo a seguinte equação, que refere-se aos potenciais de pico, E_p , e potencial de pico de meia onda, $E_{p/2}$ (Bard e Faulkner, 2001):

$$|E_p - E_{p/2}| = 1,857 \frac{RT}{\alpha F} = 47,7 / \alpha \quad (\text{mV, a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (2)$$

Utilizando valores dos coeficientes de transferência α_{red} (reação catódica, 0,46) e β_{ox} (reação anódica; 0,56) obtidos usando a Equação 2, a constante de velocidade da reação foi calculada a partir da seguinte equação:

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{\alpha F} \left(0,78 - \ln k^\circ + \ln \sqrt{D^\circ \frac{\alpha F}{RT}} \right) - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \nu \quad (3)$$

sendo que o valor de coeficiente difusional utilizado foi o obtido a partir dos dados experimentais quando o sistema se mostrou reversível, usando a Equação 1 (página 50). O valor de k° calculado para a espécie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi de $4,69 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, comparável ao que foi obtido a partir de dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme será mostrado posteriormente. Duo *et al.* (2004) obtiveram valores similares de constantes de velocidade obtidas após tratamentos de oxidação da superfície do eletrodo de DDB.

3.3.2. Propriedades elétricas

Os dados ciclovoltamétricos apresentados na seção anterior mostram que a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodos de DDB é efetivamente fortemente influenciada pelo tipo de terminação superficial do DDB. Quando esta é formada por hidrogênio (obtida por meio de tratamento catódico), a resposta eletroquímica é tipicamente reversível. Entretanto, quando a terminação superficial também contém grupos funcionais contendo oxigênio (obtidos por meio de tratamento anódico), a resposta passa a ser irreversível. Para entender melhor este comportamento, foram investigadas as propriedades elétricas desses sistemas usando a espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme apresentado a seguir.

A Figura 25 apresenta os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido, no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Essa figura mostra espectros de impedância experimentais comparados aos resultantes de ajuste da resposta de um circuito elétrico (circuito equivalente) usando um programa de computador desenvolvido por Boukamp (1986).

Através da análise desta figura, observa-se uma resistência em altas frequências associada à resistência da solução (R_1). Observa-se também a contribuição de um elemento capacitivo e, em frequências intermediárias, de uma outra resistência que provavelmente está associada à resistência de transferência de carga (R_2), sendo que em regiões de frequências intermediárias a baixas observa-se um elemento difusional. Resultados semelhantes a esses foram relatados anteriormente por Ferro e De Battisti (2002A) e por Becker e Jüttner (2003A, B e C). Estes últimos autores atribuíram a ocorrência de R_2 possivelmente a um bloqueio parcial da superfície do DDB.

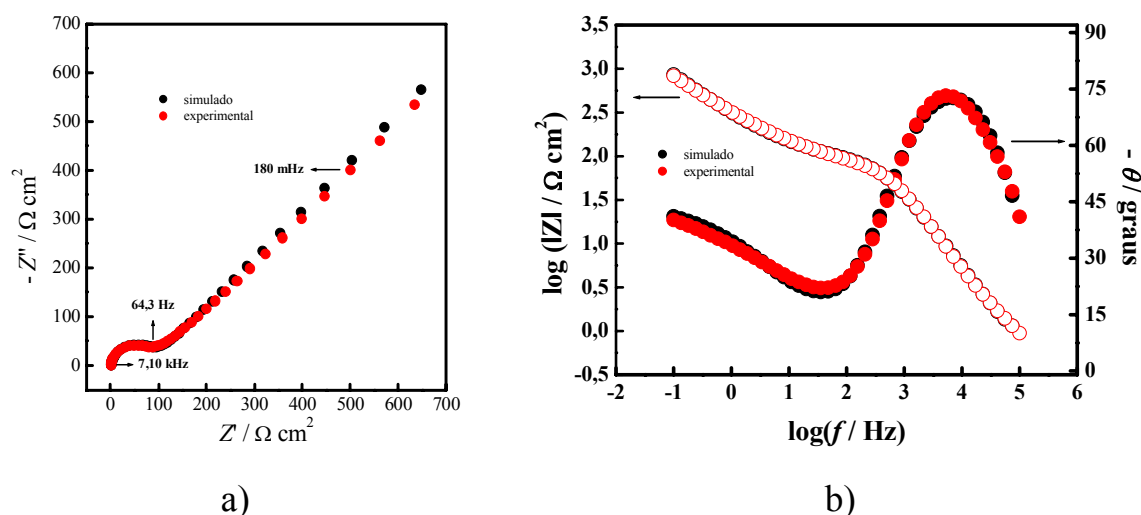


Figura 25 – Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

A Figura 26 apresenta os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após ser pré-tratado catodicamente usando densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e densidades de carga de -4 , -30 e -240 C cm^{-2} ; esses espectros foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Uma comparação entre os espectros obtidos usando o eletrodo de DDB como recebido e após ser pré-tratado catodicamente mostra uma diferença importante: a contribuição associada a uma resistência (R_2) na região de frequências intermediárias, presente para o eletrodo como recebido, deixa de existir após o pré-tratamento catódico da sua superfície. Este é um resultado importante, pois do ponto de vista ciclovoltagemétrico não ocorriam diferenças significativas entre o comportamento do eletrodo como recebido e após ser tratado catodicamente (vide, por exemplo, os valores de ΔE_p na Tabela 6). Como já mencionado,

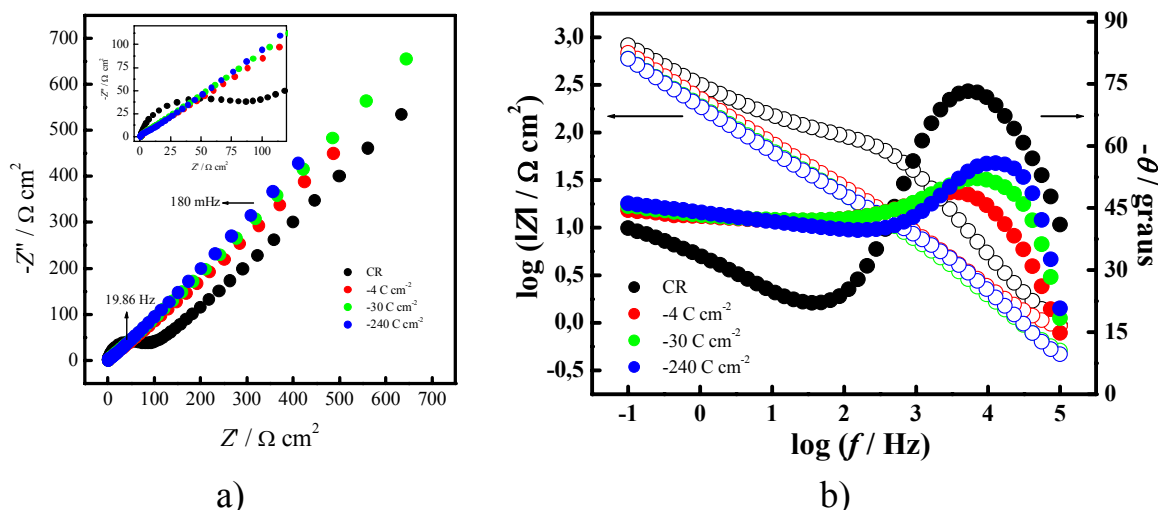


Figura 26 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -4, -30 \text{ e } -240 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

segundo Becker e Jüttner (2003B) esta resistência estaria possivelmente associada a um bloqueio parcial da superfície do eletrodo; aceitando-se esta hipótese, tem-se como consequência que o pré-tratamento catódico remove este bloqueio parcial.

Na Figura 27 são mostrados os espectros de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e de Bode (b), experimental e resultante de ajuste feito através de circuito elétrico (circuito equivalente), obtidos usando um eletrodo de DDB após o pré-tratamento catódico até uma densidade de carga de -1 C cm^{-2} . O tratamento dos dados de impedância usando o programa computacional desenvolvido por Boukamp (1986) mostrou que a resposta experimental desse sistema pode ser ajustada a de um circuito elétrico equivalente, constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2, Q ou C , e W – resistência, elemento de fase

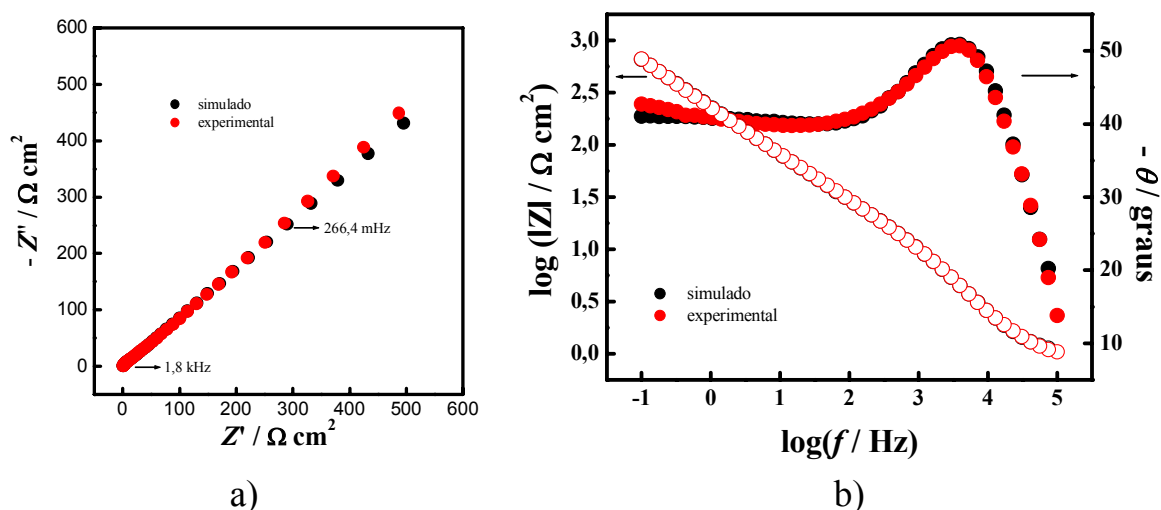


Figura 27 - Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -1 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

constante ou capacitor, e elemento difusional, respectivamente), conforme ilustrado na Figura 28.

A resposta do circuito equivalente mostrado na Figura 28 também foi ajustada aos outros espectros de impedância eletroquímica mostrados na Figura 26. Através destes ajustes foi possível estimar os valores dos parâmetros elétricos do sistema, ou seja: resistência da solução, resistência de transferência de carga, capacitância da dupla camada elétrica e elemento difusional. Portanto, na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos para os elementos do circuito equivalente mostrado na Figura 28. Pode-se observar que os valores da resistência de transferência de carga (R_2) diminuem com o aumento da carga aplicada durante o pré-tratamento catódico da superfície do eletrodo de DDB; por outro lado, para densidades de carga aplicadas durante este pré-tratamento superiores a -30 C cm^{-2} , o elemento de fase constante (Q) passa a comportar-se

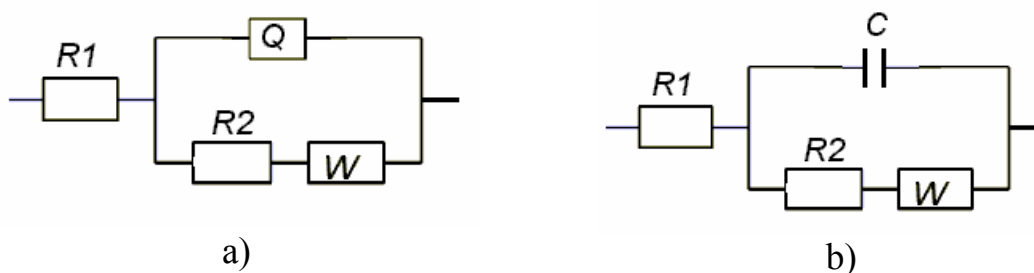


Figura 28 - Circuitos equivalentes usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após os pré-tratamentos catódicos usando densidade de corrente de $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e densidades de carga de: **a)** -1, -2, -4, -9 e -18 C cm^{-2} e **b)** $q = -30, -60, -120, -240$ e -480 C cm^{-2} . R_1 – resistência do eletrólito; R_2 – resistência de transferência de carga; Q – elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica ou C – capacitor puro; W – elemento difusional.

como um capacitor puro (C) – Figura 28b, visto que o coeficiente do elemento de fase constante, n , passa a ser igual a 1.

Na Figura 29 são apresentados os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após ser pré-tratado anodicamente usando densidades de carga de 4, 30 e 240 C cm^{-2} .

Na resposta do eletrodo como recebido (Figura 25) em frequências intermediárias, observou-se a ocorrência de uma resistência associada a uma resposta capacitiva, cuja contribuição diminuiu com os pré-tratamentos catódicos superficiais (Figura 26); entretanto, após os pré-tratamentos anódicos do eletrodo de DDB (Figura 29), essa torna-se ainda mais evidente, isto é, sua contribuição aumenta significativamente. Como já mencionado, a ocorrência dessa contribuição resistiva já fora relatada anteriormente por outros autores (Ferro e De Battisti, 2002A; Becker e Jüttner, 2003A, B e C), sendo que Becker e Jüttner (2003A, B e C) postularam que essa resistência decorre possivelmente de um bloqueio parcial da superfície do eletrodo. Aceitando-se esta hipótese, os

Tabela 7 - Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente pelo ajuste das respostas dos circuitos mostrados na Figura 28 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente ($-1,0 \text{ A cm}^{-2}$) em diferentes densidades de carga. O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

$q_{\text{pt}}/\text{C cm}^{-2}$	$R_1/\Omega \text{ cm}^2$	$R_2/\Omega \text{ cm}^2$	$Q/\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$	n	$W/\text{mF cm}^{-2}$	χ^2
CR	1,02	131,7	$5,1 \times 10^{-6}$	0,91	1,0	$7,43 \times 10^{-4}$
-1	1,32	43,9	$8,6 \times 10^{-5}$	0,74	1,1	$2,23 \times 10^{-3}$
-2	1,12	33,5	$9,0 \times 10^{-6}$	0,74	1,1	$1,81 \times 10^{-3}$
-4	1,16	31,9	$9,2 \times 10^{-5}$	0,74	1,1	$1,64 \times 10^{-3}$
-9	0,89	22,7	$7,1 \times 10^{-5}$	0,77	1,2	$1,83 \times 10^{-3}$
-18	1,01	19,9	$6,4 \times 10^{-5}$	0,78	1,2	$1,78 \times 10^{-3}$
-30	0,77	4,6	$4,9 \times 10^{-6}$	1,00	1,3	$3,08 \times 10^{-3}$
-60	0,96	3,0	$4,3 \times 10^{-6}$	1,00	1,4	$1,09 \times 10^{-3}$
-120	1,06	3,2	$4,2 \times 10^{-6}$	1,00	1,3	$9,67 \times 10^{-4}$
-240	0,69	6,8	$4,4 \times 10^{-6}$	1,00	1,4	$2,28 \times 10^{-3}$
-480	0,69	6,8	$4,4 \times 10^{-6}$	1,00	1,4	$2,28 \times 10^{-3}$

dados aqui apresentados mostram que esse bloqueio parcial aumenta com o pré-tratamento anódico superficial proporcionalmente à carga nele utilizada; em outras palavras, à medida que se aumenta a presença de grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície do eletrodo de DDB aumenta o bloqueio parcial desta superfície para a ocorrência das reações do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, como se a superfície do eletrodo fosse se passivando. Indiretamente, o aumento dessa resistência de transferência de carga já fora observado pelos voltamogramas cíclicos (Figura 22), nos quais se vê claramente um comportamento irreversível

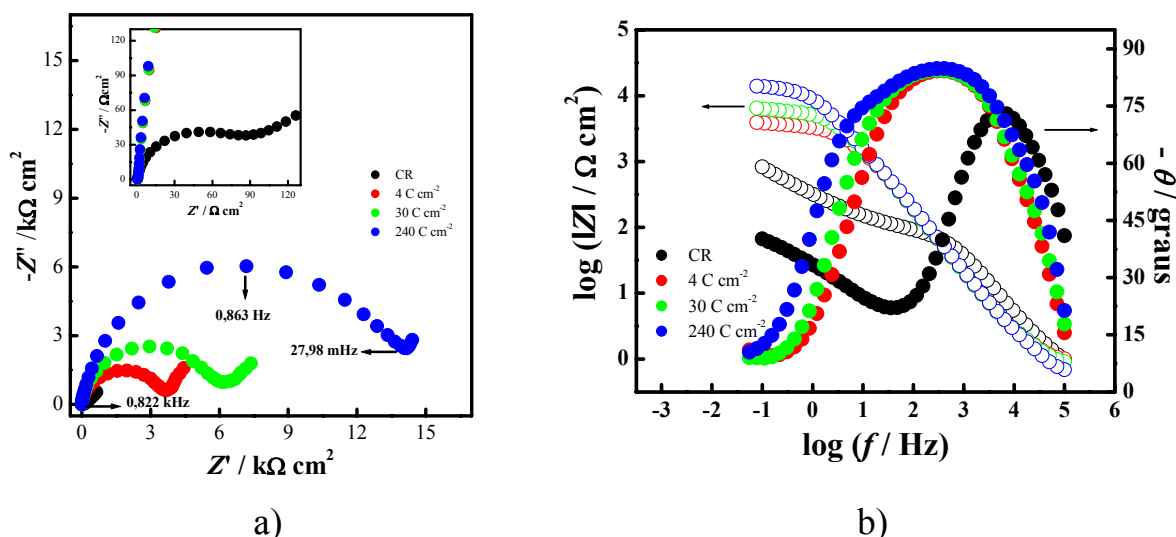


Figura 29 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) como recebido e após pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 4, 30 \text{ e } 240 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ com o aumento da carga aplicada no pré-tratamento anódico. Cabe aqui destacar que nesta tese (seção 3.6.1) será proposta uma explicação para a ocorrência do bloqueio parcial da superfície de eletrodos contendo grupos funcionais carbono-oxigênio.

Na Figura 30 são mostrados os espectros de impedância eletroquímica no plano complexo (a) e de Bode (b), experimental e resultante de ajuste da resposta de circuito elétrico (circuito equivalente), obtidos usando o eletrodo de DDB após o pré-tratamento anódico até uma densidade de carga de 1 C cm^{-2} . Aos dados experimentais foi ajustada a resposta de um circuito elétrico equivalente complexo, constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2 , Q e W – resistência de transferência de carga, elemento de fase constante relacionado à dupla camada elétrica e elemento difusional), conforme ilustrado na Figura 31.

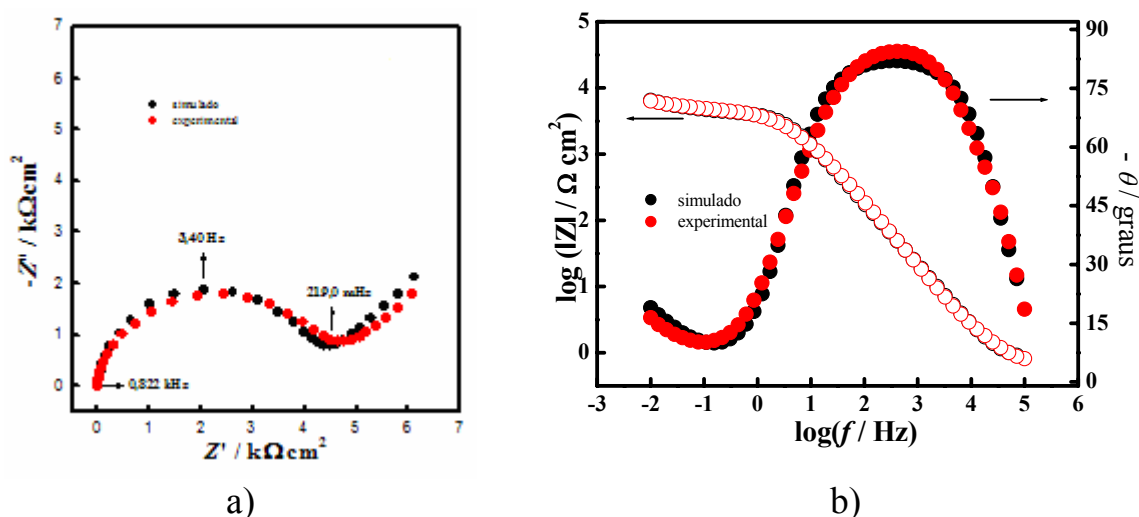


Figura 30 - Espectros de impedância eletroquímica experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no potencial de equilíbrio de $\sim 0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

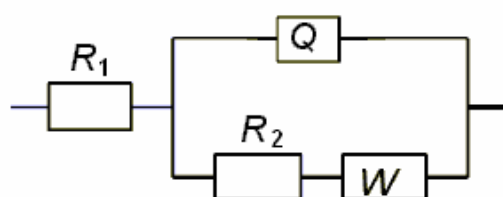


Figura 31 - Circuito equivalente usado para o ajuste de sua resposta aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ usando o eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1, 4, 30 \text{ e } 240 \text{ C cm}^{-2}$); R_1 – resistência do eletrólito, R_2 – resistência de transferência de carga, Q - elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica e W – elemento difusional.

Na Tabela 8 encontram-se os valores obtidos para os elementos do circuito equivalente mostrado na Figura 31 ao se ajustar sua resposta a todos os espectros de impedância eletroquímica mostrados na Figura 29. Pode-se observar que o valor da resistência de transferência de carga aumenta com o

aumento da carga anódica aplicada à superfície do eletrodo de DDB durante seu pré-tratamento.

A partir dos valores das resistências de transferência de carga obtidos pelo ajuste da resposta de circuitos equivalentes aos dados de impedância através do programa computacional desenvolvido por Boukamp (1986), para o caso do eletrodo de DDB como recebido e após os pré-tratamentos eletroquímicos em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabelas 7 e 8), as constantes de velocidade k^0 foram calculadas usando a seguinte equação (Bard e Faulkner, 2001):

$$R_2 = \frac{RT}{F^2 AC} \times \frac{1}{k^0} \quad (4)$$

Os valores das constantes de velocidade calculados usando esta equação estão apresentados na Tabela 9, para o eletrodo de DDB como recebido e após ser pré-tratado eletroquimicamente ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) usando diferentes densidades de carga (q).

Tabela 8 - Valores obtidos para os elementos de circuito equivalente pelo ajuste das respostas do circuito mostrado na Figura 31 aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para eletrodos de DDB pré-tratados anodicamente usando diferentes densidades de carga (q). O ajuste foi feito pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

$q / C \text{ cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$Q / F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n_1	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$W / mF \text{ cm}^{-2}$	χ^2
1	0,77	$1,4 \times 10^{-5}$	0,93	$4,1 \times 10^3$	1,4	$1,57 \times 10^{-3}$
5	0,99	$1,3 \times 10^{-5}$	0,93	$3,3 \times 10^3$	1,9	$1,22 \times 10^{-3}$
30	0,90	$1,3 \times 10^{-5}$	0,93	$5,6 \times 10^3$	1,5	$1,11 \times 10^{-3}$
240	0,63	$1,4 \times 10^{-5}$	0,93	$1,3 \times 10^4$	1,0	$1,22 \times 10^{-3}$

Tabela 9 - Valores de constantes de velocidade calculadas usando a Equação 4 e os valores de resistência de transferência de carga obtidos pelo ajuste da resposta de circuitos equivalentes aos dados experimentais pelo método não-linear dos mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

$q / C \text{ cm}^{-2}$	$k^0 / \text{cm s}^{-1}$
1	$6,6 \times 10^{-5}$
5	$8,2 \times 10^{-5}$
30	$4,8 \times 10^{-5}$
240	$2,1 \times 10^{-5}$
CR	$2,0 \times 10^{-3}$
-1	$6,1 \times 10^{-3}$
-2	$8,0 \times 10^{-3}$
-4	$8,4 \times 10^{-3}$
-9	$1,2 \times 10^{-2}$
-18	$1,4 \times 10^{-2}$
-30	$5,8 \times 10^{-2}$
-60	$8,8 \times 10^{-2}$
-120	$8,3 \times 10^{-2}$
-240	$3,9 \times 10^{-2}$
-480	$3,9 \times 10^{-2}$

Observa-se que a cinética de transferência de carga para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ usando o eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente é mais lenta com valores de k^0 menores que $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, caracterizando assim processos irreversíveis. Já para o eletrodo como recebido o valor de k^0 calculado foi de $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, caracterizando um processo quase-reversível. Por outro lado, quando o eletrodo de DDB foi pré-tratado catodicamente usando diferentes densidades de carga observa-se que os valores de k^0 variam na faixa aproximada $6-90 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$; essa variação ocorre devido ao aumento da densidade de carga usada durante o pré-tratamento da superfície do eletrodo de DDB, o que leva a um aumento na cobertura de terminações de hidrogênio na superfície do eletrodo (com diminuição, portanto, da fração de cobertura da superfície por grupos funcionais carbono-oxigênio). Como já foi observado anteriormente, a partir dos resultados obtidos pela voltametria cíclica, a reação de transferência de carga torna-se mais rápida com o aumento da carga aplicada durante o pré-tratamento catódico. Em outras palavras, os dados apresentados para o par redox

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ mostram que os pré-tratamentos catódico e anódico realizados nesta tese mudam significativamente a natureza da superfície do eletrodo de DDB, o que já fora indicado pelas medidas de XPS (vide seção 3.1). Ademais, mostrou-se que as propriedades eletroquímicas e elétricas desse sistema podem ser moduladas de modo controlado por meio de pré-tratamentos eletroquímicos galvanostáticos.

3.3.3 Influência do teor de boro nas propriedades eletroquímicas e elétricas

Já foi mostrado que para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a cinética de transferência de carga é grandemente influenciada pelo estado superficial do eletrodo de DDB, o qual pode ser controlado via pré-tratamentos eletroquímicos. Entretanto, estes estudos cinéticos foram realizados usando um eletrodo de DDB com um teor de boro de 8000 ppm. Assim, visando investigar a influência do teor de boro do DDB sobre as propriedades eletroquímicas e elétricas na presença do sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, foram obtidos voltamogramas cíclicos e espectros de impedância eletroquímica utilizando eletrodos de DDB com três diferentes níveis de dopagem com boro (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm), antes e após pré-tratamentos eletroquímicos superficiais.

Na Figura 32 pode-se observar o efeito do teor de dopante na janela eletroquímica de potencial obtida usando eletrodos de DDB com 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm de boro, como recebidos, em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , para uma velocidade de varredura de potencial $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Independentemente do teor de dopagem, os eletrodos de DDB apresentam uma extensa janela eletroquímica, além de baixíssimos valores de correntes capacitivas. Sendo assim, este material de eletrodo, em todas as dopagens estudadas nesta tese, é um bom candidato para a realização de estudos eletroquímicos sem a interferência das reações de decomposição da água.

Observa-se também uma relação inversa entre a extensão da janela de potencial e o nível de dopagem: para o eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, tem-se cerca de 3,3 V de janela de potencial; para o eletrodo de DDB com 2000 ppm de boro, tem-se cerca de 3,1 V e para o eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro, cerca de 2,9 V. Para o eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro, observa-se que

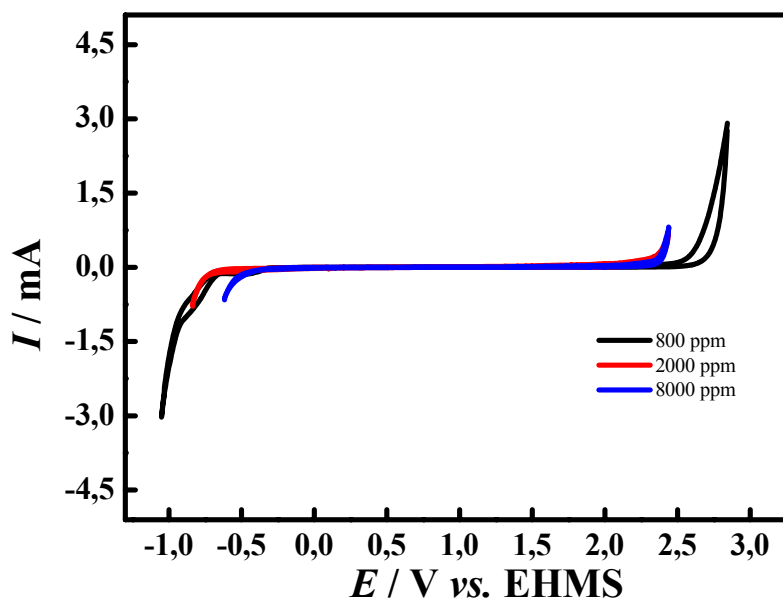


Figura 32 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB ($A = 0,65 \text{ cm}^2$) como recebidos com teores de dopagem de 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm.

tanto a RDH quanto a RDO são mais facilitadas em relação aos outros eletrodos estudados.

Visando investigar a influência dos pré-tratamentos eletroquímicos da superfície do eletrodo de DDB sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, nos diferentes níveis de dopagem de boro estudados (800, 2000 e 8000 ppm de boro), foram realizados experimentos ciclovoltagemétricos.

A Figura 33 apresenta o efeito do teor de boro sobre o comportamento ciclovoltagemétrico do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre eletrodos de DDB, após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$). Observa-se uma diminuição da corrente de pico com o aumento da dopagem; ao mesmo tempo, o

valor de ΔE_p diminui com o teor de dopante, confirmando que a condutividade do eletrodo aumenta com o seu nível de dopagem.

Observações semelhantes podem ser feitas em relação aos resultados obtidos (Figura 34) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 60 \text{ C cm}^{-2}$) dos eletrodos de DDB. Neste caso, observa-se comportamento totalmente

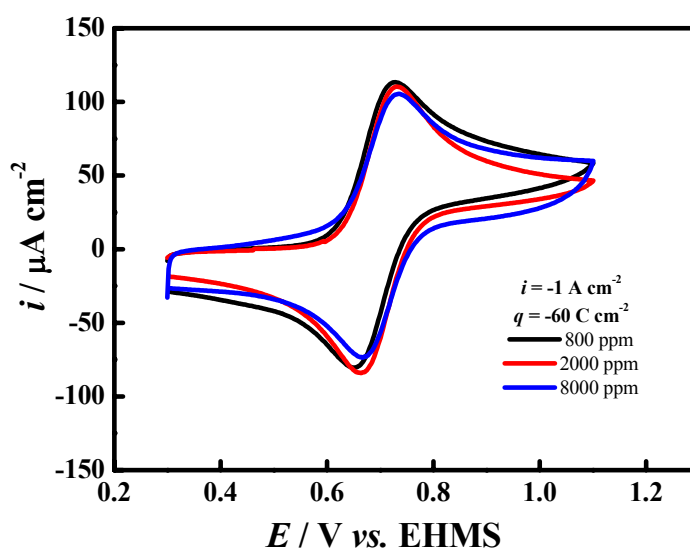


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$).

irreversível ($\Delta E_p = 1,132 \text{ V vs. EHMS}$) para o eletrodo de DDB com menor teor de dopante. Este comportamento torna-se menos irreversível ou quase-reversível com o aumento do teor de boro no DDB. Os resultados mostrados nas Figuras 33 e 34 confirmam também que o tipo de pré-tratamento superficial do eletrodo de DDB é crucial para se obter uma boa resposta eletroquímica para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Experimentos de voltametria cíclica similares aos apresentados na Figura 33 foram realizados após pré-tratamentos catódicos usando outras densidades de carga ($q = -1, -2, -4, -9, -18, -30, -60, -120, -240$ e -480 C cm^{-2}), sendo que os valores de ΔE_p obtidos usando os três eletrodos de DDB (800, 2000 e 8000 ppm)

estão representados na Tabela 10, bem como os valores para o eletrodo como recebido e após pré-tratamento anódico ($q = 5 \text{ C cm}^{-2}$).

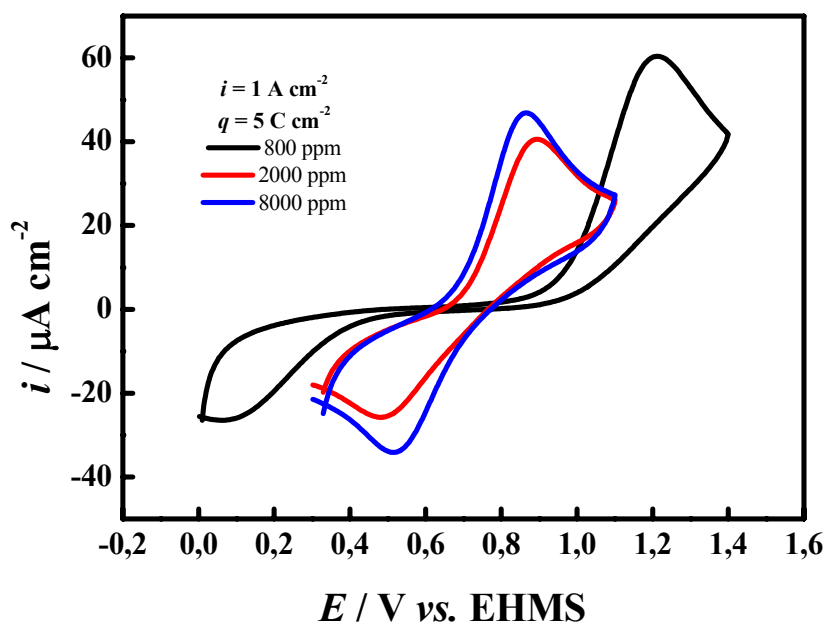


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodos de DDB (800ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$).

Ferreira *et al.* (2002) investigaram o comportamento eletroquímico de eletrodos de DDB com diferentes teores de boro para dois sistemas redox: quinona/hidroquinona e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Os resultados ciclovoltamétricos obtidos por esses autores mostraram que os eletrodos apresentavam comportamento quase-reversível, com uma dependência não-linear da corrente de pico catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. A constante de velocidade de transferência de elétrons k obtida foi maior para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ do que para o quinona/hidroquinona, apresentando um valor máximo para o teor de 5000 ppm de boro para ambos os sistemas; assim, foi concluído que o eletrodo com 5000 ppm de boro apresenta uma melhor resposta, apresentando melhor condutividade para respostas eletroquímicas, mantendo as principais vantagens

do diamante. Este comportamento foi atribuído à melhor qualidade cristalina de tal eletrodo associado também com uma menor contaminação com WC no momento do crescimento.

Os valores de ΔE_p listados na Tabela 10 mostram que o uso dos eletrodos de DDB, em todos os níveis de dopagens estudados, leva a comportamentos quase-reversíveis mesmo sem tratamento prévio; nota-se também que esses comportamentos melhoram para os eletrodos com maiores teores de boro. Já no caso do pré-tratamento anódico, mesmo usando uma baixa densidade de carga, o comportamento se torna irreversível, principalmente para o eletrodo com menor dopagem de boro. No entanto, quando se faz o pré-tratamento catódico dos eletrodos de DDB, observa-se que o comportamento torna-se cada vez mais reversível à medida que o teor de boro aumenta. Por outro lado, estes valores de ΔE_p mostram que mesmo o uso de baixas densidades de carga no pré-tratamento (tempos de pré-tratamento bastante curtos) têm um efeito significativo na resposta eletroquímica do eletrodo de DDB, principalmente nos eletrodos com maior teor de boro.

Tabela 10 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) como recebido e após pré-tratamentos anódico e catódicos.

$q / \text{C cm}^{-2}$	$\Delta E_p / \text{mV}$		
	800 ppm	2000 ppm	8000 ppm
5	458	371	240
CR	93	63	75
-1	67	67	61
-2	71	65	61
-4	69	65	61
-9	69	63	61
-18	69	63	61
-30	73	65	59
-60	71	65	63
-120	71	63	63
-240	71	62	59
-480	66	62	61

Neste sentido, Liao *et al.* (1999), usando a técnica de análise por detecção de recuo elástico (ERDA, sigla do inglês: *Elastic Recoil Detection Analysis*), mostraram que a concentração de hidrogênio superficial em eletrodos de DDB aumenta com o teor de boro na superfície (nível de dopagem). Por outro lado, Lombardi *et al.* (2004), em um estudo teórico, concluíram que é energeticamente favorável para o hidrogênio se ligar aos dopantes do diamante (boro, enxofre ou fósforo). Essas são possíveis explicações para o melhor comportamento para o eletrodo com maior nível de dopagem de boro, após o pré-tratamento catódico.

A dependência do valor de ΔE_p com o teor de boro em eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente, para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, fora relatada anteriormente por Salazar-Banda *et al.* (2006). Estes autores também mostraram que, se o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente é deixado exposto ao ar, o valor de ΔE_p aumenta com o tempo de exposição, inversamente proporcional ao teor de boro no eletrodo. Em outras palavras, ao expor o eletrodo ao ar, sua

superfície é oxidada, sendo esta oxidação maior quanto menor o teor de boro no filme de DDB. Cabe ressaltar que este comportamento é coerente com os dados relatados por Liao *et al.* (1999).

A Figura 35 apresenta os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) obtidos usando eletrodos após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$), com níveis de dopagens de 800, 2000, 8000 ppm; esses espectros foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ajustes da resposta de circuitos elétricos equivalentes a todos os espectros de impedância obtidos, através de um programa de computador desenvolvido por Boukamp (1986), mostraram que aos espectros obtidos para esses eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente podem ser ajustadas respostas de um circuito elétrico equivalente complexo, constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2 , Q ou C , e W – resistência, elemento de fase constante ou capacitor, e elemento difusional, respectivamente), conforme ilustrado na Figura 36.

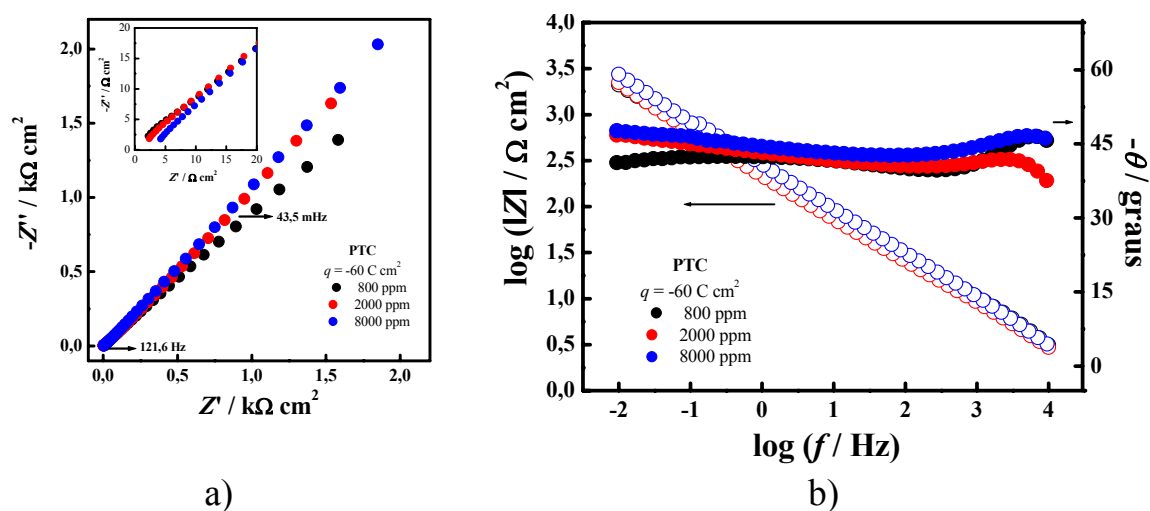


Figura 35 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB (com teores de dopagem de boro de 800, 2000 e 8000 ppm) pré-tratados catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -60 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial

equilíbrio de 0,7 V vs. EHMS e perturbação ac de 5 mV (rms). (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

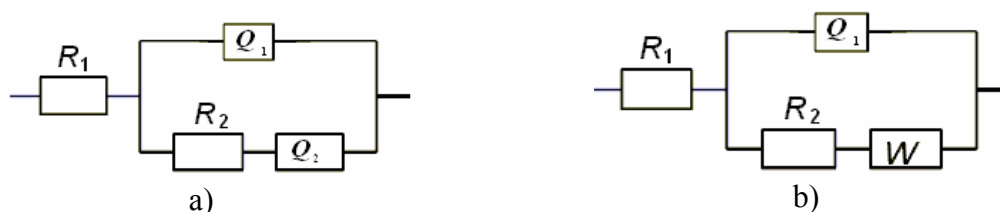


Figura 36 - Circuitos elétricos equivalentes usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ usando eletrodos de DDB nos níveis de dopagem de **a)** 800 ppm e **b)** 2000 e 8000 ppm, como recebidos e após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; q entre -1 C cm^{-2} e -480 C cm^{-2}). R_1 – resistência do eletrólito, R_2 – resistência de transferência de carga, Q_1 – elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica, Q_2 – elemento de fase constante e W – elemento difusional.

Através desses ajustes foi possível estimar os valores de alguns dos parâmetros elétricos do sistema, como por exemplo, a resistência da solução, a resistência de transferência de carga, a capacitância da dupla camada elétrica e o elemento difusional. Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados na Figura 36. Pode-se observar que os valores da resistência de transferência de carga diminuem com o aumento da densidade de carga aplicada durante o pré-tratamento da superfície do eletrodo de DDB, em todos os níveis de dopagens. Após os pré-tratamentos usando as maiores densidades de carga aplicadas, o elemento de fase constante (Q_1) passa a comportar-se como um capacitor puro (C); isto é observado para os eletrodos de DDB com maiores teores de boro (2000 e 8000 ppm). Observa-se também que, no caso do eletrodo de DDB com menor teor de boro (800 ppm), o sistema redox apresenta um comportamento distinto dos demais, com um

segundo elemento de fase constante (Q_2) ao invés do elemento difusional (W). Cabe ressaltar que os valores de χ^2 mostrados na Tabela 11 indicam que a qualidade desses ajustes é bastante boa.

A Figura 37 apresenta os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) obtidos usando os eletrodos após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), com níveis de dopagem de 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm; esses espectros de impedância foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 38 é mostrado espectro de impedância no plano complexo (a) e de Bode (b) experimental comparado com o resultante de ajuste da resposta de um circuito elétrico equivalente, obtido usando eletrodo de DDB (800 ppm). O ajuste foi realizado através de um programa de computador desenvolvido por Boukamp (1986).

Tabela 11 - Valores obtidos para os elementos dos circuitos equivalentes mostrados na Figura 36 pelo ajuste das suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica usando o método não-linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

$q /$ $C \text{ cm}^{-2}$	Teor de B (ppm)	$R_1 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 /$ $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n_1	$R_2 /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$W /$ $\text{mF cm}^{-2} \text{ s}$	$Q_2 /$ $\text{mF cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n_2	χ^2
CR	800	0,75	4,04	0,93	82,1	-	2,17	0,48	$3,57 \times 10^{-4}$
	2000	0,75	0,11	0,91	23,5	2,07	-	-	$5,71 \times 10^{-4}$
	8000	1,02	5,08	0,91	131,7	1,02	-	-	$7,43 \times 10^{-4}$
-1	800	1,41	15,9	0,88	10,3	-	2,00	0,47	$1,09 \times 10^{-4}$
	2000	0,92	16,5	0,89	18,2	-	1,64	0,48	$1,92 \times 10^{-4}$
	8000	1,32	85,8	0,74	43,9	1,12	-	-	$2,23 \times 10^{-3}$
-2	800	2,12	5,37	0,99	5,10	-	1,75	0,47	$5,90 \times 10^{-5}$
	2000	1,72	44,2	0,84	12,5	1,75	-	-	$1,03 \times 10^{-3}$
	8000	1,12	9,04	0,74	33,4	1,08	-	-	$1,81 \times 10^{-3}$
-4	800	1,63	20,5	0,87	5,39	-	1,83	0,47	$4,08 \times 10^{-5}$
	2000	1,65	54,2	0,81	13,1	1,73	-	-	$5,83 \times 10^{-4}$
	8000	1,16	92,3	0,74	31,9	1,07	-	-	$1,64 \times 10^{-3}$
-9	800	1,13	8,78	0,95	6,55	-	1,76	0,47	$2,90 \times 10^{-5}$
	2000	1,86	18,6	0,92	8,26	1,63	-	-	$6,14 \times 10^{-4}$
	8000	0,89	71,0	0,77	22,7	1,21	-	-	$1,83 \times 10^{-3}$
-18	800	1,13	11,7	0,92	5,30	-	1,82	0,47	$3,56 \times 10^{-5}$
	2000	1,95	32,4	0,87	9,21	1,82	-	-	$5,76 \times 10^{-4}$
	8000	1,01	63,6	0,78	19,8	1,22	-	-	$1,78 \times 10^{-3}$
-30	800	0,73	12,3	0,92	5,27	-	1,77	0,47	$2,50 \times 10^{-5}$
	2000	2,07	8,31	1,00	4,70	1,74	-	-	$5,76 \times 10^{-4}$
	8000	0,77	4,90	1,00	4,63	1,30	-	-	$3,08 \times 10^{-3}$
-60	800	1,00	22,5	0,87	6,13	-	1,77	0,47	$3,09 \times 10^{-5}$
	2000	1,94	8,66	1,00	5,03	1,84	-	-	$5,36 \times 10^{-4}$
	8000	0,96	4,34	1,00	3,03	1,35	-	-	$1,09 \times 10^{-3}$
-120	800	1,24	21,4	0,87	5,85	-	1,75	0,47	$5,25 \times 10^{-5}$
	2000	2,04	8,83	1,00	4,65	1,90	-	-	$4,23 \times 10^{-4}$
	8000	1,06	4,22	1,00	3,24	1,27	-	-	$9,67 \times 10^{-4}$
-240	800	2,27	4,98	1,00	3,82	-	1,83	0,47	$2,94 \times 10^{-5}$
	2000	1,53	7,80	1,00	7,24	1,76	-	-	$7,87 \times 10^{-4}$
	8000	0,69	4,44	1,00	6,80	1,36	-	-	$2,28 \times 10^{-3}$
-480	800	1,75	4,86	1,00	3,64	-	1,89	0,46	$7,46 \times 10^{-5}$
	2000	1,75	8,36	1,00	6,23	1,67	-	-	$1,21 \times 10^{-3}$
	8000	0,69	4,44	1,00	6,80	1,36	-	-	$2,28 \times 10^{-3}$

O ajuste da resposta de circuitos elétricos equivalentes aos espectros de impedância eletroquímica por meio do programa computacional desenvolvido por Boukamp (1986) mostrou que os espectros para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ obtidos usando os eletrodos de DDB nos diferentes níveis de dopagem podem ser simulados por ajuste da resposta de circuitos elétricos equivalentes; os

resultados para o eletrodo de DDB (800 ppm) pré-tratado anodicamente ($q = 5 \text{ C cm}^{-2}$) estão apresentados na Figura 38. Para o eletrodo de DDB com menor dopagem de boro, o circuito elétrico equivalente cuja resposta foi ajustada aos dados experimentais é constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2 , Q_1 , Q_2 e R_3 – resistência, elementos de fase constante e uma terceira resistência, respectivamente), conforme ilustrado na Figura 39. Neste caso, a necessidade de elementos de circuito adicionais (Q_2 e R_3) para se conseguir ajustar a resposta do circuito elétrico equivalente ao espectro obtido indica que, após o pré-tratamento, a superfície se tornou heterogênea, apresentando regiões eletroquimicamente muito pouco ativas, que bloqueiam a reação redox.

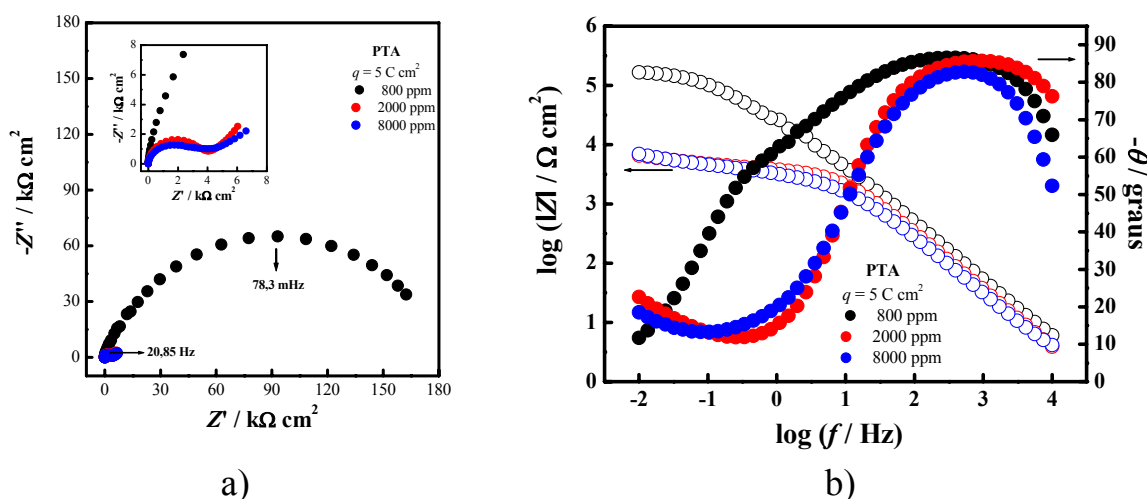


Figura 37 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando eletrodos de DDB (com teores de dopagem com boro de 800, 2000 e 8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial equilíbrio de $0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

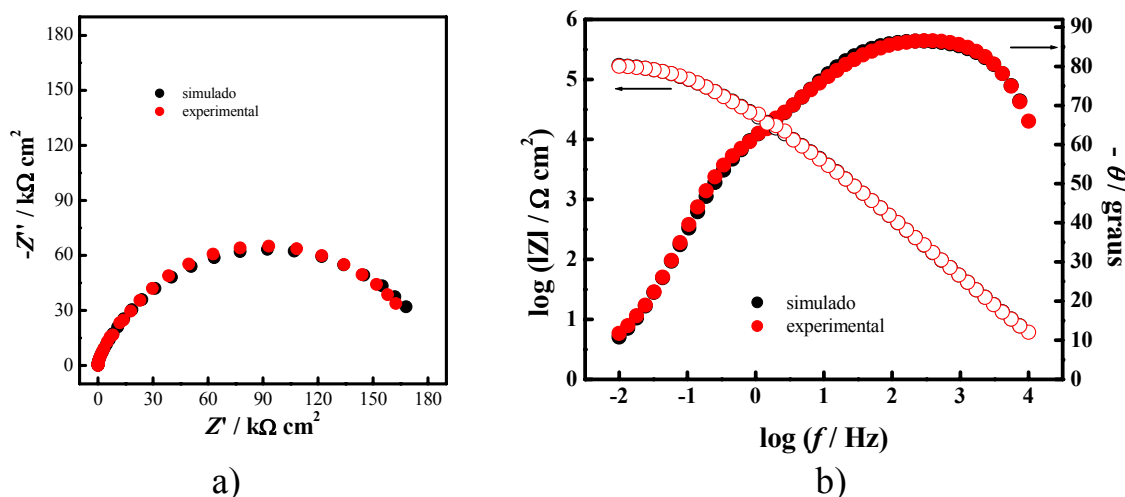


Figura 38 - Espectros de impedância experimental e ajustado, obtidos usando um eletrodo de DDB (800 ppm) pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$), em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial equilíbrio de $0,7 \text{ V vs. EHMS}$ e perturbação ac de 5 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

Já no caso dos eletrodos com maiores níveis de dopagens o circuito ajustado foi o constituído da associação em série da resistência do eletrólito (R_1) a componentes elétricos arranjados em paralelo entre si (R_2 , Q_1 e W - resistência, elemento de fase constante e elemento difusional, respectivamente).

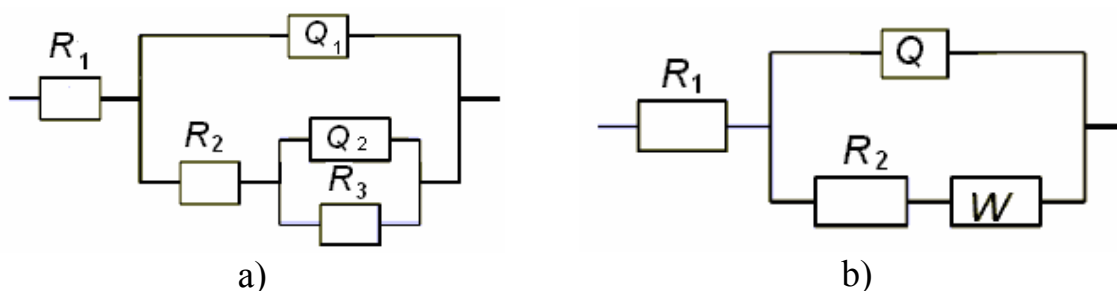


Figura 39 - Circuitos elétricos equivalente usados para ajuste de suas respostas aos espectros de impedância eletroquímica obtidos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ usando eletrodos de DDB com teores de dopagem com boro de **a)** 800 ppm e **b)** 2000 e 8000 ppm após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 5 \text{ C cm}^{-2}$); R_1 - resistência do eletrólito, R_2 - resistência de transferência de carga, Q - elemento de fase constante associado à dupla camada elétrica, W - elemento difusional e R_3 - resistência associada a um filme passivante.

Através destes ajustes foi possível estimar alguns dos parâmetros elétricos do sistema: a resistência da solução, a resistência de transferência de carga, a contribuição capacitiva associada à dupla camada elétrica, uma terceira resistência associada a um bloqueio superficial e o elemento difusional (vide Tabela 12). Pode-se observar que os valores da resistência de transferência de carga diminuem com o aumento do nível de dopagem do eletrodo de DDB.

Tabela 12 - Valores obtidos para os elementos dos circuitos elétricos equivalentes (Figura 39) pelo ajuste das suas resposta aos dados experimentais mostrados na Figura 38, usando o método não-linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

Nível de B (ppm)	$R_1/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_1/$ $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n_1	$R_2/$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$R_3/$ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$Q_2/$ $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$	n_2	$W/$ $\text{mF cm}^{-2} \text{ s}$	χ^2
800	2,22	3,80	0,97	16,7	175	7,51	0,67	-	$5,38 \times 10^{-4}$
2000	0,56	6,62	0,95	3,6	-	-	-	0,98	$7,68 \times 10^{-4}$
8000	0,99	12,9	0,93	3,3	-	-	-	1,87	$1,22 \times 10^{-3}$

A partir dos valores de resistência de transferência de carga obtidos pelo ajuste dos dados de impedância (Tabelas 11 e 12) para os eletrodos de DDB, nos diferentes níveis de dopagens estudados, como recebido e após os pré-tratamentos eletroquímicos em solução aquosa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram calculadas as constantes de velocidades k° usando a Equação 4 (página 65), vide Tabela 13. Observa-se que a cinética de transferência de carga para o sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre os eletrodos de DDB após o pré-tratamento anódico é mais lenta, com valores de k° menores que $8 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, caracterizando assim processos irreversíveis. Já para o eletrodo como recebido, o valor de k° calculado foi da ordem de $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, caracterizando um processo quase-reversível. Após os pré-tratamentos catódicos das superfícies dos eletrodos de DDB usando diferentes densidades de carga, observa-se que os valores de k° variam de $6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ a $8 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$; essa variação ocorre devido ao aumento da densidade de carga aplicada no pré-

tratamento da superfície do eletrodo de DDB durante a polarização. Como já foi observado anteriormente, a partir dos resultados obtidos por voltametria cíclica, a reação de transferência de carga torna-se mais rápida com o aumento da densidade de carga aplicada durante o pré-tratamento.

Tabela 13 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 4 (página 65) com os valores de resistência a transferência de carga obtidos pelo ajuste da resposta do circuito equivalente aos dados experimentais usando o método não linear de mínimos quadrados (Boukamp, 1986).

$q / C \text{ cm}^{-2}$	$k^{\circ} / \text{cm s}^{-1}$		
	800 ppm	2000 ppm	8000 ppm
5	$1,63 \times 10^{-5}$	$7,67 \times 10^{-5}$	$8,20 \times 10^{-5}$
CR	$3,26 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-3}$
-1	$2,58 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$6,11 \times 10^{-3}$
-2	$5,21 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-2}$	$8,03 \times 10^{-3}$
-4	$4,93 \times 10^{-2}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$8,41 \times 10^{-3}$
-9	$4,06 \times 10^{-2}$	$3,22 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$
-18	$5,02 \times 10^{-2}$	$2,89 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-2}$
-30	$5,05 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-2}$	$5,79 \times 10^{-2}$
-60	$4,33 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-2}$	$8,85 \times 10^{-2}$
-120	$4,54 \times 10^{-2}$	$5,72 \times 10^{-2}$	$8,28 \times 10^{-2}$
-240	$6,96 \times 10^{-2}$	$3,67 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-2}$
-480	$7,30 \times 10^{-2}$	$4,27 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-2}$

3.4. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$

Estudos ciclovoltagemétricos anteriores com o par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ sobre DDB mostraram que a sua resposta eletroquímica é pouco influenciada pelas terminações superficiais do DDB; de qualquer modo, Yagi *et al.* (1999) mostraram que ela é um pouco mais favorecida quando a superfície está oxigenada. Assim, visando investigar o comportamento eletroquímico do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ sobre o eletrodo de DDB (8000 ppm), inicialmente foram realizadas medidas de voltametria cíclica em solução aquosa de FeSO_4 1,0 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , após diferentes pré-tratamentos eletroquímicos.

A Figura 40 mostra os efeitos sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ das diferentes densidades de carga aplicadas durante o pré-tratamento anódico da superfície do eletrodo de DDB na densidade de corrente de 1,0 A cm^{-2} . Nota-se a partir do gráfico que o aumento da carga aplicada durante o pré-tratamento anódico teve pouca influência sobre a resposta eletroquímica e que a separação de picos, ΔE_p , se manteve praticamente constante, em torno de 310 mV (vide Tabela 14).

Com a intenção de investigar a influência de pré-tratamentos catódicos da superfície do eletrodo de DDB sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$, foram realizados experimentos ciclovoltagemétricos após pré-tratamentos catódicos na densidade de corrente de -1,0 A cm^{-2} em diferentes intervalos de tempo, com densidades de carga variando de -1 a -500 C cm^{-2} (Figura 41). Como pode-se observar nesta figura, a cinética de transferência de carga para o par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ é mais lenta se comparada com a apresentada após pré-tratamentos anódicos do eletrodo de DDB (Figura 40), sendo que com o aumento da densidade de carga aplicada durante o pré-tratamento catódico observa-se um aumento no valor de ΔE_p , que varia de 521 mV a 553 mV (Tabela 14).

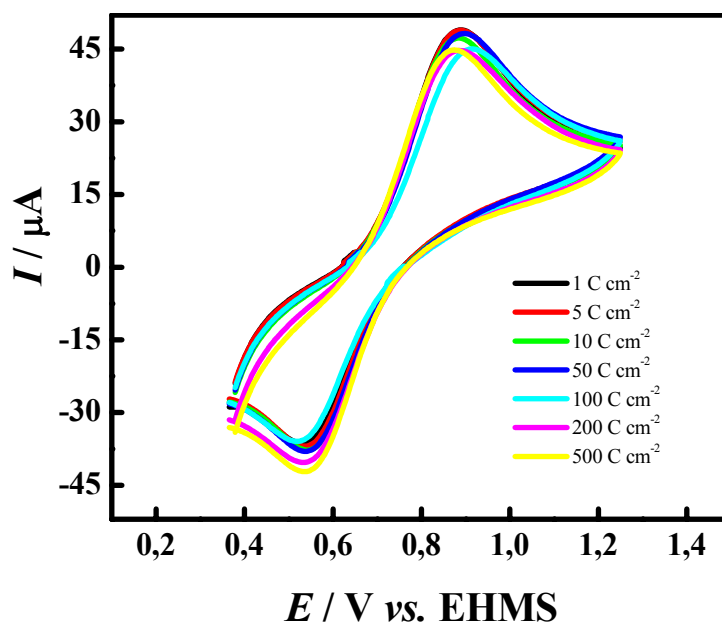


Figura 40 – Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 500 C cm^{-2} .

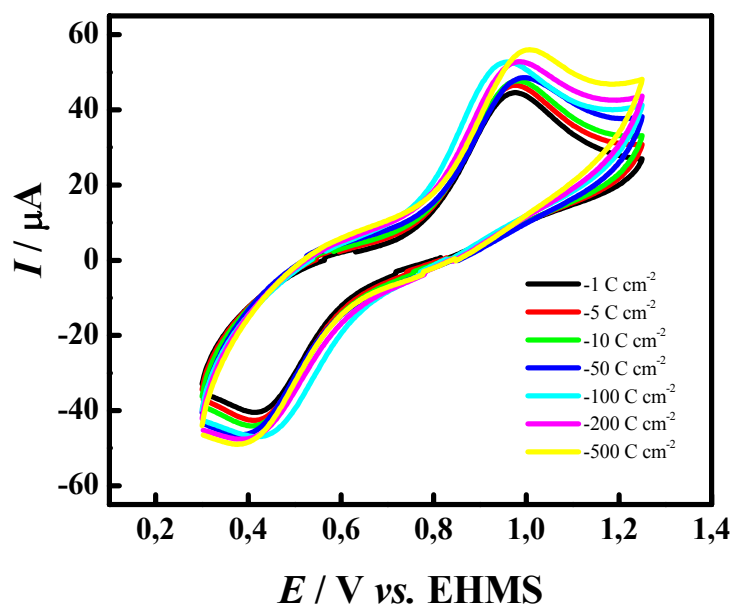


Figura 41 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre -1 C cm^{-2} e -500 C cm^{-2} .

Tabela 14 - Valores de ΔE_p para o par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ sobre eletrodo de DDB como recebido e após diferentes pré-tratamentos eletroquímicos anódicos (PTA) e catódicos (PTC).

$ q / \text{C cm}^{-2}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	
	PTA	PTC
1	323	521
5	319	521
10	307	527
50	325	553
100	293	480
200	309	525
500	305	553

A partir da análise da Tabela 14 observa-se que o pré-tratamento anódico desempenha um papel similar ao desenvolvido pelo tratamento com plasma de oxigênio, pois os resultados aqui apresentados se assemelham aos apresentados por Yagi *et al.* (1999).

Adicionalmente, o comportamento do sistema redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ foi testado em diferentes velocidades de varredura de potencial sobre o eletrodo de DDB após pré-tratamentos eletroquímicos catódico e anódico ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 100 \text{ C cm}^{-2}$). Assim, nas Figuras 42 e 43 são apresentados os voltamogramas cíclicos do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ sobre o eletrodo de DDB após os pré-tratamentos anódico e catódico, respectivamente, para diferentes velocidades de varredura de potencial (de 5 mV s^{-1} a 750 mV s^{-1}). Pode-se observar claramente nestas figuras que o sistema apresenta uma resposta irreversível e que os potenciais de pico anódico e catódico aumentam com a velocidade de varredura, caracterizando, portanto, um processo irreversível.

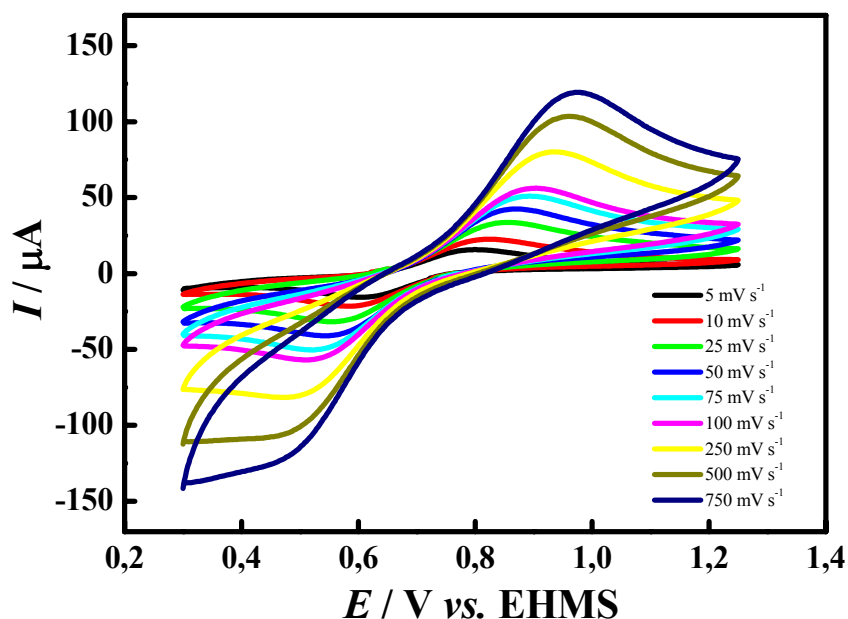


Figura 42 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de FeSO_4 1,0 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 100 \text{ C cm}^{-2}$).

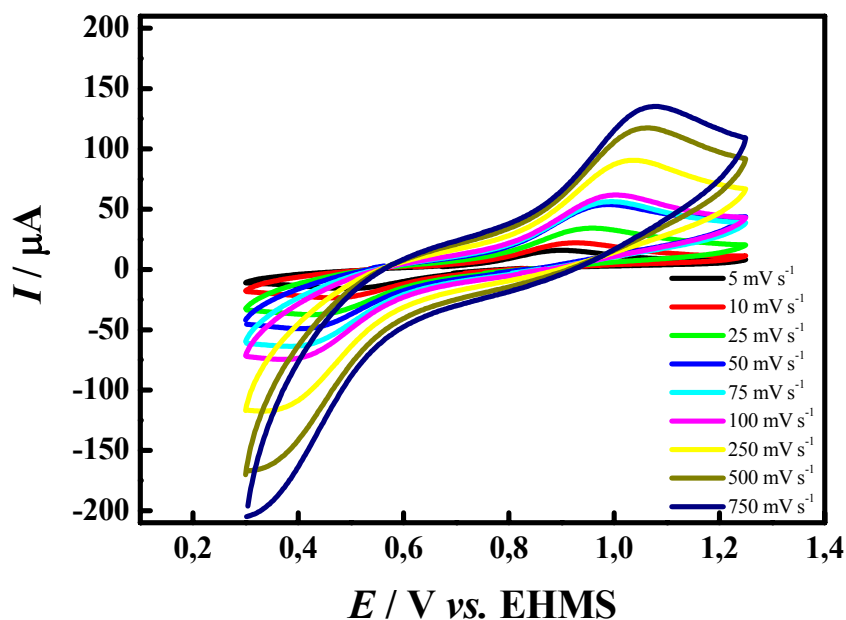


Figura 43 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de FeSO_4 1,0 mmol L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -100 \text{ C cm}^{-2}$).

Apesar de apresentar o pico de volta (redução), o sistema redox $\text{Fe}^{2+/3+}$ apresentou um comportamento irreversível sobre o eletrodo de DDB após ambos os pré-tratamentos eletroquímicos, anódico e catódico. Ambos os picos de oxidação e de redução exibiram um comportamento típico de sistema irreversível, obedecendo a Equação 2 (página 55), por meio da qual pode-se calcular o coeficiente de transferência de elétrons, α_{red} ou β_{ox} . As constantes de velocidade foram obtidas a partir da Equação 3 (página 55) utilizando um valor do coeficiente difusional da literatura ($5,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o Fe^{2+} e $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o Fe^{3+} – Jahn e Vielstich, 1962). Os valores calculados das constantes de velocidades de reação sobre o eletrodo de DDB após os pré-tratamentos eletroquímicos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 3 (página 55) para o sistema redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos eletroquímicos ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$).

$k^{\circ} / \text{cm s}^{-1}$		
$ q / \text{C cm}^{-2}$	PTA	PTC
1	$4,13 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-5}$
5	$4,30 \times 10^{-4}$	$2,37 \times 10^{-5}$
10	$4,80 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-5}$
50	$4,66 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-5}$
100	$5,27 \times 10^{-4}$	$2,68 \times 10^{-5}$
200	$4,77 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-5}$
500	$4,48 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-5}$

A partir da análise dos valores apresentados nesta tabela observa-se que as constates de velocidades de transferência de carga são baixos, evidenciando assim um processo lento de transferência de elétron. Por outro lado, como era de esperar, os valores das constantes de velocidade para o par redox $\text{Fe}^{2+/3+}$ sobre o eletrodo de DDB após o pré-tratamento catódico são cerca de uma ordem de magnitude menores que os obtidos após os pré-tratamentos anódico; além disso, esses valores não variam significativamente com a densidade de carga aplicada durante os pré-tratamentos.

Chen *et al.* (1995) estudaram a cinética de transferência de carga para vários sistemas redox sobre eletrodo de carbono vítreo modificado, tendo observado que a cinética de íons com esfera de hidratação é muito sensível à densidade superficial de óxidos, enquanto os outros sistemas redox não o são. Em particular, bloqueios químicos de grupos carbonilas na superfície do carbono vítreo diminuem a velocidade de transferência de elétrons com o $\text{Fe}^{3+/2+}$ em 2 ou 3 ordens de magnitude. Especificamente para o caso deste par redox, a velocidade de transferência de elétron foi relacionada com a densidade de C=O na superfície, que foi determinada por espectroscopia Raman de ressonância.

As Figuras 44 e 45 apresentam os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) para o eletrodo de DDB após diferentes pré-tratamentos anódicos e catódicos ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$), respectivamente; esses espectros de impedância foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

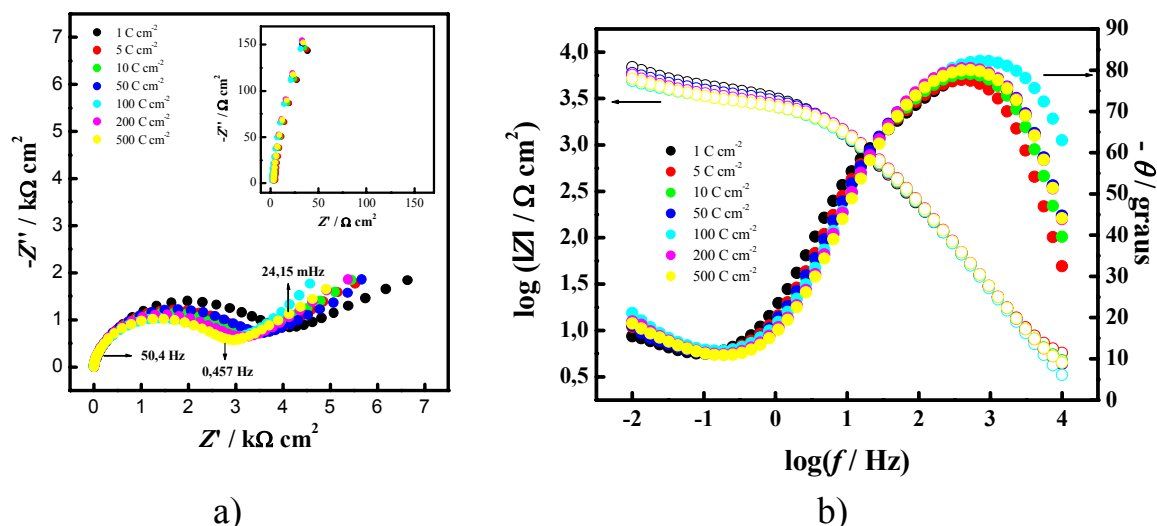


Figura 44 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) variando as densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 500 C cm^{-2} , em solução aquosa de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

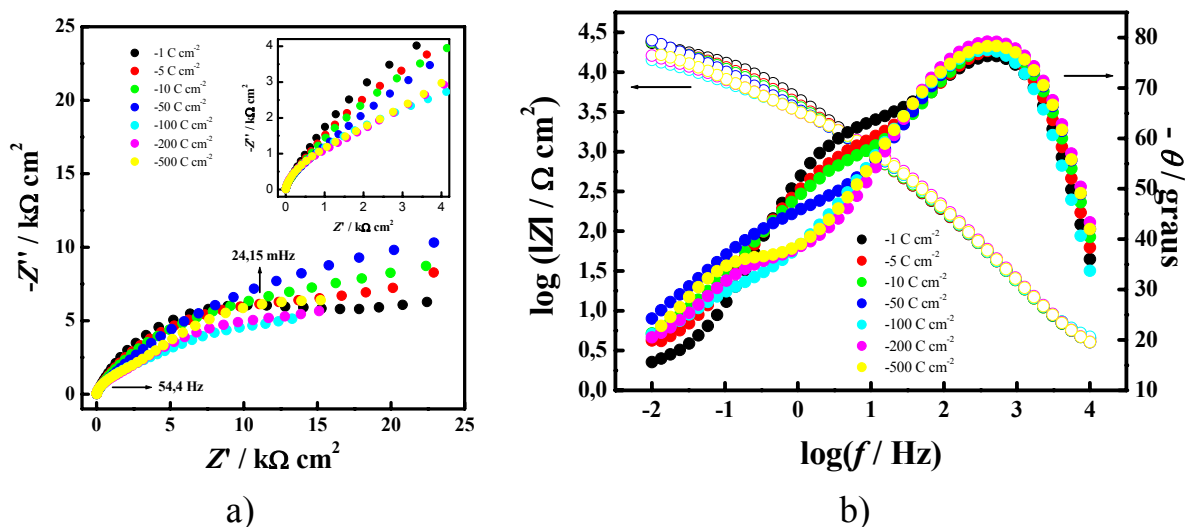


Figura 45 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) variando as densidades de carga entre -1 C cm^{-2} e -500 C cm^{-2} , em solução aquosa de FeSO_4 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

A partir desses espectros, em ambos os casos (pré-tratamentos anódicos e catódicos), na região de frequências mais altas pode-se identificar a resposta decorrente da resistência da solução associada à capacitância da dupla camada elétrica; em frequências intermediárias observa-se a resposta associada à resistência de transferência de cargas do sistema redox. No caso do eletrodo pré-tratado anodicamente (Figura 44), observa-se a existência algo incipiente da resposta de um elemento difusional. Já no caso do eletrodo pré-tratado catodicamente (Figura 45), na região de baixas frequências observa-se a existência de uma pequena resposta associada a uma terceira resistência. Uma possível explicação para esta contribuição poderia ser a repulsão eletrostática entre a espécie redox e as terminações de hidrogênio na superfície do DDB.

3.5. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$

A reação de eletrodo do sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ é do tipo esfera externa, significando que ela é sensível à estrutura eletrônica do diamante, porém insensível aos grupos funcionais ou impurezas em sua superfície. A reação redox do par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ envolve a transferência simples de um elétron, na maioria dos eletrodos incluindo diamante e carbono sp^2 . A cinética de eletrodo para o sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ é relativamente insensível a superfícies microcristalinas, superfícies de óxidos e eletrodos de carbono sp^2 com monocamadas adsorvidas. Portanto, a velocidade de reação é insensível a modificações superficiais implicando que a transferência de elétrons não depende de interação com sítios superficiais ou grupos funcionais. O fator mais importante que afeta a velocidade da reação são as propriedades eletrônicas do eletrodo, especificamente o estado de densidade eletrônica próximo ao potencial formal do sistema redox (Granger *et al.*, 2000).

As Figuras 46 e 47 mostram o efeito sobre a resposta eletroquímica do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ das diferentes densidades de carga aplicadas durante os pré-tratamentos catódico e anódico da superfície de um eletrodo de DDB (8000 ppm) na densidade de corrente de $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$.

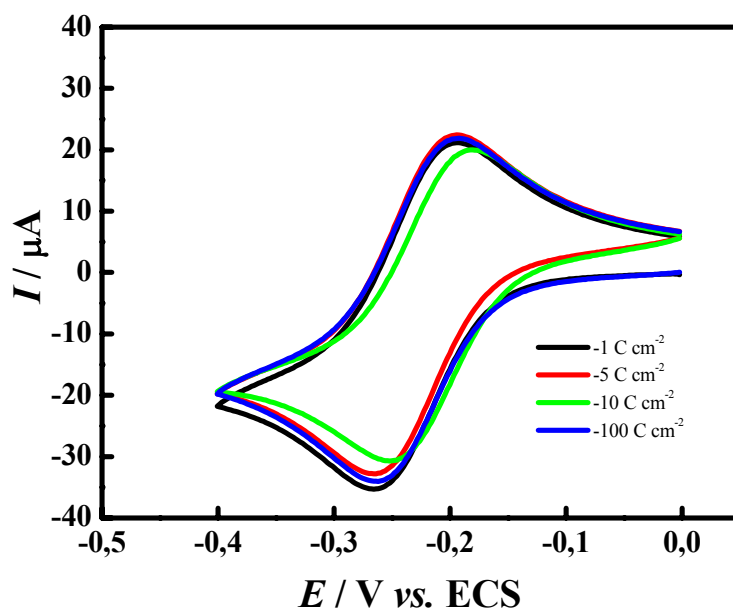


Figura 46 – Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre -1 C cm^{-2} e -100 C cm^{-2} .

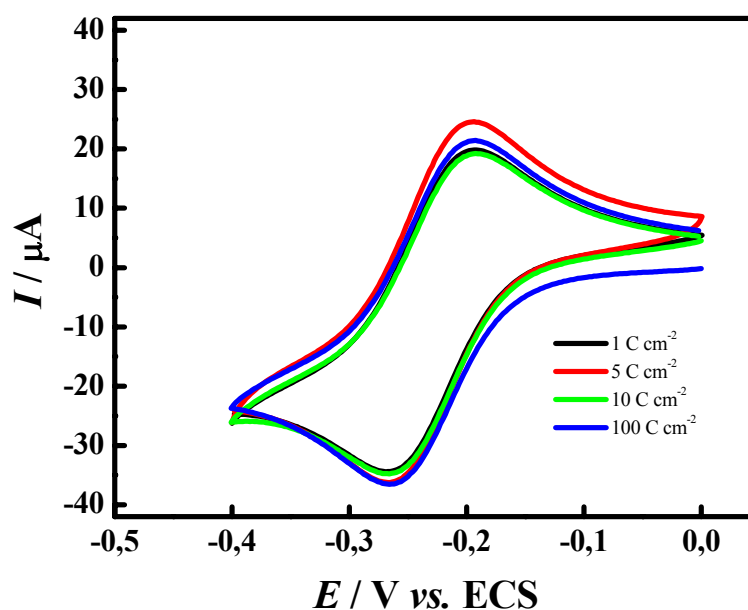


Figura 47 - Voltamogramas cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após sucessivos pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$) com densidades de carga entre 1 C cm^{-2} e 100 C cm^{-2} .

A partir dessas figuras, claramente observa-se que o comportamento eletroquímico do sistema redox independe do estado superficial do eletrodo, apresentando um comportamento reversível com ΔE_p igual a 58 mV ($\pm 2 \text{ mV}$), independentemente do pré-tratamento e da carga aplicada durante o mesmo. Comportamento similar foi relatado por outros autores (Yagi *et al.*, 1999; Granger *et al.*, 1999). Yagi *et al.* (1999) compararam as respostas eletroquímicas de diversos sistemas redox usando eletrodos de DDB policristalino terminados em oxigênio (tratados em plasma de oxigênio) e em hidrogênio (como preparado), encontrando que, em alguns casos, elas eram notavelmente diferentes. No entanto, no caso do sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ sobre eletrodo de DDB antes e após seu tratamento por plasma de oxigênio, esses autores observaram que a separação do potencial de pico anódico e catódico não mudava com o tratamento por plasma. Somente foi observado um pequeno aumento na corrente de pico após o tratamento da superfície, provavelmente

devido a um aumento da rugosidade causado pelo plasma de oxigênio. Os autores também compararam respostas de vários sistemas redox sobre eletrodo de carbono vítreo e observaram um comportamento similar ao obtido com eletrodos de DDB, tendo demonstrado que as propriedades eletroquímicas do sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ são insensíveis às terminações superficiais do eletrodo.

Granger *et al.* (1999), por sua vez, examinaram vários sistemas redox, entre eles o $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, sobre eletrodo de DDB como recebido, após sua oxidação e re-hidrogenação. Observaram que os valores de ΔE_p não são afetados pelo tipo de tratamento superficial e que as correntes de pico são comparáveis às observadas para os pares $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2+/3+}$. Os autores explicaram a resposta do sistema como sendo devida ao fato do par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ apresentar o valor do potencial de equilíbrio, E° , bem negativo em relação ao potencial de banda plana do eletrodo de DDB ($0,5 < E_{\text{BP}} < 0,9 \text{ V vs. ECS}$).

A seguir, o comportamento voltamétrico do sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ sobre o eletrodo de DDB após os pré-tratamentos eletroquímicos catódico e anódico ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $|q| = 100 \text{ C cm}^{-2}$) foi testado em diferentes velocidades de varredura de potencial, com o objetivo de calcular os parâmetros cinéticos da reação. Assim, as Figuras 48 e 49 apresentam voltametrias cíclicas usando velocidades de varredura de potencial entre 5 mV s^{-1} e 1 V s^{-1} . Nesta figura, pode-se observar claramente que o sistema apresenta uma resposta totalmente reversível, com valores de ΔE_p em torno de 58 mV e valores da razão $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ próximos a 1. Esses valores são os utilizados como critério para diagnosticar um processo como sendo reversível.

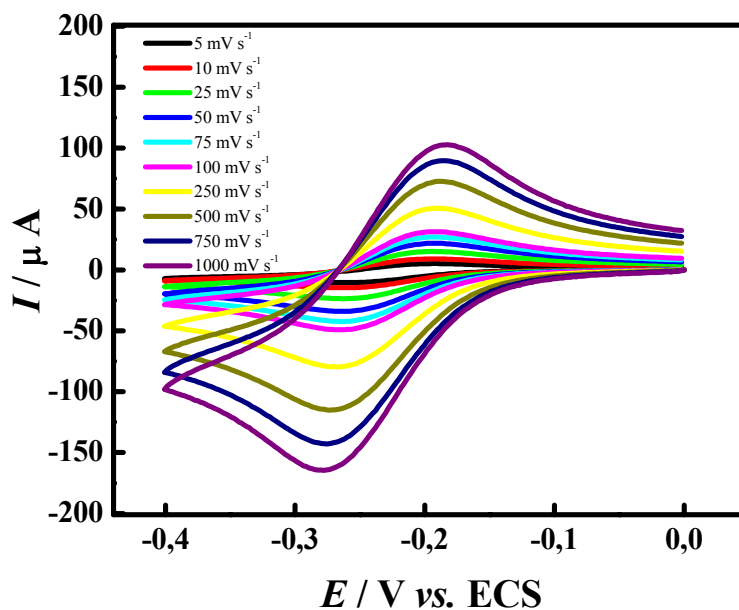


Figura 48 – Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de Ru(NH₃)₆Cl₃ 0,5 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; A = 0,65 cm²) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -100 \text{ C cm}^{-2}$).

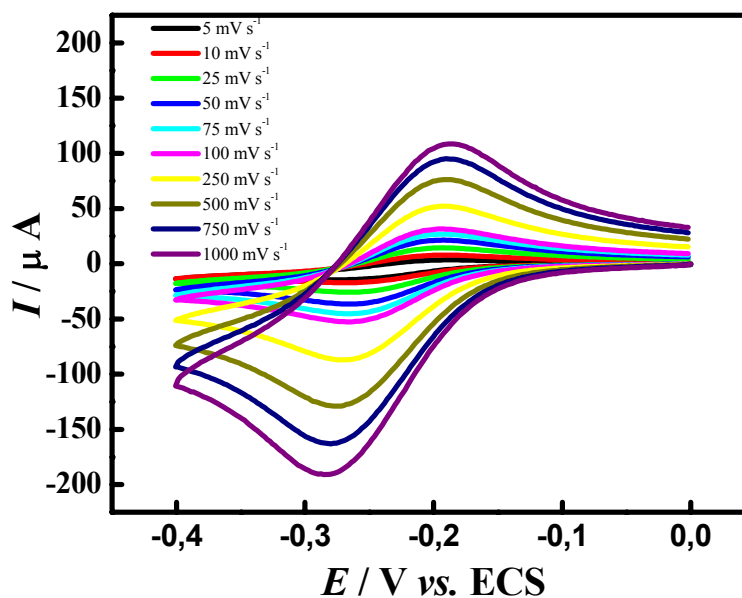


Figura 49 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de Ru(NH₃)₆Cl₃ 0,5 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; A = 0,65 cm²) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 100 \text{ C cm}^{-2}$).

Nas Figuras 50 e 51, pode-se observar que o valor de I_{pa} é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), para ambos os eletrodos pré-tratados eletroquimicamente, caracterizando assim que o processo de oxidação é controlado por difusão e não pela adsorção das espécies (o mesmo ocorre na redução). Observa-se também que I_{pa} vs. $v^{1/2}$ apresenta um comportamento linear que passa pela origem, característico de um sistema reversível. Com o valor do coeficiente angular da reta do gráfico mostrado nas Figuras 50 e 51, pode-se calcular o coeficiente de difusão para a espécie $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ usando-se a Equação 1 (página 50).

Os valores dos coeficientes de difusão para a espécie $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ experimentais e teórico (Bard e Faulkner, 2001) estão apresentados na Tabela 16, sendo que há uma concordância razoável entre eles.

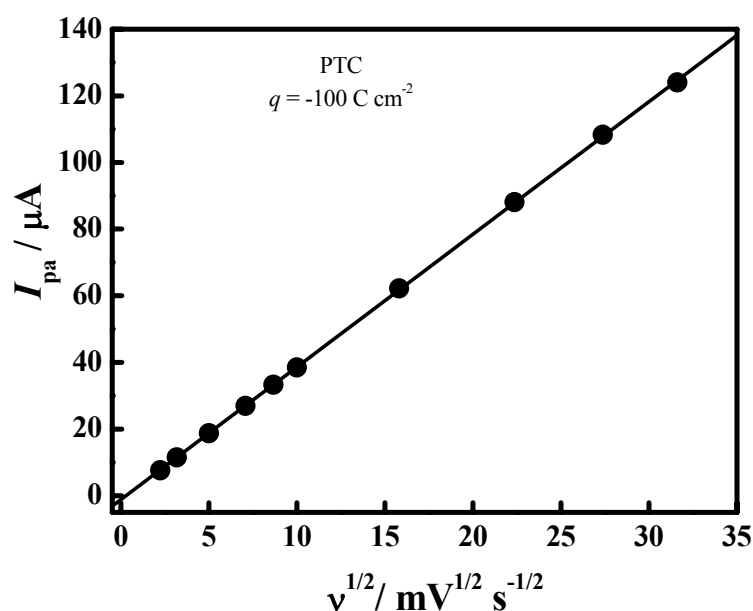


Figura 50 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) (dados da Figura 48).

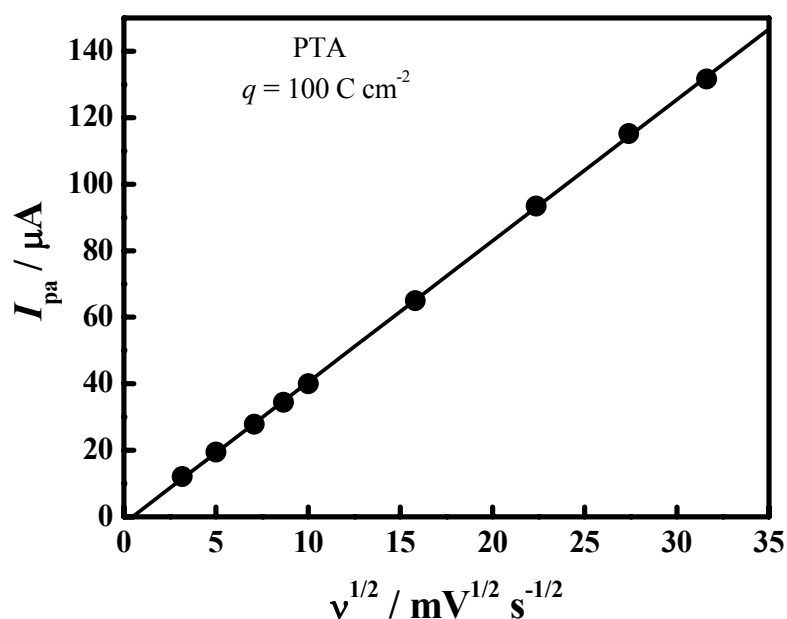


Figura 51 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (v) (dados da Figura 49).

As Figuras 52 e 53 apresentam os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) para o eletrodo de DDB (8000 ppm) após os pré-tratamentos eletroquímicos; esses espectros de impedância foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução aquosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A análise destas figuras permite concluir que o comportamento do sistema redox independe do tipo de pré-tratamento eletroquímico do eletrodo de DDB, o que é coerente com os resultados obtidos por voltametria cíclica (vide acima).

Tabela 16 - Valores de coeficientes de difusão obtidos a partir da Equação 1 (página 50) para o sistema redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ sobre eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA).

Pré-tratamento	$D_0 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
PTC	$2,07 \times 10^{-6}$
PTA	$2,35 \times 10^{-6}$
Dado da literatura ¹	$5,30 \times 10^{-6}$

¹Coefficiente difusional em tampão fosfato $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ (Bard e Faulkner, 2001).

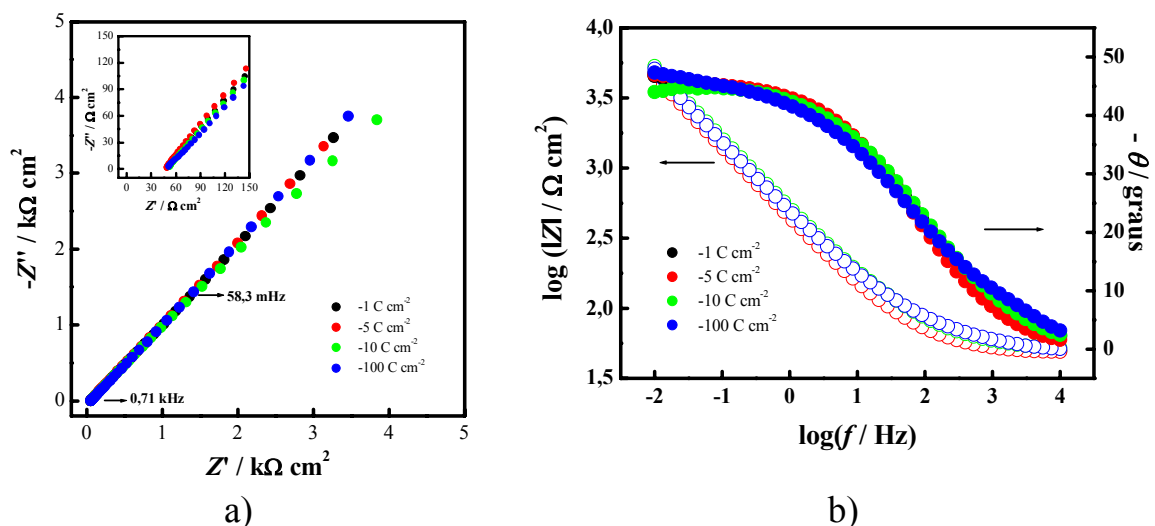


Figura 52 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódicos ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -1, -5, -10$ e -100 C cm^{-2}), em solução aquosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms). (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

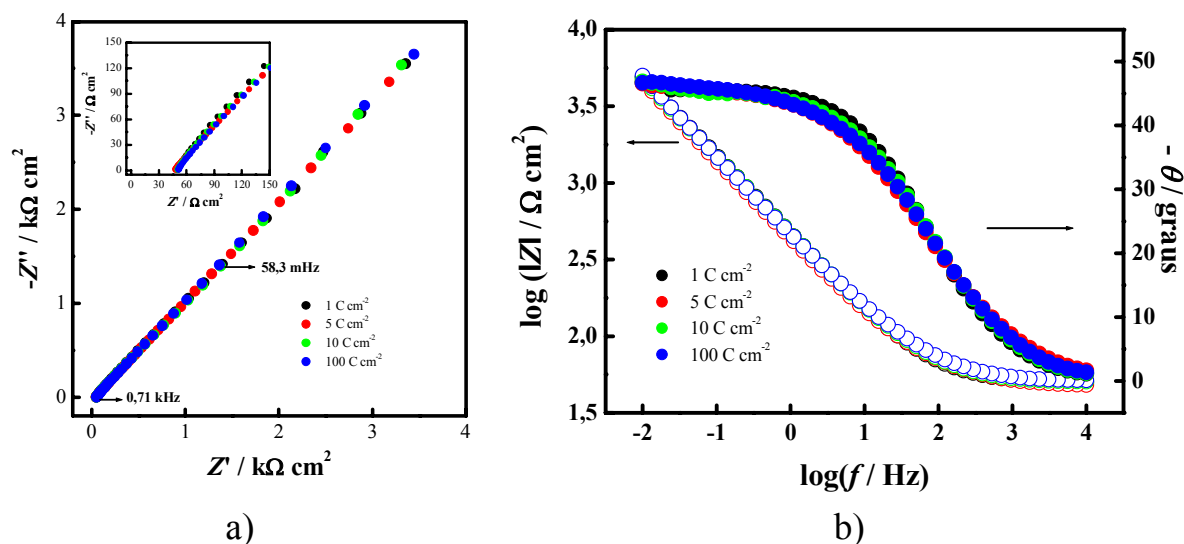


Figura 53 - Espectros de impedância eletroquímica obtidos usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos anódicos ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 1, 5, 10$ e 100 C cm^{-2}), em solução aquosa de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms). (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

Observa-se em altas frequências uma resistência, que seria uma somatória entre a resistência da solução e a resistência de transferência de carga, sendo que esta resistência resultante estaria associada a um elemento difusional.

Aqui cabe destacar que esta independência do comportamento do sistema redox em relação ao estado da superfície do DDB (terminado em hidrogênio ou em oxigênio) permite que se proponha que o par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ seja utilizado como uma espécie de sensor para averiguação da qualidade do DDB que se está utilizando como eletrodo. Para um DDB de boa qualidade, isto é, que não apresente filme de passivação entre o substrato e o filme de DDB e cuja conexão elétrica seja adequadamente feita, um espectro de impedância como os mostrados nas Figuras 52 e 53 deve ser obtido; cabe ressaltar que somente eletrodos com este tipo de perfil de impedância não interferirão na resposta ciclovoltagemétrica de pares redox com comportamento supostamente reversível (o comportamento ciclovoltagemétrico deve ser o de um sistema reversível, como apresentado anteriormente nas Figuras 46 e 47). Muito recentemente, Teófilo *et al.* (2007) relataram o comportamento eletroquímico e elétrico do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ sobre eletrodos de DDB (pré-tratados catodicamente por ciclagem de potencial) crescidos sobre tungstênio a partir de etanol. Os espectros de impedância eletroquímica relados por esses autores diferem dos aqui apresentados, mostrando uma contribuição resistiva significativa em frequências intermediárias; por outro lado, por voltametria cíclica, coerente com o acima exposto, encontraram um comportamento quase-reversível (o mesmo foi relatado para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$). Conforme proposto acima, isso indica que os eletrodos de DDB utilizados por Teófilo *et al.* (2007) devem apresentar pelo menos um dos problemas acima apontados. Portanto, esses eletrodos não são indicados para o estudo de propriedades eletroquímicas de pares redox; quiçá possam ser usados em outras aplicações, como por exemplo o tratamento de efluentes (Panizza e Cerisola, 2005).

3.6. Propriedades eletroquímicas e elétricas de eletrodos de DDB (8000 ppm) em função de seu pré-tratamento, na presença do par redox ferroceno ácido carboxílico

Os dados apresentados e discutidos na seção 3.3, referentes às investigações com o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, mostraram que a resposta eletroquímica dos eletrodos na presença deste par é extremamente sensível ao estado superficial do filme de DDB. Quando a superfície é predominantemente terminada em hidrogênio (resultante de pré-tratamento catódico), o comportamento eletroquímico, aferido via voltametria cíclica, é reversível, semelhante ao obtido usando-se um eletrodo de platina. Entretanto, à medida que grupos funcionais carbono-oxigênio são introduzidas na superfície do filme de DDB (resultado de pré-tratamento anódico), o comportamento eletroquímico deixa de ser reversível, passando a quase-reversível ou mesmo irreversível, dependendo de quão oxidada esteja a superfície do diamante. Ao se caracterizar as propriedades elétricas associadas a esses sistemas eletrodo/par redox, via espectroscopia de impedância eletroquímica, constata-se o surgimento de uma resposta resistiva em frequências intermediárias, cuja contribuição aumenta à medida que aumenta o grau de oxidação da superfície do DDB. Conforme já mencionado anteriormente, a existência desta resposta resistiva, associada a comportamento eletroquímico não reversível, foi atribuída por Becker e Jüttner (2003A, B e 2007) a possivelmente um bloqueio parcial da superfície do eletrodo. Aceitando-se esta hipótese, tem-se que esse bloqueio parcial aumenta com o pré-tratamento anódico superficial proporcionalmente à carga nele utilizada; em outras palavras, à medida que se aumenta a presença de grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície do eletrodo de DDB aumenta o bloqueio parcial desta superfície para a ocorrência das reações do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Entretanto, cabe especular qual seria a natureza deste bloqueio parcial da superfície do eletrodo de DDB.

Para tal, em primeiro lugar cabe analisar se ele é intrínseco à superfície de DDB oxidada por si só ou se resulta da interação desta com outros fatores. Se fosse intrínseco à superfície por si só, o bloqueio parcial deveria se manifestar sempre, independentemente de qual fosse o par redox cujas propriedades estivessem sendo estudadas. Como visto anteriormente, para cada um dos três pares redox investigados ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Fe}^{3+/2+}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$), as propriedades são distintas; inclusive, no caso do par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, suas propriedades independem completamente do estado da superfície do DDB, nunca manifestando-se a referida resposta resistiva em frequências intermediárias. Isso indica que o bloqueio parcial da superfície de DDB oxidada não é uma propriedade intrínseca a ela, devendo, portanto, resultar da interação desta com outros fatores.

Em continuidade, cabe lembrar que a molhabilidade da superfície do DDB varia em função dela ser ou não oxidada (vide seção 3.2). Isto é, superfícies predominantemente terminadas em hidrogênio são hidrofóbicas, enquanto que superfícies oxidadas são hidrofílicas. Tal fato leva a que se indague se a adsorção de moléculas de água (via ligação de hidrogênio) sobre a superfície do DDB oxidada (com terminações em oxigênio na forma de diferentes grupos funcionais carbono-oxigênio) não estaria relacionada ao bloqueio parcial da superfície aparentemente presente quando a reação redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ é investigada. Para poder responder a esta indagação, há necessidade de se investigar a resposta de um par redox com propriedades semelhantes às do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (sensibilidade ao estado superficial do DDB), mas que seja solúvel em água e em solvente não-aquoso. Esta espécie redox pode, em princípio, ser o ferroceno ácido carboxílico (FeAC); portanto, as propriedades do FeAC foram investigadas, tanto em meio aquoso como em meio acetonitrílico.

Inicialmente, as propriedades eletroquímicas do FeAC sobre eletrodos de DDB foi investigada em meio aquoso, obtendo-se um comportamento muito semelhante ao do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, como será apresentado mais abaixo.

Antes, porém, será apresentado o comportamento do sistema redox FeAC sobre DDB em meio não-aquoso. O comportamento voltamétrico deste sistema em acetonitrila sobre um eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$) foi registrado em diferentes velocidades de varredura de potencial (5 mV s^{-1} a 750 mV s^{-1}), com o objetivo de calcular os parâmetros cinéticos da reação (Figura 54). Nesta figura, pode-se observar claramente que, em acetonitrila, o sistema apresenta uma resposta quase-reversível sobre eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente, com valores de ΔE_p variando entre 66 mV e 121 mV.

Na Figura 55 pode-se observar que, nesse caso, o valor de I_{pa} é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), indicando que a reação é limitada por difusão linear semi-infinita do reagente para a superfície do eletrodo. Conseqüentemente, com o valor do coeficiente angular da reta do gráfico mostrado nesta figura, pode-se calcular o coeficiente de difusão do FeAC usando a Equação 1. Na Tabela 17 estão apresentados os valores dos coeficientes de difusão assim obtidos para o FeAC em acetonitrila sobre os eletrodos de DDB nos três teores de boro estudados (800, 2000 e 8000 ppm). Esses valores são próximos do valor tabelado para ferroceno (Bard e Faulkner, 2001), que também é mostrado na Tabela 17 para fins de comparação.

O comportamento voltamétrico do sistema redox FeAC em acetonitrila sobre um eletrodo de DDB (8000 ppm) pré-tratado anodicamente ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$) também foi registrado (Figura 56). Neste caso, observa-se que o comportamento do sistema varia de quase-reversível (para valores de v até 50 mV s^{-1} ; $127 \text{ mV} \leq \Delta E_p \leq 230 \text{ mV}$) a irreversível (para valores de $v \geq 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E_p > 230 \text{ mV}$). Conseqüentemente, o valor de I_{pa} deixa de ser diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) – vide Figura 57.

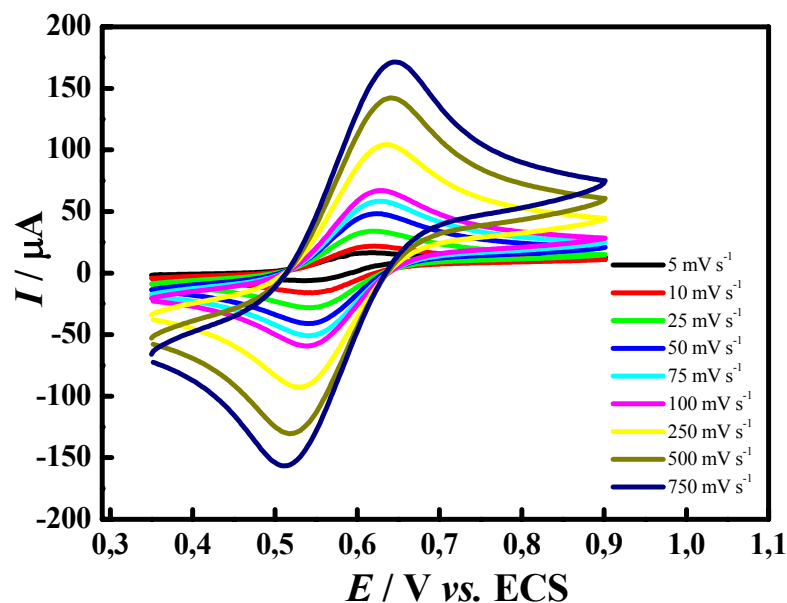


Figura 54 – Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).

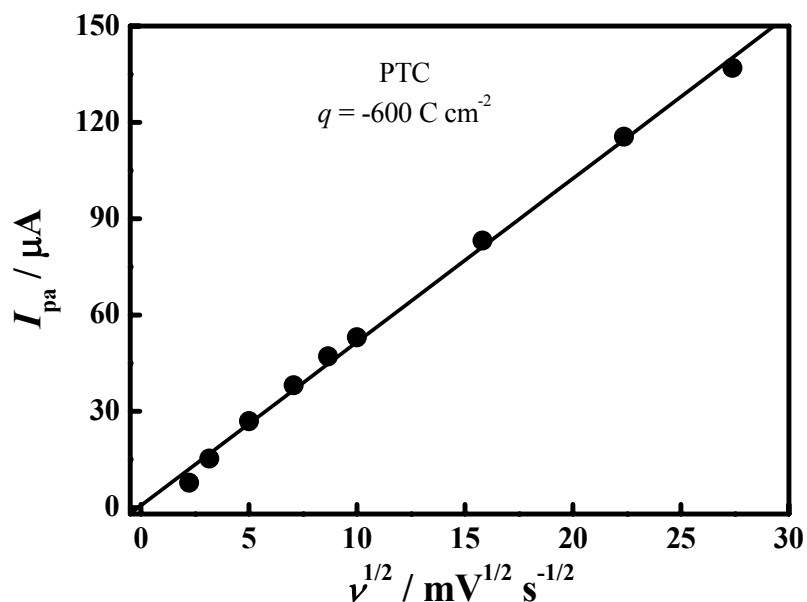


Figura 55 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$); dados dos voltamogramas da Figura 54.

Tabela 17 - Valores de coeficientes de difusão obtidos a partir da Equação 1 (página 50) pelo coeficiente angular das retas dos gráficos de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ para o sistema redox ferroceno ácido carboxílico em acetonitrila, sobre eletrodos de DDB de distintos teores de boro pré-tratados catodicamente ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$ e $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$).

DDB / ppm	$D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Dado da literatura ¹	$2,40 \times 10^{-5}$
800	$7,13 \times 10^{-5}$
2000	$6,53 \times 10^{-5}$
8000	$8,64 \times 10^{-5}$

¹Coefficiente difusional em acetonitrila / perclorato de tetra-n-butilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Bard e Faulkner, 2001).

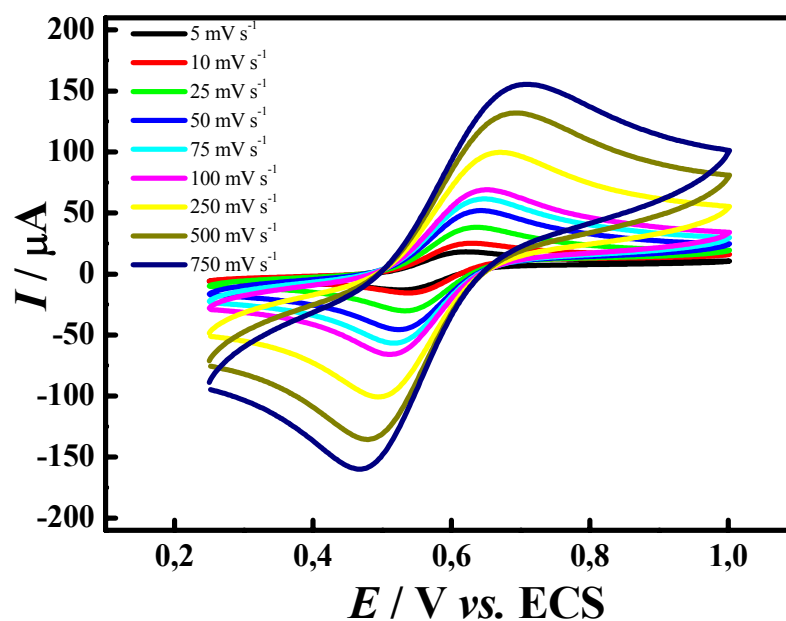


Figura 56 - Voltamogramas cíclicos (distintas velocidades de varredura) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (8000 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$).

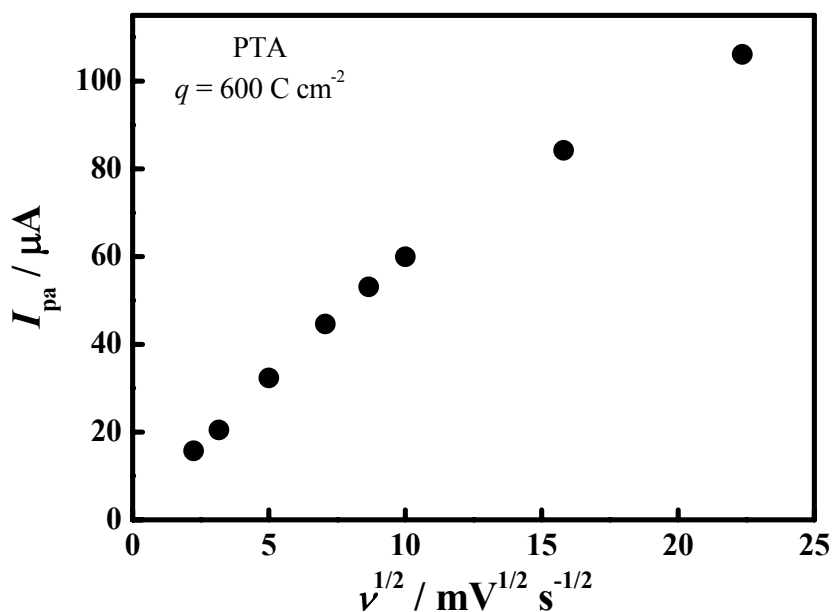


Figura 57 - Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$); dados dos voltamogramas da Figura 56.

Em acetonitrila, para velocidades de até 50 mV s^{-1} o sistema redox FeAC apresentou um comportamento quase-reversível sobre o eletrodo de DDB após os pré-tratamentos eletroquímicos anódico e catódico. Para os eletrodos de DDB com diferentes níveis crescentes de dopagem, considerando $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, os valores de ΔE_p ficaram próximos a 75 mV , no caso dos eletrodos pré-tratados catodicamente, e variaram de 218 mV a 109 mV , quando pré-tratados anodicamente. A partir desses valores de ΔE_p , usando equação desenvolvida por Nicholson, pode-se calcular a constante de velocidade aparente, k^0 (Nicholson, 1965):

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_o}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{(\pi D_o f v)^{1/2}} \quad (5)$$

onde Ψ é uma constante tabelada dependente de ΔE_p , D_O e D_R são os coeficientes difusionais (em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), α é o coeficiente de transferência, v a

velocidade de varredura de potencial (em $V s^{-1}$), $f = F/RT$ (em V^{-1}), sendo F a constante de Faraday, R a constante dos gases e T a temperatura termodinâmica. Considerando que o valor do coeficiente difusional da espécie oxidada é aproximadamente igual ao da espécie reduzida (Tabela 17), tem-se que a razão D_O/D_R é aproximadamente igual a 1 e a equação 5 pode ser simplificada:

$$\Psi = \frac{k^0}{(\pi D_O f \nu)^{1/2}} \quad (6)$$

No caso do pré-tratamento catódico, os valores de k^0 assim calculados (para $T = 298 K$) – Tabela 18 – praticamente independem do nível de dopagem dos eletrodos de DDB. Já quando os eletrodos são tratados anodicamente, além dos valores serem menores, observa-se um efeito do nível de dopagem, coerentemente com o fato da resposta voltamétrica apresentar um grau crescente de quase-reversibilidade à medida que o nível de dopagem do DDB diminui.

Haymond *et al.* (2003) estudaram o comportamento eletroquímico por voltametria cíclica do ferroceno sobre filmes finos microcristalinos de DDB em função da velocidade de varredura de potencial, do solvente e da composição do

Tabela 18 - Valores de constantes de velocidade obtidos a partir da Equação 6, para os distintos eletrodos de DDB estudados e pré-tratados catódica e anodicamente.

EDDB (ppm)	PTC $k^0 / cm s^{-1}$	PTA $k^0 / cm s^{-1}$
800	$4,17 \times 10^{-2}$	$2,08 \times 10^{-3}$
2000	$3,99 \times 10^{-2}$	$6,99 \times 10^{-3}$
8000	$4,59 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$

eletrólito. O valor da constante de velocidade aparente obtido por esses autores em acetonitrila/ $NaClO_4$ $0,1 mol L^{-1}$, $4,2 \times 10^{-2} cm s^{-1}$, é praticamente igual aos encontrados nesta tese para o sistema redox FeAC no mesmo meio (Tabela 18) sobre eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente.

Com a intenção de investigar as propriedades elétricas do sistema redox FeAC em acetonitrila sobre eletrodos de DDB após os pré-tratamentos eletroquímicos, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. As Figuras 58 e 59 apresentam os espectros de impedância eletroquímica (no plano complexo (a) e de Bode (b)) para um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamentos catódico e anódico, respectivamente; esses espectros de impedância foram obtidos no potencial de equilíbrio em solução em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

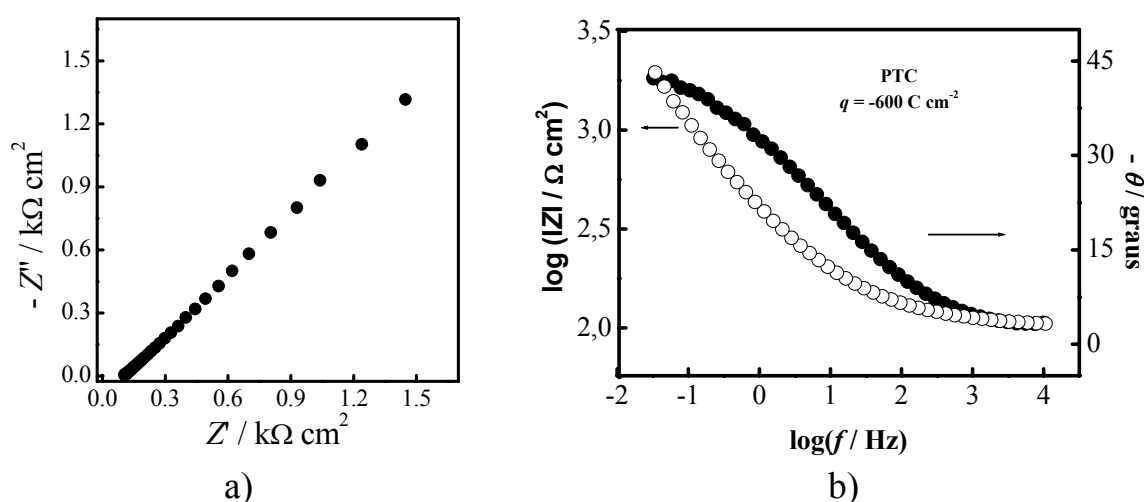


Figura 58 - Espectro de impedância eletroquímica obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento catódico ($i = -1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = -600 \text{ C cm}^{-2}$), em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

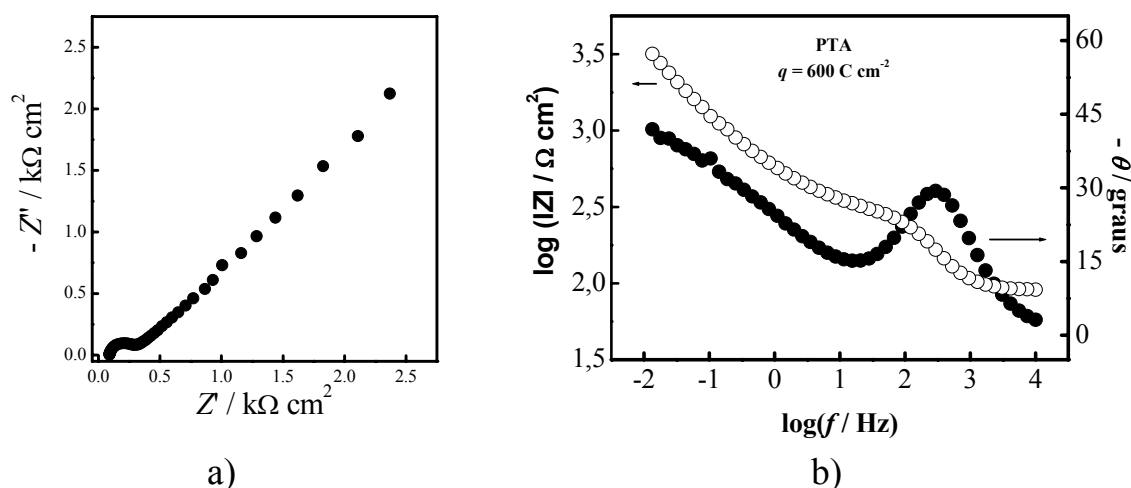


Figura 59 - Espectro de impedância eletroquímica obtido usando um eletrodo de DDB (8000 ppm) após pré-tratamento anódico ($i = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$; $q = 600 \text{ C cm}^{-2}$), em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se o potencial de equilíbrio e perturbação ac de 10 mV (rms) . (a) Diagrama do plano complexo; (b) diagrama de Bode.

O espectro obtido para o eletrodo pré-tratado catódicamente (Figura 58) é bastante similar aos obtidos para os pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ em situação similar em meio aquoso. Por outro lado, para o eletrodo pré-tratado anodicamente (Figura 59), em regiões de frequências intermediárias, observa-se uma contribuição de um elemento resistivo, analogamente ao caso do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em situação similar em meio aquoso, o que é característico de um processo cineticamente mais lento.

3.6.1. O possível papel da água na cinética de reações redox sobre eletrodos de DDB com terminações de oxigênio

A Figura 60 apresenta as respostas ciclovoltagemétricas do sistema redox ferroceno ácido carboxílico, em meio aquoso, obtidos usando um eletrodo de DDB (800 ppm) após pré-tratamentos anódico (superfície terminada em oxigênio) e catódico (superfície terminada em hidrogênio). Essas respostas são semelhantes às apresentadas pelo par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em situações similares

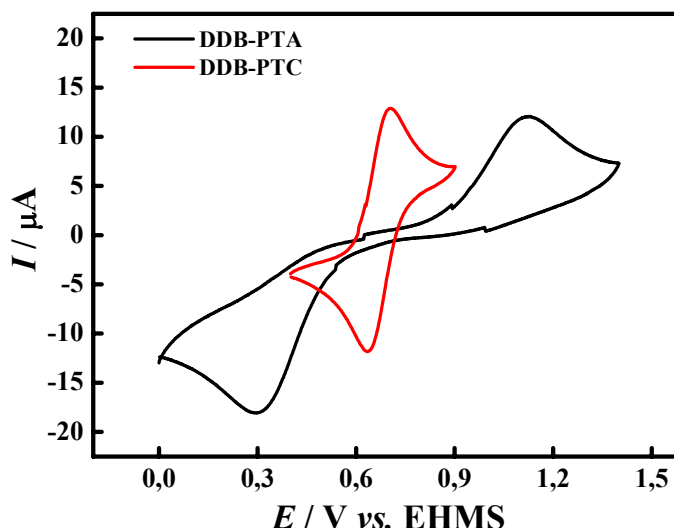


Figura 60 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução aquosa de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$.

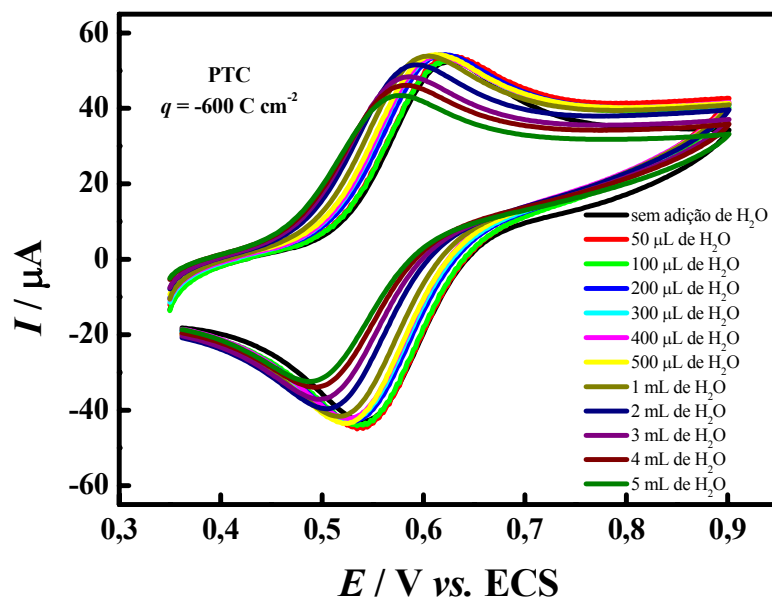
em meio aquoso. Observa-se um comportamento reversível do FeAC sobre o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente, com $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$; após o pré-tratamento anódico do eletrodo de DDB, o comportamento torna-se irreversível, com $\Delta E_p \approx 800 \text{ mV}$.

Dado que a água é solúvel em acetonitrila, é possível investigar o efeito de adições controladas de água à solução não-aquosa sobre o comportamento eletroquímico do FeAC sobre eletrodos de DDB pré-tratados eletroquimicamente ($|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$). Assim, inicialmente voltamogramas foram obtidos para solução de FeAC em meio acetonitrílico sobre DDB. Subseqüentemente, foram adicionadas quantidades controladas de água e obtidos novos voltamogramas cíclicos.

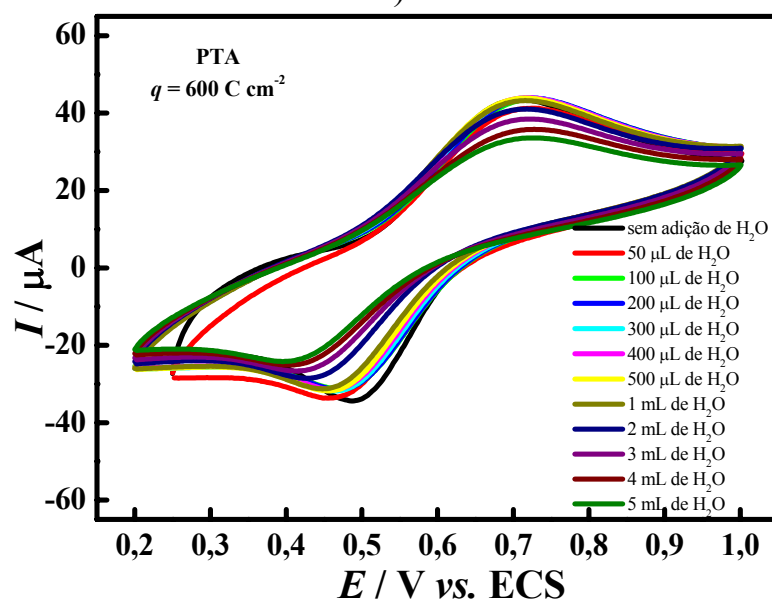
A Figura 61 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de FeAC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando o eletrodo de DDB (800 ppm) pré-tratado catódica (terminação em hidrogênio) e

anodicamente (terminação em oxigênio), antes e após adições de água. Para o caso do eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente (Figura 61a), observa-se que o comportamento permaneceu quase-reversível, independentemente da quantidade de água adicionada, com valores de ΔE_p de $74 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV}$ (Tabela 19); comportamento bastante similar ocorre no caso dos eletrodos de DDB com maior nível de dopagem – vide Tabela 19. Essa insensibilidade à presença de quantidades crescentes de água era esperada, pois não se vislumbra a possibilidade de ocorrer formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos na superfície do DDB terminada em hidrogênio. Já no caso do eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente (Figura 61b), observa-se que o comportamento ciclovoltagemétrico muda à medida que água é adicionada à solução acetonitrílica, ficando irreversível ($\Delta E_p > 230 \text{ mV}$ – vide Tabela 19). Após a adição de 5 mL de água (10% de diluição da solução acetonitrílica), ΔE_p aumenta cerca de 100 mV; no caso dos eletrodos de DDB com maior nível de dopagem, o aumento em ΔE_p é menor. Isso sugere que, quando a superfície do DDB contém grupos funcionais carbono-oxigênio, ocorre o bloqueio de sítios eletroquimicamente ativos, em função da interação da água com esses grupos funcionais, via formação de ligações de hidrogênio. Estes resultados indicam que a interação de moléculas de água com grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície do DDB, via ligações de hidrogênio, pode ser responsável pelo bloqueio parcial da superfície do eletrodo. Visando confirmar se a adsorção de moléculas de água via a formação de ligações de hidrogênio é a responsável por esse bloqueio, resolveu-se investigar qual seria o efeito que adições de glicerol à solução acetonitrílica teriam sobre o comportamento ciclovoltagemétrico do FeAC sobre DDB. O glicerol (1,2,3-propanotriol) foi escolhido porque, em função de ser um triálcool, interage via ligações de hidrogênio, sendo conhecido por sua alta hidrofiliçidade; por outro lado, com a possibilidade de formação simultânea de mais de uma ligação de hidrogênio, o tempo médio de vida das interações

aumenta, esperando-se, portanto, que tenha um efeito mais significativo que a água.



a)



b)

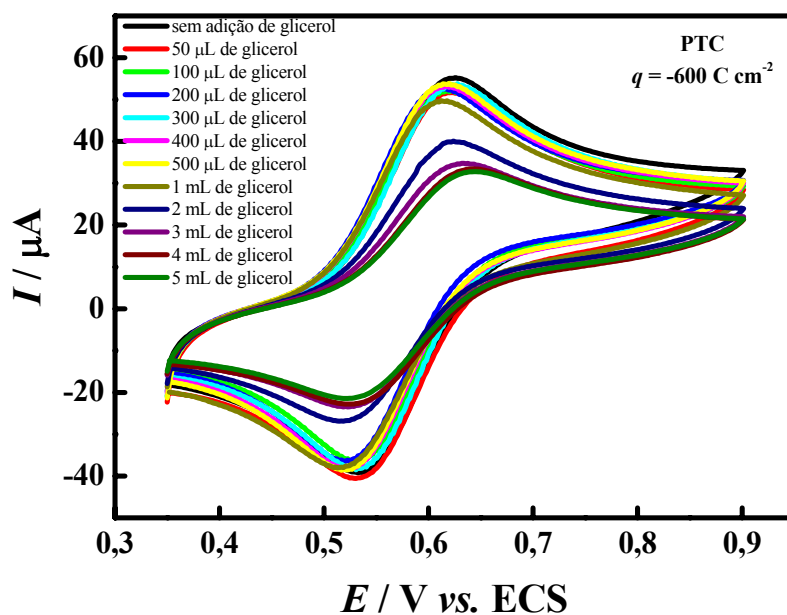
Figura 61 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após adições sucessivas de água, usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) pré-tratado catódica (PTC) ou anodicamente (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$.

Tabela 19 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos do sistema redox ferroceno ácido carboxílico obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$ –, antes e após adições sucessivas de água.

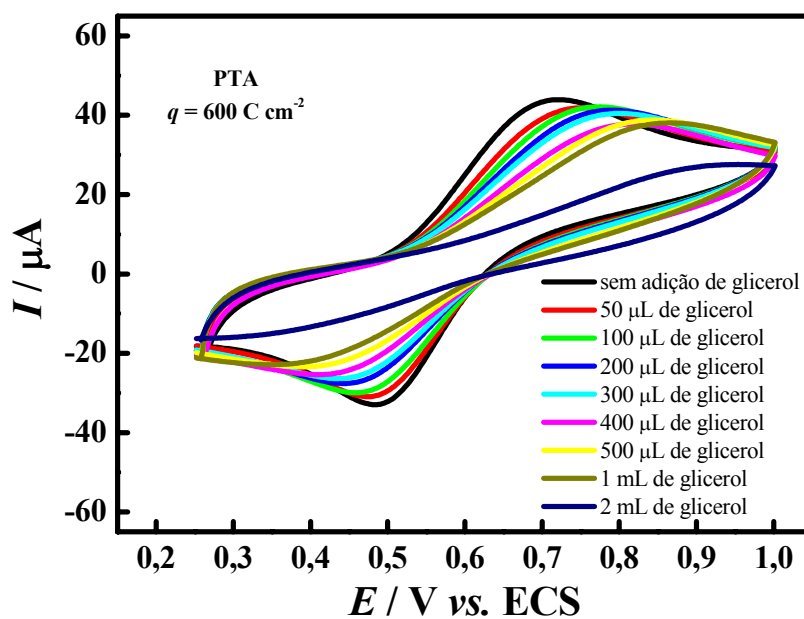
Adição / mL	Tipo de PT	$\Delta E_p / \text{mV}$		
		800 ppm	2000 ppm	8000 ppm
Sem adição	PTC	72	76	74
	PTA	247	138	138
0,05	PTC	74	78	70
	PTA	279	147	121
0,10	PTC	74	80	70
	PTA	265	146	122
0,20	PTC	81	77	74
	PTA	269	138	126
0,30	PTC	77	79	75
	PTA	270	140	124
0,40	PTC	75	81	73
	PTA	266	139	125
0,50	PTC	71	71	71
	PTA	269	139	129
1,00	PTC	75	77	73
	PTA	277	144	138
2,00	PTC	73	75	71
	PTA	301	154	148
3,00	PTC	71	77	71
	PTA	318	160	159
4,00	PTC	73	79	73
	PTA	339	160	166
5,00	PTC	73	81	73
	PTA	346	160	165

A Figura 62 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em solução de FeAC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrodo de DDB (800 ppm) pré-tratado catódica (terminação em hidrogênio) e anodicamente (terminação em oxigênio), antes e após adições de glicerol. Para o caso do eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente (Figura 62a), observa-se que o comportamento permaneceu quase-reversível; porém, após a adição de 5,0

mL de glicerol, o valor de ΔE_p aumentou em 25 mV (Tabela 20); comportamento similar, mas um pouco mais pronunciado, ocorre no caso dos eletrodos de DDB com maior nível de dopagem – vide Tabela 20. Essa leve sensibilidade à presença de quantidades crescentes de glicerol sugere que as moléculas de glicerol, interagem, fracamente, com a superfície terminada em hidrogênio do DDB pré-tratado catódicamente, interação esta que aumenta um pouco com o nível de dopagem do DDB; por outro lado, como evidenciado pelas caracterizações superficiais por XPS, eletrodos de DDB mesmo pré-tratados catodicamente contém grupos funcionais carbono-oxigênio em suas superfícies. Quando o eletrodo de DDB foi pré-tratado anodicamente (Figura 62b), observa-se que o comportamento ciclovoltagemétrico muda fortemente à medida que glicerol é adicionado à solução acetoniúrica, ficando cada vez mais irreversível ($\Delta E_p > 230$ mV – vide Tabela 20). Após a adição de somente 1,0 mL de glicerol (2% de diluição da solução acetoniúrica), ΔE_p aumenta cerca de 280 mV; como já aconteceu no caso da água, a variação em ΔE_p é menor para os eletrodos de maior nível de dopagem (para o de 2000 ppm, ΔE_p aumenta em cerca de 250 mV, após a adição de 3,0 mL de glicerol; já para o de 8000 ppm, ΔE_p aumenta em cerca de 160 mV, após a adição de 5,0 mL de glicerol). Isto sugere que, efetivamente, quando a superfície do DDB contém grupos funcionais carbono-oxigênio, ocorre o bloqueio de sítios eletroquimicamente ativos, em função da interação do glicerol com esses grupos funcionais, via formação de ligações de hidrogênio.



a)



b)

Figura 62 - Voltamogramas cíclicos ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos em solução de ferroceno ácido carboxílico $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetonitrila/ NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, antes e após adições sucessivas de glicerol, usando um eletrodo de DDB (800 ppm; $A = 0,65 \text{ cm}^2$) pré-tratado catódica (PTC) ou anodicamente (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$.

Tabela 20 - Valores de ΔE_p referentes a voltamogramas cíclicos do sistema redox ferroceno ácido carboxílico obtidos usando eletrodos de DDB (800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm) após pré-tratamentos catódico (PTC) e anódico (PTA) – $|i| = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $|q| = 600 \text{ C cm}^{-2}$ –, antes e após adições sucessivas de glicerol.

Adição / mL	Tipo de PT	$\Delta E_p / \text{mV}$		
		800 ppm	2000 ppm	8000 ppm
Sem adição	PTC	78	74	80
	PTA	237	160	114
0,05	PTC	78	76	84
	PTA	273	194	119
0,10	PTC	78	76	82
	PTA	314	215	128
0,20	PTC	81	76	86
	PTA	353	234	145
0,30	PTC	82	77	82
	PTA	363	255	178
0,40	PTC	81	80	76
	PTA	408	270	200
0,50	PTC	87	87	85
	PTA	452	299	212
1,00	PTC	83	91	117
	PTA	519	304	262
2,00	PTC	93	91	115
	PTA	-	397	256
3,00	PTC	93	96	129
	PTA	-	407	263
4,00	PTC	102	115	133
	PTA	-	-	258
5,00	PTC	103	111	137
	PTA	-	-	273

Os resultados acima apresentados indicam que efetivamente moléculas de água (ou glicerol) se adsorvem sobre a superfície de eletrodos de DDB terminada em oxigênio; isso bloqueia parcialmente o acesso à reação redox a sítios eletroquimicamente ativos, explicando porque se obtém velocidades de reação de transferência de carga muito diferentes quando um eletrodo pré-

tratado catodicamente ou um pré-tratado anodicamente é usado – compare-se as Figuras 61 e 62. Aqui cabe lembrar que Larsson (2005), usando métodos mecânico-quânticos, previu a ocorrência de marcante formação de ligações de hidrogênio entre grupos funcionais carbono-oxigênio na superfície de diamante (100) e moléculas de água.

A comparação dos valores de ΔE_p aqui apresentados para FeAC em acetonitrila com aquele obtido por Alehashem *et al.* (1995) para ferroceno (~175 mV) indica que a superfície do eletrodo de DDB usado por eles (pré-tratado via um ataque químico usando uma solução de HNO₃/HF 3:1 v/v) estava bastante oxidado, aproximando-se do comportamento do pré-tratado anodicamente aqui apresentado. Isto é confirmado pelo valor de ΔE_p por eles relatado para o par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, 210 mV, que está bastante distante do valor reversível obtido quando um eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente é usado. Por outro lado, os valores de ΔE_p (110 mV < ΔE_p < 250 mV) aqui apresentados para FeAc sobre eletrodos de DDB pré-tratados anodicamente indicam que a própria acetonitrila interage com os grupos funcionais carbono-oxigênio sobre a superfície do DDB e se adsorve, assim também bloqueando parcialmente os sítios eletroquimicamente ativos. O fato de que neste caso o valor de ΔE_p é cerca de no mínimo 550 mV menor que aquele obtido em meio aquoso (Figura 60) é uma indicação de que a interação das moléculas de acetonitrila com os grupos funcionais carbono-oxigênio é muito mais fraca que a apresentada por moléculas de água (ou de glicerol).

Considerando que água adsorvida é de fato responsável pelo bloqueio parcial da superfície do eletrodo de DDB a espécies redox como ferroceno ou FeAC e o par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, pode-se indagar por que isso não ocorre para o par Ru(NH)₆^{3+/2+}? Uma diferença importante é que a reação redox para este par ocorre a potenciais bastante negativos em relação ao potencial de banda plana, como destacado por Wilson *et al.* (2006), enquanto para as outras espécies redox mencionadas a reação ocorre em potenciais próximos ao de banda plana.

Conseqüentemente, parece que a adsorção de moléculas de água somente é capaz de competir com as espécies redox pelos sítios eletroquimicamente ativos quando suas reações ocorrem em potenciais de eletrodo em torno do potencial de banda plana. No caso do par redox $\text{Ru}(\text{NH})_6^{3+/2+}$, parece que moléculas de água adsorvidas são facilmente deslocadas pelas espécies redox carregadas positivamente, algo que certamente é ajudado pelo potencial de eletrodo ser bastante negativo em relação ao potencial de banda plana.

Finalmente, considerando a resposta voltamétrica de superfícies eletroquimicamente heterogêneas medida e modelada por Davies *et al.* (2004), é possível visualizar um eletrodo de DDB pré-tratado anodicamente (com terminações de oxigênio) como apresentando uma superfície heterogênea para as reações do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, devido ao bloqueio parcial de sítios eletroquimicamente ativos por adsorção de moléculas de água. Neste caso, o grau de bloqueio parcial pode ser controlado pela quantidade de grupos funcionais carbono-oxigênio introduzida na superfície do eletrodo de DDB, simplesmente modulando seu pré-tratamento anódico (por exemplo, usando menores densidades de carga durante o pré-tratamento), como mostrado nesta tese.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

4.1. Conclusões

A partir das medidas de ângulo de contato de uma gota de água ou de uma gota de glicerol com a superfície dos eletrodos de DDB (800, 2000 e 8000 ppm de boro), pôde-se concluir que o eletrodo com menor dopagem e sem tratamento prévio apresenta os maiores valores de ângulos de contato (maior hidrofobicidade, ou seja menor molhabilidade). Após os pré-tratamentos eletroquímicos, catódico ou anódico, os valores de ângulos de contato diminuem, em todos os casos, o que demonstra que os pré-tratamentos tornam os filmes de DDB completamente hidrofílicos.

As medidas de XPS permitiram concluir que o pré-tratamento catódico não causa alterações nas quantidades de oxigênio na superfície dos eletrodos de DDB. Já o pré-tratamento anódico leva a um aumento significativo das contribuições de ligações carbono-oxigênio. Portanto, a RDO faz que aumente o teor de grupos funcionais de carbono-oxigênio na superfície dos eletrodos.

A investigação do efeito de diferentes densidades de corrente aplicadas durante pré-tratamentos catódicos de eletrodo de DDB (8000 ppm) sobre as respostas ciclovoltagemétricas do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ permitiu concluir que aumentos da densidade de corrente (até $-1,0 \text{ A cm}^{-2}$) e da densidade de carga passada durante o pré-tratamento tornam a resposta do sistema redox cada vez mais reversível.

Ao investigar o efeito de pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodo de DDB (8000 ppm) sobre as respostas ciclovoltagemétricas do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e os espectros de impedância, confirmou-se a elevada sensibilidade desses ao tipo de terminação (hidrogênio ou oxigênio) da superfície do DDB.

Ao mesmo tempo, concluiu-se que as propriedades eletroquímicas e elétricas desse sistema podem ser moduladas de modo controlado por meio de pré-tratamentos eletroquímicos galvanostáticos.

Quando o efeito do nível de dopagem de boro nos eletrodos de DDB foi investigado, confirmou-se a existência de uma relação inversa entre a extensão da janela de potencial e o nível de dopagem. As respostas ciclovoltamétricas obtidas para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, após pré-tratamento catódico dos eletrodos de DDB, permitiram concluir que maiores teores de dopante levam a comportamento cada vez mais reversível, o que foi reforçado pelas propriedades elétricas encontradas.

A investigação do efeito de pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodo de DDB (8000 ppm) sobre as respostas ciclovoltamétricas do par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ permitiu confirmar a pouca sensibilidade destas respostas ao tipo de pré-tratamento, bem como à densidade de carga aplicada durante os mesmos. Entretanto, concluiu-se que, ao contrário do caso para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, a cinética (lenta) da reação redox do par $\text{Fe}^{3+/2+}$ é favorecida quando o eletrodo de DDB é pré-tratado anodicamente (k^0 aumenta em quase uma ordem de magnitude), mas o comportamento se mantém bastante irreversível.

No caso do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, confirmou-se que as propriedades eletroquímicas independem da natureza das terminações superficiais sobre um eletrodo de DDB de 8000 ppm, apresentando comportamento completamente reversível. Paralelamente, mostrou-se que tal independência também ocorre com as propriedades elétricas e se propôs que isso seja utilizado como um critério para avaliação da qualidade do DDB que está sendo utilizado como eletrodo.

Finalmente, investigando as propriedades eletroquímicas da espécie redox ferroceno ácido carboxílico (FeAC), obteve-se resultados que permitem concluir que o possível bloqueio parcial para reações redox do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre DDB pré-tratado anodicamente é causado pela adsorção de moléculas de água, via formação de ligações de hidrogênio entre estas e os grupos funcionais

carbono-oxigênio. Isso bloqueia parcialmente o acesso da reação redox a sítios eletroquimicamente ativos, fazendo que a velocidade da reação de transferência de carga seja menor que a sobre um eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente.

4.2. Sugestões de trabalhos futuros

Como trabalhos futuros sugere-se que:

- ✓ Seja investigado se as variáveis do pré-tratamento anódico (por exemplo, eletrólito, densidade de corrente e densidade de carga aplicada) influenciam o tipo de grupos funcionais carbono-oxigênio introduzidos na superfície do eletrodo de DDB.
- ✓ Sejam feitos estudos de validação do método sugerido nesta tese para averiguação da qualidade de eletrodos de DDB (via propriedades elétricas na presença do par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$), utilizando, para tal, eletrodos de DDB de distintas fontes.
- ✓ Sejam realizados estudos adicionais visando comprovar que a adsorção de moléculas de água, via formação de pontes de hidrogênio entre estas e os grupos funcionais carbono-oxigênio, é efetivamente o fator responsável pelo bloqueio parcial da superfície de eletrodos de DDB pré-tratados anodicamente, a reações de alguns pares redox (ferroceno ou $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, por exemplo).

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. & VONG, Y. M. "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 227, 2006.
- ANGUS, J. C.; WILL, H. A. & STANKO, W. S. "Growth of diamond seed crystals by vapor deposition". *J. Appl. Phys.* **39**: 2915, 1968.
- AVACA, L. A.; CODOGNOTO, L. & MACHADO, S. A. S. "Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations". *Diamond Relat. Mater.* **11**: 1670, 2002.
- BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2^a ed. New York, John Wiley & Sons, 2001.
- BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P. & FERREIRA, N. G. "Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização". *Quim. Nova*, **28**: 317, 2005.
- BECKER, D. & JÜTTNER, K. "Impedance measurements on boron-doped diamond electrodes at different doping levels". *New Diam. Frontier Carbon Technol.*, **13**: 67, 2003A.
- BECKER, D. & JÜTTNER, K. "Influence of surface in homogeneities of boron doped CVD-diamond electrodes on reversible charge transfer reactions". *J. Appl. Electrochem.*, **33**: 959, 2003B.
- BECKER, D. & JÜTTNER, K. "The impedance of fast charge transfer reactions on boron doped diamond electrodes". *Electrochim. Acta*, **49**: 29, 2003C.
- BOUKAMP, B. A. "A package for impedance admittance data analysis. I". *Solid State Ionic*, **18**: 136, 1986.
- BUNDY, F. P.; HALL, H. T.; STRON, M. G. & JUN, H. R. W. "Man-made diamonds". *Nature*, **176**: 51, 1955.
- CERON-RIVERA, M.; DAVILA-JIMENEZ, M. M. & ELIZALDE-GONZALEZ, M. P. "Degradation of the textile dyes basic yellow 28 and reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes". *Chemosphere*, **55**: 1-10, 2004.

- CHEN, P.; FRYLING, M. A. & MCCREERY, R. L. "Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: the role of specific surface sites". *Anal. Chem.*, **67**: 3115, 1995.
- CHEN, P. & MCCREERY, R. L. "Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification". *Anal. Chem.*, **68**: 3958, 1996.
- DAVIES, T. J.; MOORE, R. R.; BANKS, C. E. & COMPTON R. G. "The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces". *J. Electroanal. Chem.*, **574**: 123, 2004.
- DERYAGIN, B. V.; FEDOSEEV, D.V.; LUKYANOV, V. M. V.; RYABOV, V. A. & LAVRENTE, A. V. "On threadlike diamond crystals". *Doklady Akademii Nauk. SSSR*, **181**: 1094, 1968.
- DUO, I.; FUJISHIMA, A. & COMNINELLIS, C. "Electron transfer kinetics on composite diamond (sp³) - graphite (sp²) electrodes". *Electrochem. Commun.*, **5**: 695, 2003.
- DUO, I.; LÉVY-CLÉMENT, C.; FUJISHIMA, A. & COMNINELLIS, C. J. "Electron transfer kinetics on boron-doped diamond. Part I: Influence of anodic treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **34**: 935, 2004.
- EVERSOLE, W. G. U. S. Patentes nº 3.030.187 e nº 3.030.188 (1962).
- FEDOSEEV, D. V.; VNUKOV, S. P. & DERYAGIN, B. V. "Synthesis of diamond. 5. Mechanism of diamond growth". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **50**: 2751, 1976.
- FEDOSEEV, D. V. & SEMENOVATIANSKAIYA, A. S. "Kinetics of diamond nucleation in colloidal solution of carbon in a metal". *Doklady Akademii Nauk. SSSR*, **274**: 910, 1984.
- FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J. & TRAVA-AIROLDI, V.J. "Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems". *Diamond Relat. Mater.*, **11**: 1523, 2002.
- FERRO, S. "Synthesis of diamond". *J. Mater. Chem.*, **12**: 2843, 2002.
- FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes". *Electrochim. Acta*, **47**: 1641, 2002A.
- FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electrochemistry of the aqueous europium(III)/europium(II) redox couple at conductive diamond electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **533**: 177, 2002B.

- FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electrochemistry of the aqueous ceric/cerous redox couple at conductive diamond and gold electrodes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 1915, 2002C.
- FISCHER, A. E.; SHOW, Y. & SWAIN, G. M. "Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources". *Anal. Chem.*, **76**: 2553, 2004.
- FRYDA, M.; MATTHÉE, TH.; MULCAHY, S.; HÖFER, M.; SCHÄFER, L. & TRÖSTER, I. "Applications of DIACHEM[®] electrodes in electrolytic water treatment". *Interface*, **12** (1): 40, 2003A.
- FRYDA, M.; MATTHÉE, TH.; MULCAHY, S.; HÖFER, M.; SCHÄFER, L. & TRÖSTER, I. "Fabrication and application of DIACHEM[®] electrodes". *Diamond Relat. Mater.*, **12**: 1950, 2003B.
- GANDINI, D.; MICHAUD, P.; DUO, I.; MACHÉ, E.; HAENNI, W.; PERRET, A. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical behavior of synthetic boron-doped diamond thin film anodes". *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **9**: 303, 1999.
- GERGER, I.; HAUBNER, R.; KRONBERGER, H. & FAFILEK, G. "Investigation of diamond coatings on titanium substrates for electrochemical applications". *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **13**: 1062, 2004.
- GIRARD, H.; SIMON, N.; BALLUTAUD, D.; HERLEM, M. & ETCHEBERRY, A. "Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes". *Diamond Relat. Mater.*, **16**: 316, 2007.
- GRANGER, M. C. & SWAIN, G. M. "The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 4551, 1999.
- GRANGER, M. C.; WITEK, M.; XU, J.; WANG, J.; HUPERT, M.; HANKS, A.; KOPPANG, M. D.; BUTLER, J. E.; LUCAZEAU, G.; MERMOUX, M.; STROJEK, J. W. & SWAIN G. M. "Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes". *Anal. Chem.*, **72**: 3793, 2000.
- HAYMOND, S.; BABCOCK, G. T. & SWAIN, G. M. "Electron transfer kinetics of ferrocene at microcrystalline boron-doped diamond electrodes: Effect of solvent and electrolyte". *Electroanal.*, **15**: 249, 2003.

- HOLT, K. B.; BARD, A. J.; SHOW, Y. & SWAIN, G. M. "Scanning electrochemical microscopy and conductive probe atomic force microscopy of hydrogen-terminated boron-doped diamond electrodes with different doping levels". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 15117, 2004
- HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVAKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y. & SWAIN, G. M. "Conductive diamond thin-films in electrochemistry". *Diamond Relat. Mater.*, **12**: 1940, 2003.
- IVANDINI, T. A.; RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. & EINAGA Y. "Electrochemical oxidation of oxalic acid at highly boron-doped diamond electrodes". *Anal. Chem.*, **78**: 3467, 2006.
- JAHN, D. & VIELSTICH, W. "Rates of electrode processes by the rotating disk method". *J. Electrochem. Soc.*, **109**: 849, 1962.
- JÜTTNER, K. & BECKER, D. "Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 27, 2007.
- KAMO, M.; SATO, Y.; MATSUMOTO, S. & SETAKA, N. "Diamond synthesis from gas-phase in microwave plasma". *J. Crystal Growth*, **62**: 642, 1983.
- KONDO, T.; HONDA, K.; TRYK, D. A. & FUJISHIMA, A. "AC impedance studies of anodically treated polycrystalline and homoepitaxial boron-doped diamond electrodes". *Electrochim. Acta*, **48**: 2739, 2003.
- LARSSON, K. "Surface properties of diamond under atmospheric conditions: A quantum mechanical approach". *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **15**: 229, 2005.
- LIAO, C.; WANG, Y. & YANG, S. "Depth profiles of boron and hydrogen in boron-doped diamond films and related performance characteristics". *Diamond Relat. Mater.*, **8**: 1229, 1999.
- LIU, F. B.; WANG, J. D.; LIU, B.; LI, X. M. & CHEN, D. R. "Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes". *Diamond Relat. Mater.*, **16**: 454, 2007.
- LOMBARDI, E. B.; MAINWOOD, A. & OSUCH K. "Interaction of hydrogen with boron, phosphorus, and sulfur in diamond". *Phys. Rev. B*, **70**: 205201, 2004.

- MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M. & SETAKA, N. "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas". *J. Mater. Sci.*, **17**: 3106, 1982.
- MARTINEZ-HUITLE, C. A. & FERRO, S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.*, **35**: 1324, 2006.
- NICHOLSON, R. S. "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics". *J. Electrochem. Soc.*, **37**: 1351, 1965.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
- PASTOR-MORENO, G. & RILEY, D. J. "The influence of surface preparation on the electrochemistry of boron doped diamond: A study of the reduction of 1,4-benzoquinone in acetonitrile". *Electrochem. Commun.*, **4**: 218, 2002.
- PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. & AVACA, L. A. "Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**: 530, 2003.
- PEDROSA, V. A.; SUFFREDINI, H. B.; CODOGNOTO, L.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. "Carbon surfaces for electroanalytical applications: A comparative study". *Anal. Letters*, **38**: 1115, 2005.
- PLESKOV, Y. V. "Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis". *J. Anal. Chem.*, **55**: 1045, 2000.
- PLESKOV, Y. V. "Electrochemistry of diamond: a review". *Russ. J. Electrochem.*, **38**: 1411, 2002.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C. & AVACA, L. A. "On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments". *Electrochim. Acta*, **51**: 4612, 2006.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; *Estudos da Eletroquímica do Diamante Dopado com Boro e da Sua Superfície Modificada com Catalisadores para a Oxidação de Metanol e Etanol*. São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006. Tese de doutorado, 173 p.
- SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P. & SWAIN, G. M. "Characterization and electrochemical responsiveness of boron-doped

- nanocrystalline diamond thin-film electrodes”. *Chem. Mater.*, **15**: 879, 2003.
- SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L. & DERJAGUIN B. V. “Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces”. *J. Crystal Growth*, **52**: 219, 1981.
- SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C. & AVACA, L. A. “Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pré-treatment”. *Electrochim. Acta*, **49**: 4021, 2004.
- SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S. & AVACA, L. A. “The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes”. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**: 1, 2003.
- SWAIN, G. M. IN: *Electroanalytical Chemistry*. BARD A. J. & RUBINSTEIN I. (Eds). New York: Marcel Dekker, 2004. Vol. 22, p. 182.
- TEÓFILO, R. F.; CERAGIOLI, H. J.; PETERLEVITZ, A. C.; DA SILVA, L. M.; DAMOS, F. S.; FERREIRA, M. M. C.; BARANAUSKAS V. & KUBOTA L. T. “Improvement of the electrochemical properties of “as-grown” boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol”. *J. Solid. State Electrochem.*, **11**: 1449, 2007.
- TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; SARADA, B. V.; KUBOTA, Y. & FUJISHIMA, A. “Direct electrochemical oxidation of disulfides at anodically pretreated boron-doped diamond electrodes”. *Anal. Chem.*, **75**: 1564, 2003.
- TRYK, D.A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T. N. & FUJISHIMA, A. “Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen”. *Diamond Relat. Mater.*, **10**: 1804, 2001.
- TRYK, D.A.; TACHIBANA, H.; INOUE, H. & FUJISHIMA, A. “Boron-doped diamond electrodes: The role of surface termination in the oxidation of dopamine and ascorbic acid”. *Diamond Relat. Mater.*, **16**: 881, 2007.
- WANG, S. & SWAIN, G. M. “Spatially heterogeneous electrical and electrochemical properties of hydrogen-terminated boron-doped nanocrystalline diamond thin film deposited from an argon-rich CH₄/H₂/Ar/B₂H₆ source gas mixture”. *J. Phys. Chem. C*, **108**: 3986, 2007.
- WILSON, N. R.; CLEWESM, S. L.; NEWTON, M. E.; UNWIN, P. R. & MACPHERSON, J. V. “Impact of grain-dependent boron uptake on the

electrochemical and electrical properties of polycrystalline boron doped diamond electrodes”. *J. Phys. Chem. B*, **110**: 5639, 2006.

YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T., TRYK, D. A. & FUJISHIMA, A. “Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes”. *J. Electroanal. Chem.*, **473**: 173, 1999.

XU, J. & SWAIN, G. M. “Oxidation of azide anion at boron-doped diamond thin-film electrodes”. *Anal. Chem.*, **70**: 1502, 1998.