

Artigo

Eletrodos de Micro e Nanodiamante Dopados com Boro Aplicados na Degradação do Composto Orgânico Bentazona

Santos, M.;* Silva, R. S. R.; Oishi, S. S.; Ferreira, N. G.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (6), 1659-1681. Data de publicação na Web: 14 de outubro de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Boron-Doped Micro and Nanodiamond Electrodes Applied in the Degradation of Organic Compound Bentazon

Abstract: Micro and nanocrystalline diamond electrodes (BDD and BDND, respectively) doped with boron were grown by the CVD (Chemical Vapor Deposition) diamond deposition technique. The electrodes are characterized morphologically, structurally and electrochemically. These BDD and BDND electrodes were used in the study of the electrochemical degradation of the bentazon organic compound previously purified from the commercial herbicide Basagran® 600 Herbicide [Composition: 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide (Bentazon) - 600 g/L (60,0 % w/v) and other ingredients - 630 g/L (63,0 % w/v)]. The results indicated that during the degradation several intermediates are created at the same time as the formation of isosbestic points occurs, indicating that during the degradation there is the formation of acid-base and/or tautomeric balance between the intermediates formed. NDDB electrode was the most effective in the electrolysis process of the organic compound bentazon, presenting 60,14 % of mineralization in the current density of 50 mA.cm⁻²

Keywords: Microcrystalline Diamond electrode; nanocrystalline diamond electrode; bentazon organic compound; electrochemical degradation.

Resumo

Eletrodos de diamante micro e nanocristalinos (DDB e NDDB, respectivamente) dopados com boro foram crescidos pela técnica de deposição de diamante CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Os eletrodos foram caracterizados morfológicamente, estruturalmente e eletroquimicamente. Os eletrodos DDB e NDDB foram utilizados no estudo da degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona, previamente purificado a partir do herbicida comercial Basagran® 600 Herbicida [Composição: 3-isopropyl-1 H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide (Bentazona) - 600 g/L (60,0 % m/v) e outros ingredientes - 630 g/L (63,0 % m/v)]. Os resultados obtidos indicaram que durante a degradação vários intermediários são criados ao mesmo tempo que ocorre a formação de pontos isosbéticos, indicando que durante a degradação existe a formação de equilíbrio ácido-base e/ou tautomérico entre os intermediários formados. O eletrodo de NDDB foi o mais eficaz no processo de eletrólise do composto orgânico bentazona, apresentando 60,14 % de mineralização na densidade de corrente de 50 mA.cm⁻².

Palavras-chave: Eletrodo de diamante microcristalino; eletrodo de diamante nanocristalino; composto orgânico bentazona; degradação eletroquímica.

* Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo, Unidade Pindamonhangaba, Rod. Vereador Abel Fabrício Dias, 4010, Água Preta, CEP 12445-010, Pindamonhangaba-SP, Brasil.

✉ santosmartados@gmail.com; marta.santos4@fatec.sp.gov.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190117](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190117)

Eletrodos de Micro e Nanodiamante Dopados com Boro Aplicados na Degradação do Composto Orgânico Bentazona

Marta dos Santos,^{a,b,*} Raissa Samira Rocha da Silva,^b Silvia Sizuka Oishi,^b Neidenei Gomes Ferreira^b

^a Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo, Unidade Pindamonhangaba, Rod. Vereador Abel Fabrício Dias, 4010, Água Preta, CEP 12445-010, Pindamonhangaba-SP, Brasil.

^b Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av. dos Astronautas 1758, Jardim da Granja, CEP 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil.

* marta.santos4@fatec.sp.gov.br

Recebido em 7 de agosto de 2019. Aceito para publicação em 25 de agosto de 2019

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Reagentes
- 2.2. Purificação do composto bentazona
- 2.3. Preparo dos substratos de Ti
- 2.4. Crescimento dos eletrodos de DDB e NDDB
- 2.5. Degradação do composto bentazona

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização Morfológica, estrutural e eletroquímica dos eletrodos de DDB e NDDB
- 3.2. Degradação eletroquímica do composto bentazona

4. Conclusão

1. Introdução

Uma das principais preocupações mundiais atuais é o crescimento da poluição da água por compostos orgânicos que surgem de muitas atividades humanas industriais, agrícolas e urbanas. A grande maioria desses compostos são poluentes orgânicos persistentes. Devido à sua resistência a tratamentos convencionais, como

coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação química, eles têm sido cada vez mais detectados em rios, lagos, oceanos e até mesmo na água potável. No mundo todo isso tem se constituído um grave problema de saúde ambiental, principalmente devido à sua toxicidade e potenciais efeitos perigosos a saúde de organismos vivos, incluindo os seres humanos (carcinogenicidade, mutagenicidade e bactericidalidade).^{1,2}

O Ministério da saúde em 2013 publicou um Boletim Epidemiológico da Secretaria de Vigilância em Saúde e em 2016 publicou o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Esses documentos destacam que o Brasil está entre os maiores consumidores mundiais de agrotóxicos e enfatizam os riscos relacionados à exposição humana a substâncias químicas.^{3,4} Entre 2007 e 2013, a relação de comercialização de agrotóxicos por área plantada aumentou em 1,59 vezes, passando de 10,32 quilos por hectare (kg/ha) para 16,44 kg/ha. Nesse período, o quantitativo de agrotóxicos comercializados no País passou de, aproximadamente, 643 milhões para 1,2 bilhão de quilos, e a área plantada total aumentou de 62,33 milhões para 74,52 milhões de hectares. Isso representa um aumento de 90,49 % na comercialização de agrotóxicos e uma ampliação de 19,5 % de área plantada. Segundo o relatório da Anvisa e da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (2012), o mercado nacional de agrotóxicos cresceu 190 % entre 2000 e 2010, superando o crescimento mundial de 93 %.⁴ Dentre esses agrotóxicos, o composto bentazona é um herbicida para uso em pós-emergência seletivo para as culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, sendo recomendado no controle de diversas plantas daninhas dicotiledôneas. Quimicamente, a bentazona pertence à classe das benzotiadiazinonas com a fórmula molecular $C_{10}H_{12}N_2O_3S$, (3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido). É um produto não corrosivo e não inflamável pertencente à classe Toxicológica I (extremamente tóxico), e à classe Ambiental III (perigoso ao meio ambiente), pois apresenta alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas.⁵ Portanto, a necessidade de remoção de agrotóxicos, como a bentazona tem aumentado o número de pesquisas nesta área.

Ao longo das últimas três décadas, muitos esforços de pesquisa foram realizados no desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para remover totalmente os poluentes orgânicos persistentes (POPs) das águas

residuais. Neste contexto, os processos de oxidação avançada (POAs) adquiriram alta relevância. Os POAs são baseados na produção *in situ* de radicais hidroxila ($OH\bullet$) altamente reativos que reagem de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos, sendo capaz de degradar compostos altamente recalcitrantes,⁶ ou seja, os POAs caracterizam-se transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir POPs, como fotólise, fotocátalise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação, processo de oxidação eletroquímico (POAE) entre outros. Particularmente, os processos de oxidação eletroquímicos (POAEs) mostraram ser os mais vantajosos devido à capacidade de mitigar ou eliminar o uso de reagente químico. De acordo com os estudos realizados, os POAEs podem ser considerados tecnologias viáveis tecnicamente (permitem mineralização quase completa dos poluentes), economicamente (usam pouco ou nenhum reagente) e ambientalmente (utilizam energia elétrica) para aplicação industrial. O mecanismo de degradação por POAEs pode ser realizado por geração *in-situ* do radical $OH\bullet$, utilizando-se um forte oxidante ou pode ser realizado pela geração *in-situ* de espécies de cloro ativo. Esse mecanismo é fortemente influenciado pelo material do eletrodo, que é classificado como ativo e não ativo dependendo de suas características de adsorção de radicais $OH\bullet$. Os eletrodos que se ligam fortemente ao radical $OH\bullet$ [RuO_2 , IrO_2 , ânodos dimensionalmente estáveis DSA) etc.] são classificados como ânodo ativo e a degradação ocorre principalmente através de processos eletroquímicos oxidação nestes eletrodos. Diamante dopado com boro (DDB), PbO_2 , SnO_2 , etc., sobre o qual o radical $OH\bullet$ é adsorvido fracamente são classificados como ânodos não ativos.⁷ Dentre esses eletrodos, o diamante dopado com boro (DDB) tem sido o mais estudado por apresentar a vantagem de

ter alto potencial de evolução de oxigênio e maior janela de potencial para o processo.^{8,9}

Considerando os aspectos descritos acima, a proposta deste trabalho é a produção, caracterização e aplicação de eletrodos DDB micro e nanocristalino dopado com boro (NDDB), no estudo do comportamento desses eletrodos na degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados foram: solução BOE (*Buffered Oxide Etchantes* – mistura de Fluoreto de Amônio e Ácido Fluorídrico), polímero catiônico PDDA [*Poly(diallyldimethylammonium chloride)*] – cloreto de poli(dialil dimetil amônio), Trióxido de Boro, filamentos de Tungstênio (W), herbicida comercial Basagran® 600 Herbicida [Composição: 3-isopropyl-1 H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide (Bentazona) - 600 g/L (60,0 % m/v) e outros ingredientes - 630 g/L (63,0 % m/v)], padrão analítico Bentazon PESTANAL®, adquirido da Sigma – Aldrich, Sulfato de Sódio (Na₂SO₄), Triton X-100, Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), Metanol (H₃COH) PA, Ácido Acético (CH₃COOH) PA, H₂O deionizada e cloreto de potássio (KCl).

2.2. Purificação do composto bentazona

Para o processo de degradação eletroquímica, o composto bentazona foi purificado a partir do herbicida comercial Basagran® 600 Herbicida. A metodologia de purificação foi adaptada do método descrito por Garrido et al.¹⁰ Para o processo, utilizou-se 25 mL do produto comercial. O sal dissódico da bentazona presente na alíquota foi precipitado na sua fórmula ácida pela adição lenta de 1,6 mL de CH₃COOH. O precipitado obtido foi filtrado à vácuo utilizando-se um

funil de vidro sinterizado, lavado com CH₃COOH diluído 1:10 e seco em estufa a 40°C por três dias. Para verificação de sua pureza o composto purificado foi comparado com o padrão analítico Bentazon PESTANAL®.

2.3. Preparo dos substratos de Ti

Para o crescimento dos eletrodos de DDB e NDDB, foram utilizadas chapas de Ti previamente jateadas por incisão mecânica com pérolas de vidro, nas dimensões 2,5 x 2,5 x 0,012 cm³. As superfícies dos substratos de Ti foram preparadas com os seguintes tratamentos:

DDB - Semeadura por ancoragem mecânica - Semeadura com pó de diamante (0,25 µm) suspenso em hexano e submetido a banho de ultrassom por 1h;

NDDB - Semeadura por atração eletrostática com diamante 4 nm – A superfície do substrato foi limpa em solução BOE por 2s, sendo em seguida funcionalizada por imersão em polímero catiônico PDDA 10 % v/v por 30 min, e por fim imersa em solução coloidal de diamante 4 nm em KCl 1,0 mmol.L⁻¹ por 10 min.¹¹

2.4. Crescimento e caracterização dos eletrodos de DDB e NDDB

Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica de HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa padrão constituída por 198 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) de H₂ e 2 sccm de CH₄ para o DDB e 184 sccm de H₂ e 16 sccm de CH₄ para o NDDB em um fluxo total dos gases de 200 sccm no reator. A temperatura e pressão no reator foram mantidas em 650°C e 30 Torr. A distância entre o filamento e o substrato foi de 5 mm, tendo sido utilizados 7 filamentos de W (Tungstênio) de 0,85 µm para os filmes DDB e 4 filamentos de W de 125 µm

para os filmes NDDB. O tempo de deposição foi de 20h.

Para a dopagem dos filmes, foi utilizada uma solução de B_2O_3 (Trióxido de Boro) dissolvido em metanol com 30000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. Esta solução de dopagem foi introduzida no reator através da passagem de gás H_2 de uma linha adicional a uma pressão de 750 Torr, por um borbulhador mantido a 30 °C contendo o B_2O_3 dissolvido em metanol (CH_3OH). O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 30 sccm.

A morfologia dos eletrodos de DDB e NDDB foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) em um equipamento da marca Tescan Mira 3. Para a obtenção dos espectros de espalhamento Raman foi utilizado o equipamento Micro-Raman da Horiba Scientific LabRAM HR evolution com laser de argônio e comprimento de onda $\lambda = 514,5$ nm. Os espectros estendidos foram obtidos numa faixa de 200 a 2000 cm^{-1} , onde foi possível obter informações sobre o diamante, carbono amorfo e nível de dopagem dos filmes. Os difratogramas de raios X dos filmes de DDB e NDDB foram obtidos utilizando-se um sistema Philips, modelo Xpert Pro, com radiação $CuK\alpha$. Os espectros foram coletados com um passo de 0,02° e 2,0 de integração. Os valores de 2θ utilizados na varredura variaram de 25° a 100°. A análise dos espectros obtidos foi feita tomando-se como referências, a literatura e os padrões coletados na base de dados de difração do pó JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os experimentos de caracterização eletroquímica dos eletrodos de DDB e NDDB foram realizados em Potenciostato/Galvanostato Metrohm,

modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador para aquisição de dados operados pelo software Nova 10.1.

2.5. Degradação do composto orgânico bentazona

Os experimentos de degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona utilizando os eletrodos de DDB e NDDB foram realizados em célula eletroquímica¹² (volume de 400 mL e área geométrica para o eletrodo de 4,15 cm^2) de três eletrodos (Figura 1), conectado a um Potenciostato/Galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302. Foram utilizados os valores de 25 e 50 $mA.cm^{-2}$ de densidade de corrente para os dois tipos de eletrodos, eletrólito suporte constituído de Na_2SO_4 100 mM, contendo 0,02 % de Triton X-100 e 50 ppm do composto orgânico bentazona purificado e pH original resultante da solução preparada. Em todos os ensaios realizados o tempo total da eletrólise foi de 5h, sendo que foram retiradas alíquotas de 5,5 mL nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min.

A eficiência do processo oxidativo na degradação eletroquímica do composto bentazona foi avaliada utilizando-se a técnica Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e carbono orgânico total (COT). Para as análises de CLAE utilizou-se um equipamento da Perkin Elmer, coluna C18 e fase móvel constituída de 60 % metanol, 39 % água deionizada e 1 % ácido acético, velocidade de eluição de 0,7 $ml.min^{-1}$ e comprimento de onda de 230 nm. As medidas de COT foram realizadas no analisador de carbono total TOC-VCPN da Shimadzu.

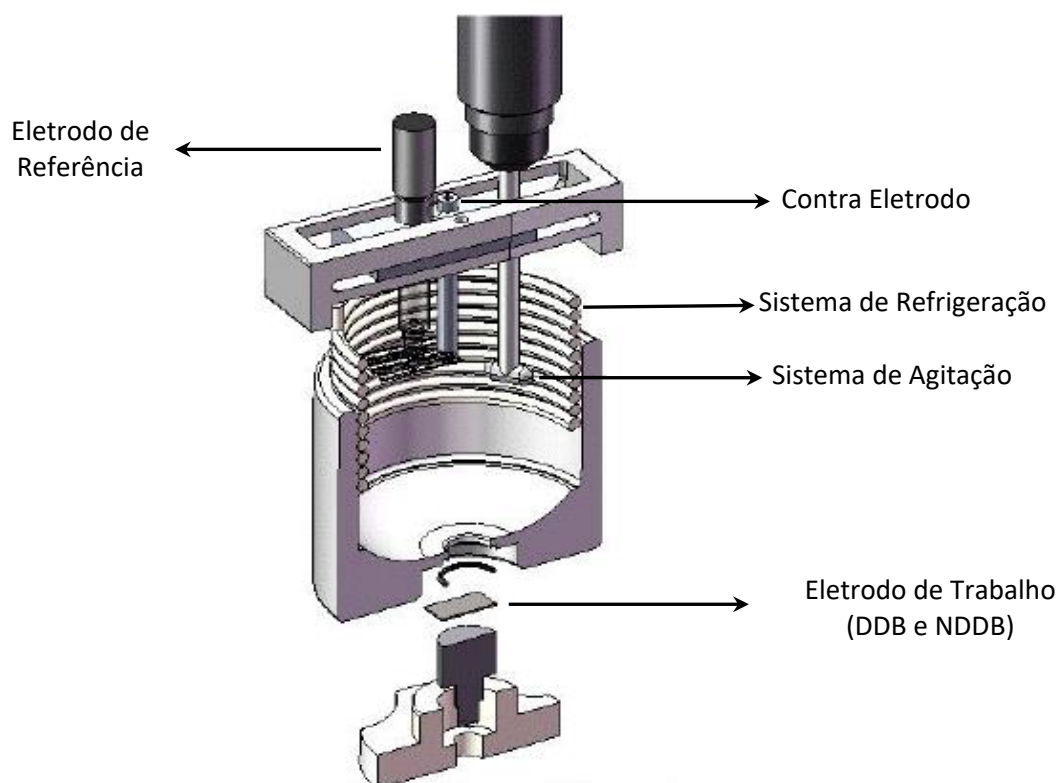


Figura 1. Célula Eletroquímica. Adaptado de Forti, J. C. et. al. 2001¹²

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos eletrodos de DDB e NDB

A análise da morfologia superficial dos eletrodos de DDB e NDB foram feitas com o microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo da marca Tescan Mira 3. A Figura 2(a) e 2(b) mostram as imagens obtidas das superfícies dos eletrodos de DDB e NDB, respectivamente, com destaque de ampliação de 20000 vezes.

A Figura 2(a) indica que o filme cresceu em toda a extensão do substrato de Ti, sem apresentar fissuras ou delaminações. A morfologia dos grãos mostra o aspecto morfológico dominante dos filmes DDB, isto é, filme formado por grãos microcristalinos facetados e aleatoriamente orientados, devido a diferença da velocidade de crescimento nos diferentes planos cristalinos. Na imagem 2(b) podemos verificar que o filme de NDB também cresceu em toda a extensão do substrato de Ti, sem apresentar fissuras ou delaminações. A morfologia é característica de filme de NDB apresentado aglomerados de grãos distribuídos em toda a superfície e a estrutura *ballas-like* típica de crescimento de diamante nanocristalino.¹³

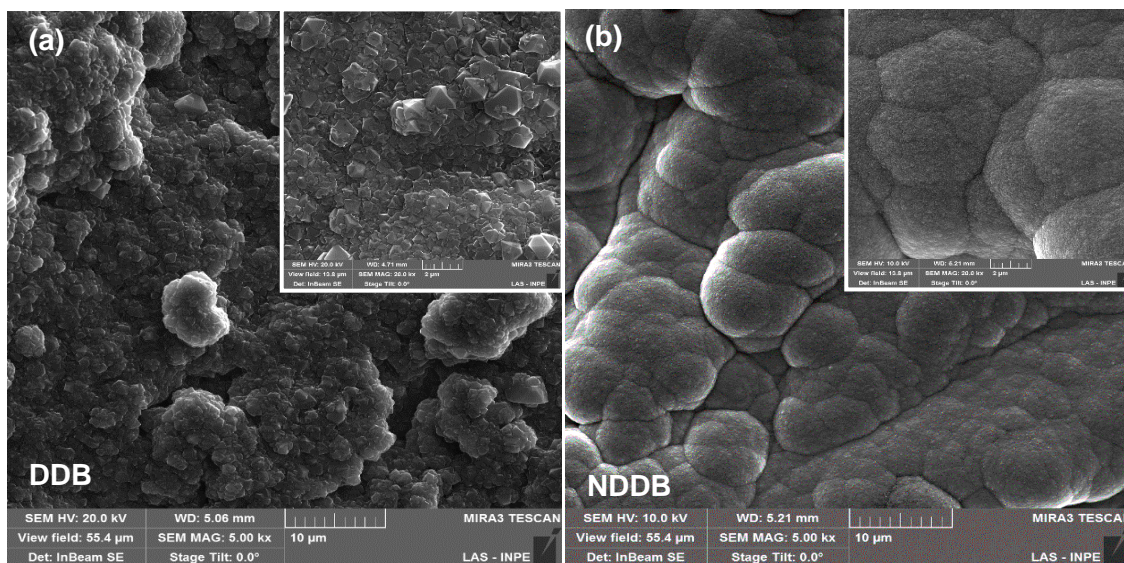


Figura 2. Imagens representativas MEV-EC obtidas das superfícies dos eletrodos com ampliação de 5000 x e imagem inserida com ampliação de 20000 x de: (a) DDB e (b) NDDB crescidos por 20h

A Figura 3(a) apresenta o espectro de espalhamento Raman obtido do filme de DDB. O espectro de espalhamento Raman é característico de filme DDB, pois apresenta o pico de diamante bem evidenciado em 1332 cm^{-1} , a banda 1220 cm^{-1} devido a incorporação de boro na rede do diamante, que causa distorção da mesma,¹⁴ a banda em torno de 500 cm^{-1} , atribuída aos modos de vibração de pares de boro, indicando que o filme apresenta alta dopagem¹⁵ e as bandas em torno de 1350 e 1600 cm^{-1} , que são as bandas D e G, respectivamente. Em análise comparativa com filmes de diamante já estudados e bem estabelecidos, a dopagem pode ser estimada entre 10^{19} e 10^{20} portadores B/cm^3 .¹⁶⁻¹⁹ Já a Figura 3(b) mostra o espectro de espalhamento Raman do filme NDDB onde é possível observar o pico característico do diamante (1332 cm^{-1}) sobreposto pela banda D em 1350 cm^{-1} ; as

bandas em torno de 1150 e 1490 cm^{-1} , que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão,^{16,17,20} assim como a banda em 500 cm^{-1} , devido à vibração aos pares de boro na rede, aparentemente menos evidente do que para os filmes DDB. Este comportamento já foi bem explicado em trabalhos anteriores e está relacionado a grande quantidade de carbono com hibridização sp^2 presente em diamante nanocristalino que pode alterar a razão boro/carbono no filme e contribui para a grande incorporação de boro na hibridização tipo sp^2 , que é muito alta nos filmes nanocristalinos comparada aos diamantes microcristalinos. Este efeito muda o processo de incorporação de boro na rede cristalina do diamante modificando o que seria efetivamente uma dopagem do tipo p por substituição de um átomo de carbono por um átomo de boro.²¹

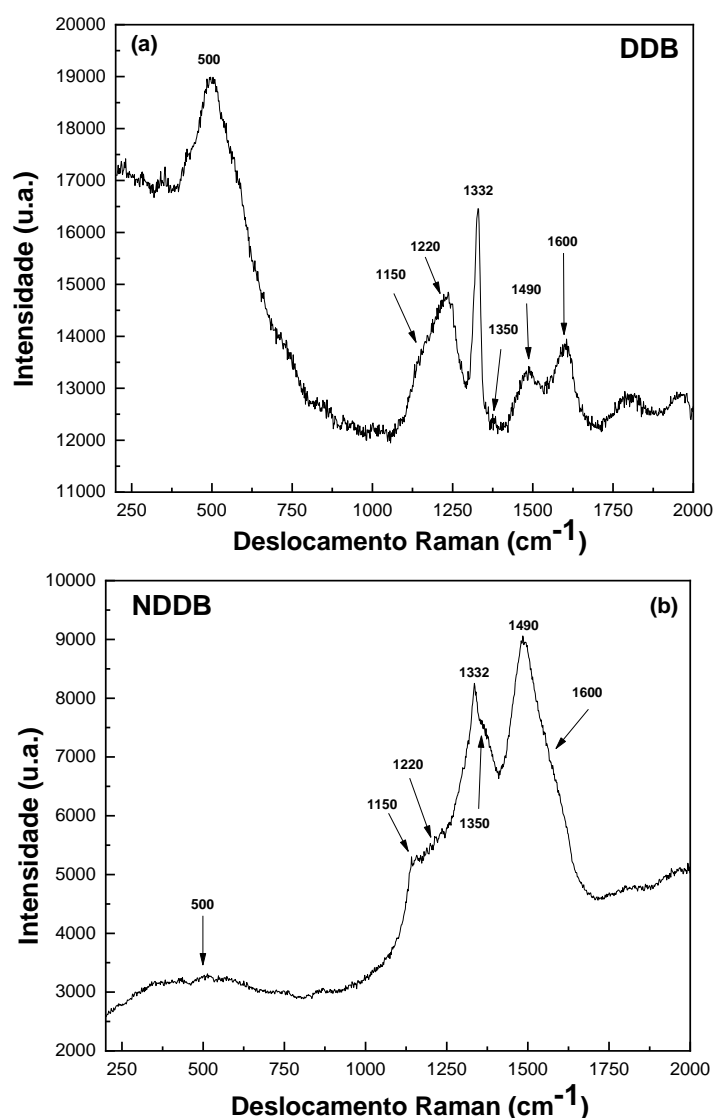


Figura 3. Picos característicos dos filmes de DDB (a) e NDDB (b) crescidos por 20h obtidos por espectroscopia Raman

A Figura 4(a) mostra o difratograma obtido com os picos característicos de um filme de DDB com 2θ igual a 44° e $75,5^\circ$ correspondente aos planos (111) e (220) do diamante, confirmando a presença destas fases no filme e sua cristalinidade, com um pequeno pico do plano (311). Também são evidenciadas as fases de Ti relacionadas com os planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103); TiH (114); TiH₂ (110) e TiC (220). A

Figura 4(b), obtida para o filme de NDDB mostra o difratograma com os picos característicos do diamante em 2θ igual a 44° e $75,5^\circ$ correspondente aos planos (111) e (220), confirmando a presença destas fases no filme e sua cristalinidade, com o plano (311) menos evidente. O difratograma também mostra as fases de Ti relacionadas com os planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103); TiH (114) e TiH₂ (110) e (200).

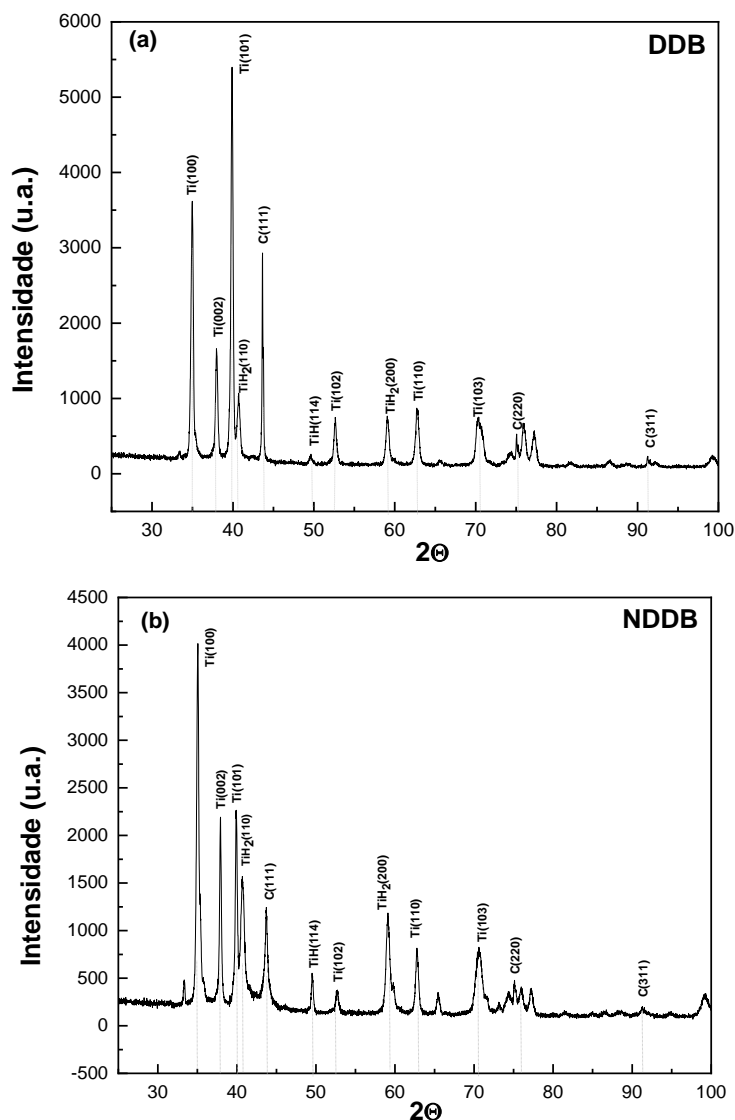


Figura 4. Difratoogramas de raios X dos filmes de (a) DDB e (b) NDDB crescidos por 20h

Primeiramente os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) em eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 M na velocidade de varredura de 50 mV/s e célula eletroquímica com três eletrodos e capacidade de 400 mL com área geométrica para o eletrodo de 0,39 cm^2 (Figura 1). O principal objetivo foi analisar a faixa de potencial de trabalho de cada eletrodo estudado neste eletrólito. Estes resultados estão apresentados na Figura 5 para o eletrodo de DDB e NDDB.

O valor da janela de potencial de trabalho do eletrodo obtido no voltamograma da

Figura 5 foi de aproximadamente 2,5V x Ag/AgCl, tanto para o eletrodo de DDB, quanto para o eletrodo de NDDB. Este valor é compatível com aqueles descritos na literatura para estes mesmos eletrodos.²² Os eletrodos de diamante permitem a detecção de substâncias que possuem potenciais mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Essa ampla janela de potencial mostra que tanto o eletrodo de DDB, quanto o eletrodo de NDDB podem ser aplicados na detecção de compostos que possam sofrer oxidação e redução sem a interferência de outros processos.

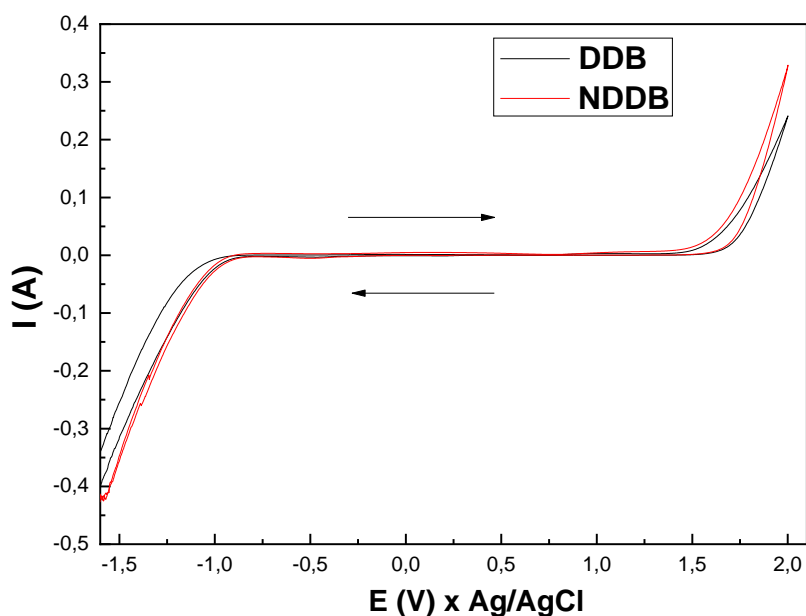
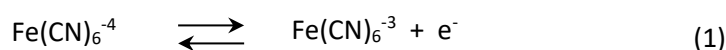


Figura 5. Janela de potencial dos eletrodos de DDB e NDDB em H_2SO_4 0,5 M na velocidade de varredura de 50 mV/s

Para verificar a resposta dos eletrodos de DDB e NDDB de acordo com os critérios de reversibilidade, isto é, a capacidade de um eletrodo fazer com que na interface eletrodo/eletrólito ocorram os processos de redução e oxidação das espécies eletroativas após a aplicação de um potencial, o par redox (redução e oxidação) do Ferrocianeto de Potássio [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$], na concentração de 1

mM dissolvidos em eletrólito suporte de H_2SO_4 0,1 M foi utilizado. O $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ costuma ser muito utilizado devido a sua sensibilidade ao carbono sp^2 presente no contorno de grão.²³ Os picos anódicos e catódicos surgem de acordo com a seguinte reação de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação de ciclo do potencial (Equação 1):



Na Figura 6 são mostrados os voltamogramas cíclicos do comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB e NDDB do sistema redox em solução de ferrocianeto [$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$] nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV/s.

Quando a reação de redução no eletrodo pode ser invertida, como é o caso do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, o voltamograma cíclico será quase simétrico em relação ao potencial do par. O pulso de potencial tem início com o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ presente na solução. Quando o potencial se aproxima do potencial padrão do par redox, o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ nas vizinhanças do eletrodo é oxidado e a corrente começa a circular. A medida que o potencial continua a se alterar,

essa corrente anódica diminui, pois todo o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ nas proximidades do eletrodo foi oxidado e a corrente atingiu seu valor limite. O potencial então retorna linearmente ao seu valor inicial, e a série de eventos é a inversa, com o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ formado na etapa inicial sendo reduzido. O pico da corrente localiza-se no outro lado do potencial padrão, de maneira que, pela posição dos dois picos da curva será possível identificar a espécie ativa e o seu respectivo potencial padrão.

Esses resultados mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento na intensidade de corrente. Além disso, observa-se uma corrente muito maior no eletrodo de DDB ($1,34 \times 10^{-4}$ A), em

relação à obtida para o eletrodo de NDDB ($8,50 \times 10^{-5}$ A), provavelmente devido à diferença de área eletroquímica em cada eletrodo, bem como de outras características dos eletrodos como rugosidade e/ou terminações na superfície. Ainda pode-se especular sobre a variação do número de portados entre os filmes micro e

nanocristalinos, que embora tenham sido crescidos em condições experimentais similares o processo de incorporação de boro na rede cristalina pode ser diferente. Assim, o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB e NDDB em velocidades de varredura maiores é dependente destas características.²⁴

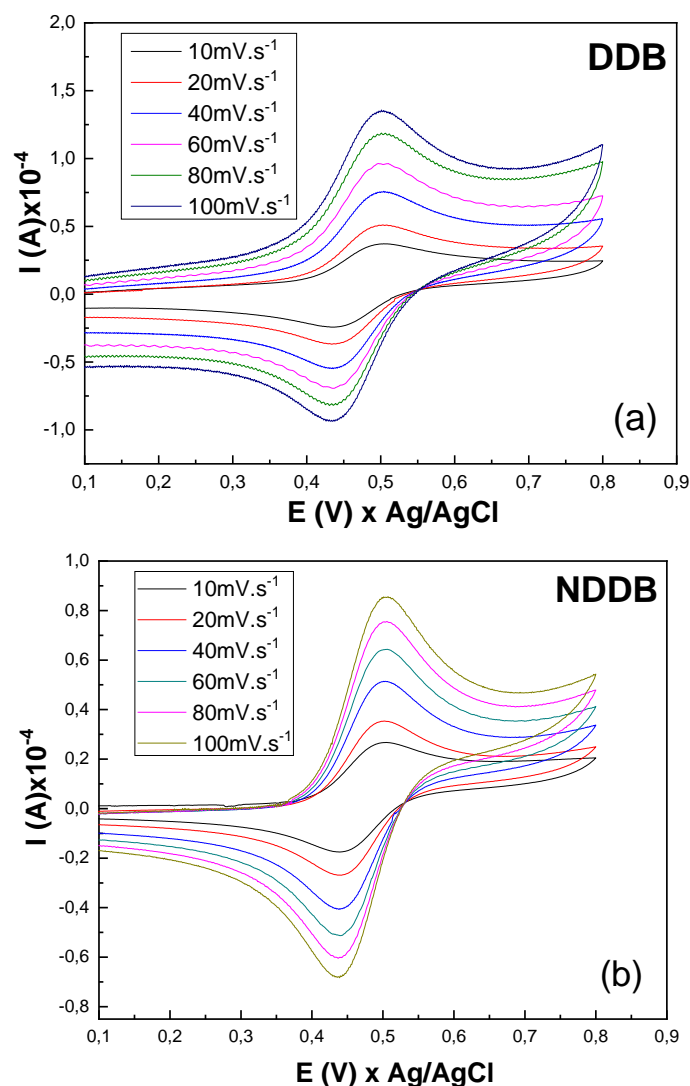


Figura 6. Voltamogramas Cíclicos do comportamento eletroquímico dos eletrodos de (a) DDB e (b) NDDB, utilizando o sistema redox em solução de ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ nas velocidades de varredura de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mV/s

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de DDB e NDDB no sistema diamante/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ foram analisados os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), e as intensidades das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da

velocidade de varredura (v). A Figura 7 apresenta os gráficos de I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e do ΔE_p em função da velocidade de varredura para os eletrodos de DDB e NDDB.

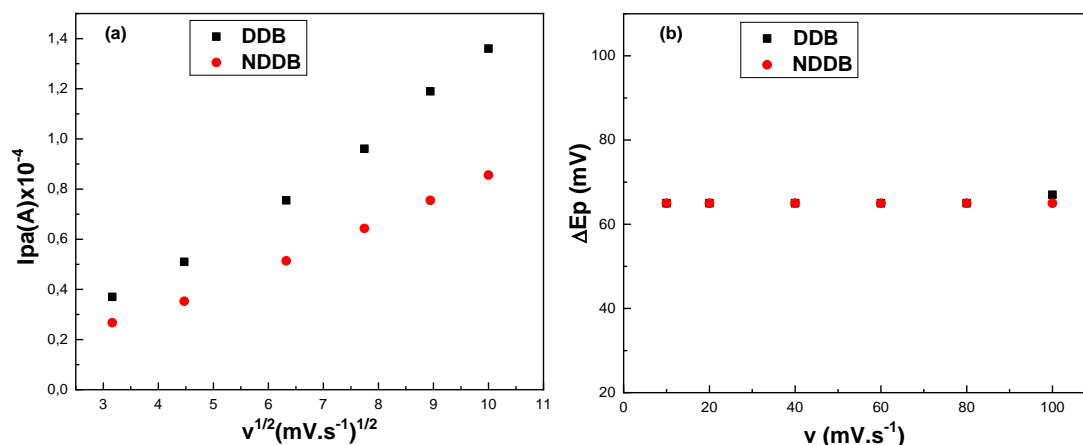


Figura 7. Gráficos de (a) I_{pa} em função das velocidades de varredura ao quadrado e de (b) ΔE_p em função das velocidades de varredura dos eletrodos de DDB e NDDB

O gráfico obtido dos ΔE_p em função das velocidades de varredura mostra que o comportamento dos eletrodos de DDB e NDDB foram bem similares, isto é, aumentando-se a velocidade de varredura, o ΔE_p permaneceu praticamente constante, no valor de 65 mV. Estudos mostram que em processos reversíveis tem-se que: a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, a razão da corrente de pico anódico e catódico é igual a unidade e independente de v , o potencial de pico não varia com a velocidade de varredura de potencial, a razão $I_p \cdot v^{-1/2}$ é constante e independente de v , e ΔE_p deve ser próximo de 59 mV/n (onde n é o número de elétrons envolvidos na reação).^{25,26} Portanto, os resultados confirmam que, embora a morfologia e a microestrutura dos filmes DDB

e NDDB sejam distintas, ambos os tipos de eletrodos dopados com boro apresentaram respostas eletroquímicas similares, isto é, apresentaram comportamento quase reversível considerando-se os critérios de reversibilidade apresentados. Embora os eletrodos de NDDB possuam altos teores de carbono sp^2 , os resultados indicam que estes carbonos não promoveram significativa adsorção que levassem a diminuição dos ΔE_p .

Segundo a equação de Randles-Sevcik (Equação 2), existe uma relação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, em sistemas reversíveis e quase-reversíveis com transferência de massa controlada por difusão.

$$I_p = (2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0) v^{1/2} \quad (2)$$

Sendo I_p , a corrente de pico (Ampere); n , o número de elétrons envolvidos na reação redox; A , a área do eletrodo (cm²); D , o coeficiente de difusão (para a solução de ferrocianeto é igual a $6,5 \times 10^{-6}$ cm²/s); C_0 , a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol/cm³) e v , a velocidade de varredura (V/s).

Se rearranjarmos a equação de Randles-Sevcik, isolando-se a área na equação 2, podemos obter informações a respeito da área efetiva do eletrodo, isto é, a área onde ocorrem as reações de óxido-redução (Equação 3). Observa-se que o primeiro termo da equação se refere ao coeficiente angular da reta obtida do gráfico de I_p versus $v^{1/2}$.

$$A = \frac{I_p}{v^{1/2}} \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0} \quad (3)$$

Aplicando-se a equação rearranjada para os eletrodos de DDB a área eletroquímica calculada foi de $7,68 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ e de $4,87 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ DDB e NDDB, respectivamente.

3.2. Degradação eletroquímica do composto bentazona

3.2.1. Purificação do composto orgânico bentazona

O composto orgânico bentazona purificado foi comparado com o padrão analítico Bentazon PESTANAL[®], adquirido da Sigma – Aldrich, através de CLAE no comprimento de onda 230 nm, que é o comprimento de onda de maior absorção desse composto. A Figura 8

mostra os espectros obtidos do padrão e do composto orgânico purificado. As amostras foram injetadas na concentração de 50 ppm de bentazona dissolvidas e 100 mM Na₂SO₄ com 0,02 % de TritonX-100. O tempo de retenção do composto bentazona em ambos os casos foi de 4 min, confirmando que ambos os compostos orgânicos apresentam a mesma fórmula molecular, porém observa-se que o valor da absorbância no padrão em relação ao composto purificado foi de aproximadamente 3,5 vezes maior, provavelmente porque o padrão sofre o processo de liofilização (retirada completa de moléculas H₂O absorvidas e adsorvidas) e o composto purificado não foi submetido ao procedimento de liofilização. O cromatograma obtido também indicou que o método de purificação utilizado foi eficiente.

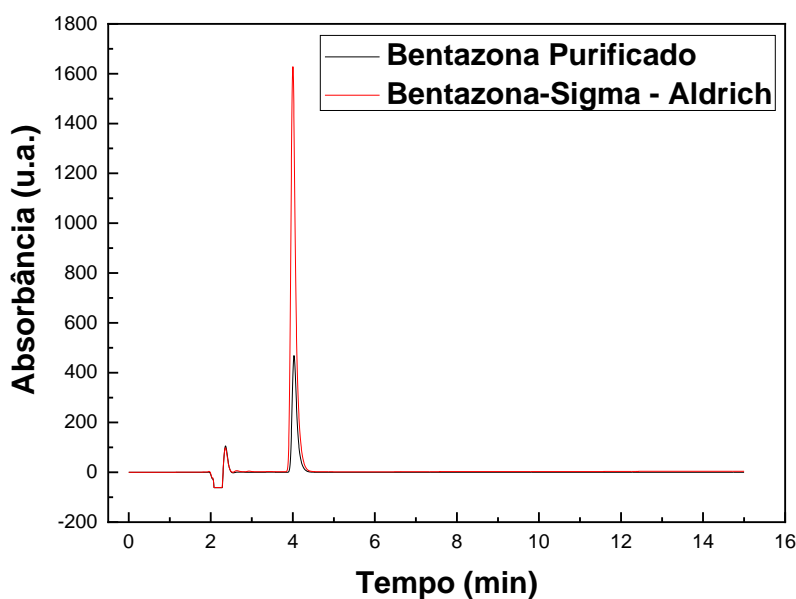


Figura 8. Espectros comprimento de onda 230 nm do composto orgânico bentazona purificado e do padrão obtido por CLAE

3.2.2. Variação do pH durante a degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona

O processo de degradação eletroquímica por cronopotenciometria do composto bentazona foi acompanhado por CLAE e a variação do pH, a partir do pH original foi realizada em um pHmetro de Bancada Digital

Microprocessado, Tecnopon, Modelo MPA-210 acoplado à célula eletroquímica. O valor do pH original variou entre 4,3 e 4,6. A Figura 9 mostra os gráficos obtidos da variação do pH original da solução durante a degradação eletroquímica do composto bentazona com os eletrodos de DDB e NDDB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻².

Dados da literatura indicam que o pH da solução, pode desempenhar um papel importante na degradação de vários poluentes orgânicos. Algumas propriedades como o estado de carga superficial e o potencial de banda plana, são altamente dependentes do pH, enquanto a atração ou a repulsão eletrostática entre a superfície do catalisador e a molécula orgânica, dependendo da forma iônica do composto orgânico (aniônico ou catiônico) aumenta ou inibe, respectivamente, a taxa de degradação máxima.^{27,28} No trabalho de Berberidou et al.,²⁹ o efeito do pH nas taxas iniciais de degradação do composto bentazona foi estudado e os resultados indicaram que a medida que o pH aumenta de 3,0 a 6,0 (pH natural), a taxa de degradação inicial, também

aumenta em um fator de aproximadamente 6, sendo pH 6,0 o mais favorável para a decomposição do herbicida. No entanto, as taxas de degradação gradualmente diminuem à medida que a fotocatalise se realiza em valores de pH progressivamente mais altos, neutros ou alcalinos.²⁹ Observando-se os gráficos da variação do pH durante a degradação (Figura 9) verifica-se que a variação de pH, a partir do pH original tanto para o eletrodo de DDB ficou entre pH 4,4 (pH original) e pH 6,1 nas duas densidades de corrente aplicadas e para o eletrodo de NDDB permaneceu entre pH 4,2 (pH original) e pH 5,1, sendo que na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻², praticamente não ocorreu variação. Lembrando que o composto bentazona é um ácido fraco com um valor de pKa de 3,3,²⁹ portanto, existe predominantemente de forma aniônica em ambientes aquáticos naturais.²⁹ Sendo assim, soluções com pH inferior a pH 6,0 são favoráveis para manter sua forma aniônica, favorecendo sua atração à superfície de eletrodos de diamante que, por sua vez possui alta estabilidade anódica por apresentar uma ampla janela de potencial.

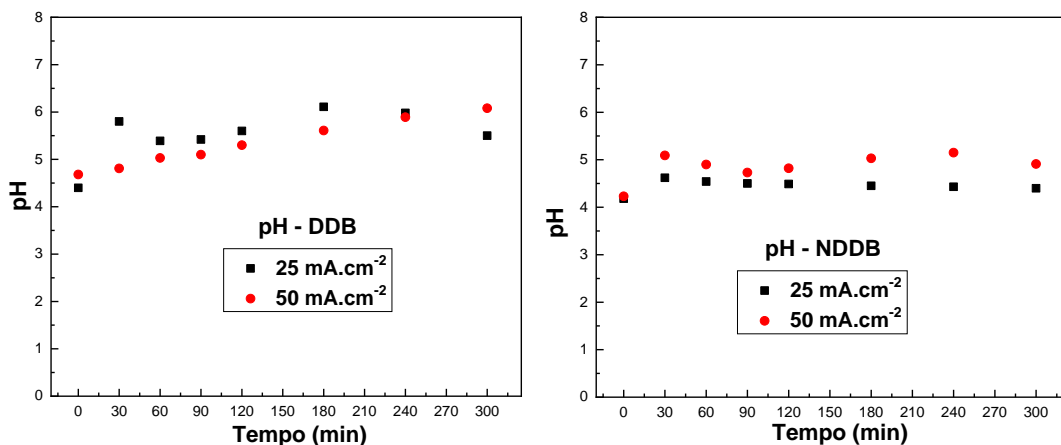


Figura 9. Gráficos de pH obtido nas degradações do composto bentazona, a partir do pH original para os eletrodos de (a) DDB e (b) NDDB

3.2.3 Degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona

As alíquotas coletadas durante os diferentes tempos de degradação

eletroquímica do composto orgânico bentazona foram submetidas à análise CLAE no comprimento de onda de 230 nm, onde o composto bentazona apresentou a maior absorção, nas condições experimentais utilizadas. A Figura 10 mostra o espectro de

absorção, realizado no CLAE, da degradação do composto bentazona com o eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} , sendo que na Figura 10 (a) é mostrado o espectro total da degradação no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figuras de 10 (b) a 10 (e) são mostradas as ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 3,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e 5,9 a 8,4 min, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 10 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de DDB com densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} , resultou na formação de sete intermediários. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona no intervalo de tempo de 90 a 120 min é praticamente a mesma e, que este não foi totalmente degradado a outros intermediários.

Na Figura 11 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de DDB na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figura 11 de (b) a (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 2,9 a 4,6 min; 4,7 a 5,5 min e de 5,7 a 9,0 min, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 11 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de DDB com densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} , resultou na formação de dez intermediários e ocorreu a formação de muitos pontos isobésticos, isto é, pontos onde dois ou mais composto orgânicos apresentam o mesmo comprimento de onda em um espectro de absorção. Também é

possível notar que a degradação do composto bentazona foi total nessa densidade de corrente.

Na Figura 12 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} no intervalo de tempo de 0 a 10 min e nas Figura 12 de (b) a 12 (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 2,9 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 6,7 a 8,5 min, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 12 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de NDDB com densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} , resultou na formação de oito intermediários e muitos pontos isobésticos. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona não foi total nessa densidade de corrente.

Na Figura 13 (a) é mostrado o espectro de absorção CLAE obtido da degradação eletroquímica do composto bentazona quando se utiliza o eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} no intervalo de tempo de 0 a 10 min e na Figura 13 de (b) a 13 (e) são mostrados em destaque os intervalos de tempo de 2,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 5,7 a 8,8 min, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 13 a degradação eletroquímica do composto bentazona utilizando-se o eletrodo de NDDB com densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} , resultou na formação de onze intermediários e muitos pontos isobésticos. Também é possível notar que a degradação do composto bentazona foi total nessa densidade de corrente.

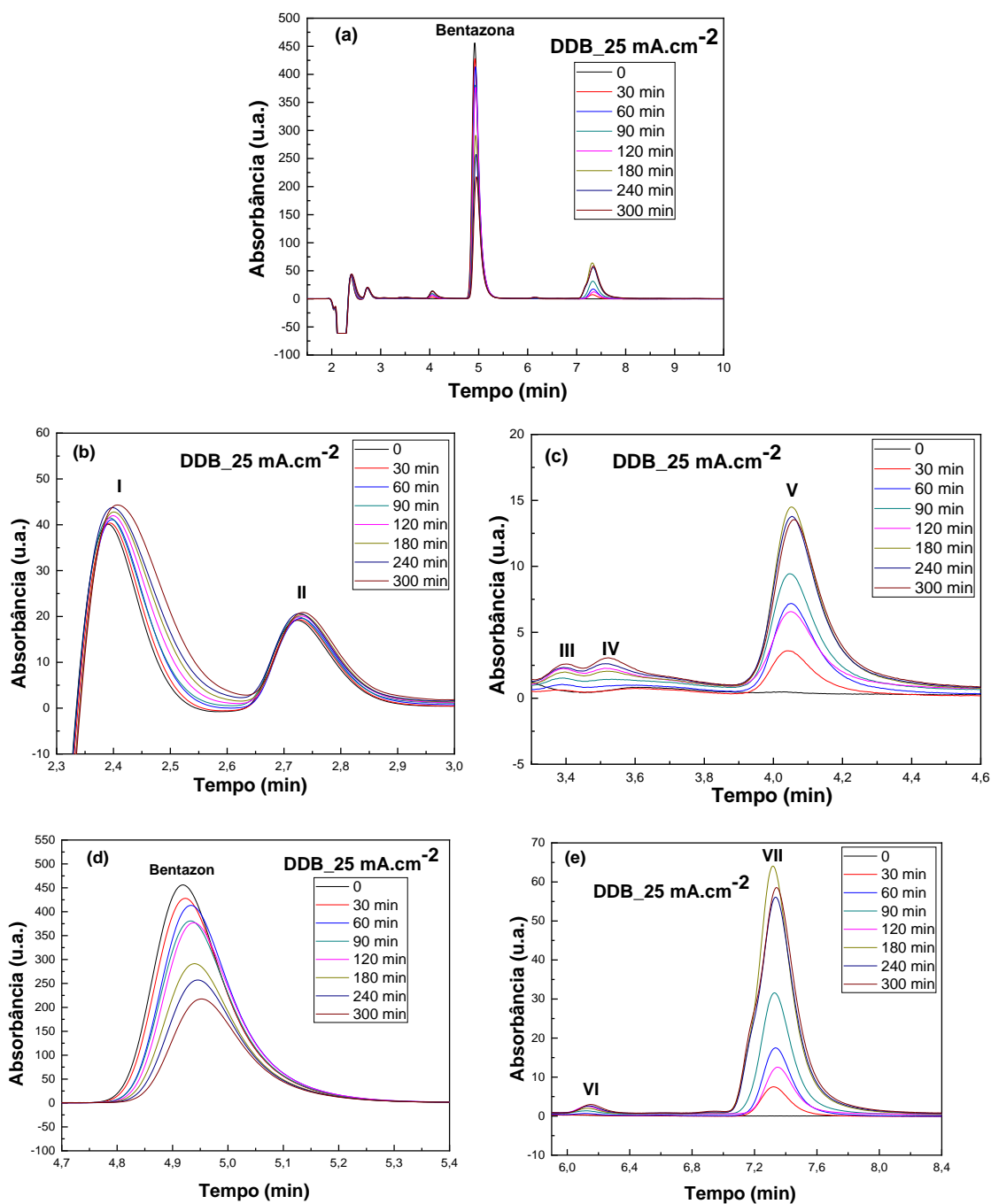


Figura 10. (a) Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻², (b) a (e) ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 3,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e 5,9 a 8,4 min, respectivamente

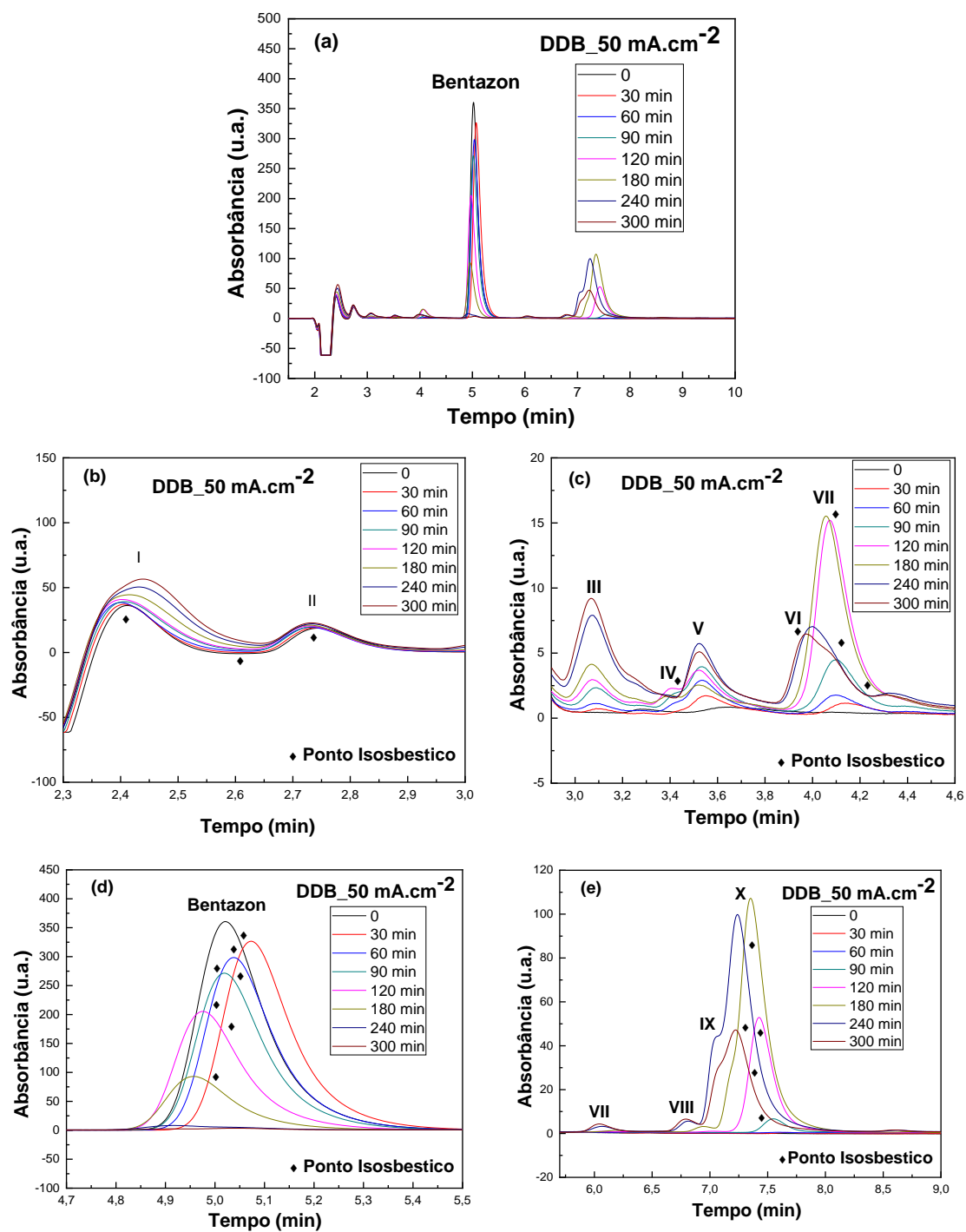


Figura 11. (a) Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de DDB na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻², (b) a (e) ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 3,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e 5,9 a 8,4 min, respectivamente

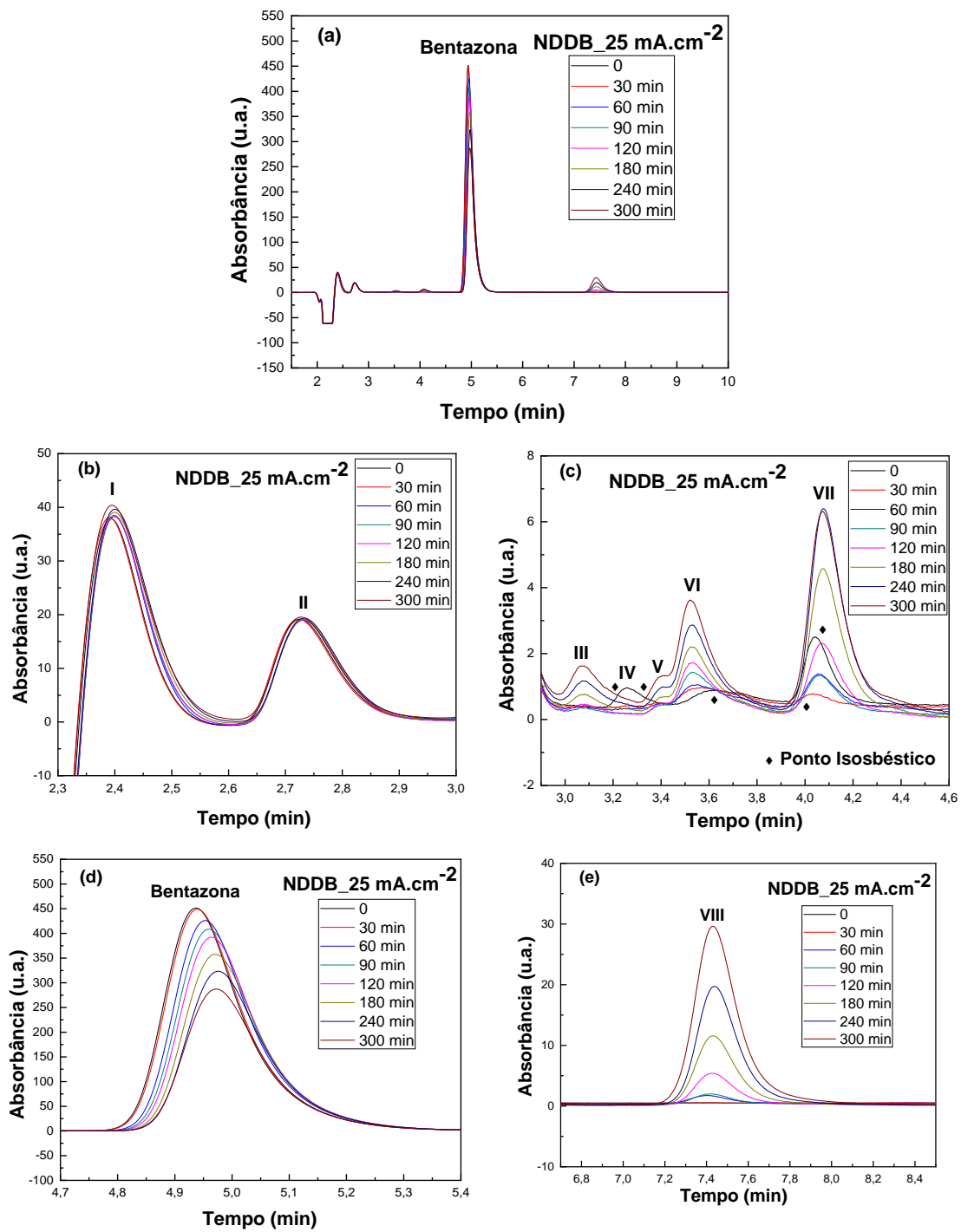


Figura 12. (a) Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻², (b) a (e) ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 3,0 min; 2,9 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 6,7 a 8,5 min, respectivamente

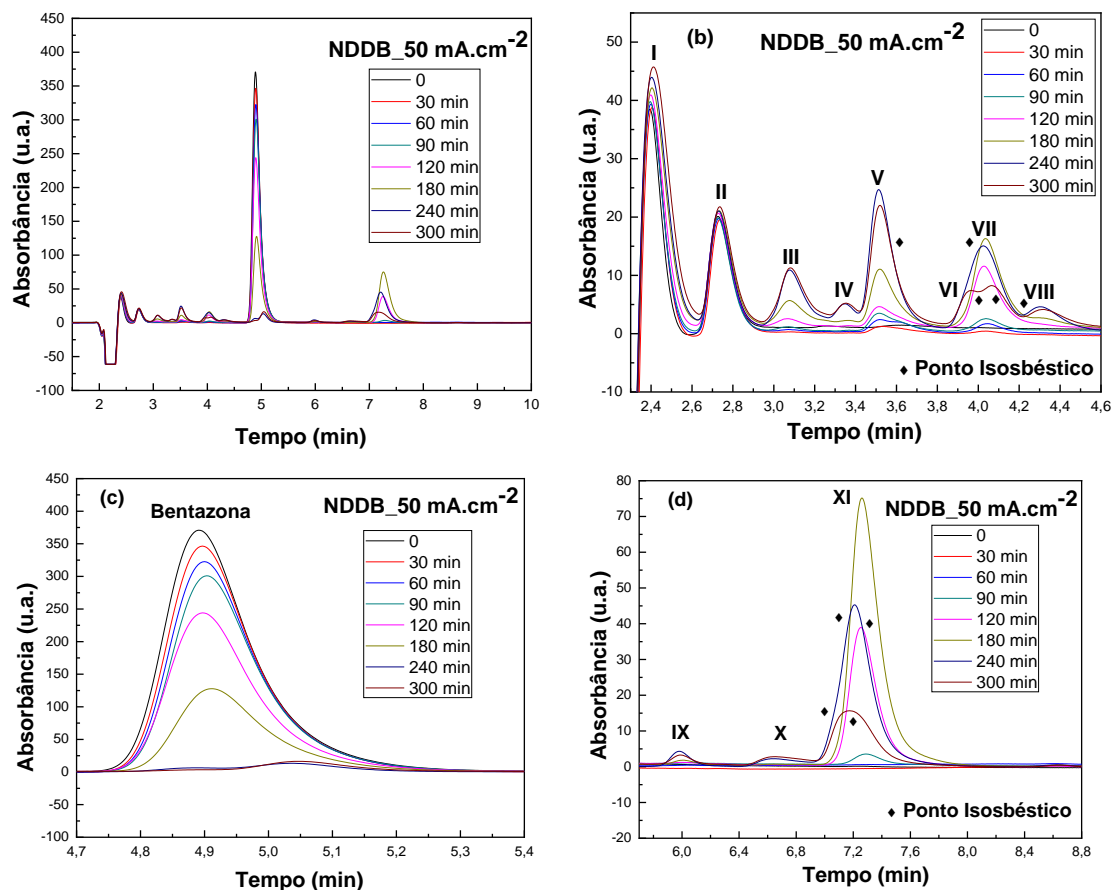


Figura 13. (a) Espectro de absorção CLAE obtidos na degradação do composto bentazona no eletrodo de NDDB na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} , (b) a (e) ampliações dos intervalos de tempo de 2,3 a 4,6 min; 4,7 a 5,4 min e de 5,7 a 8,8 min, respectivamente

O aparecimento dos pontos isobsticos denotam a existência de algum equilíbrio químico ácido-base e/ou tautomérico. O composto orgânico bentazona pertence à função orgânica enaminona por apresentar em sua estrutura o sistema conjugado N-C=C-C=O , o que leva a formação do equilíbrio imino-enamina em meio aquoso.³⁰ A Figura 14 apresenta os três centros nucleofílicos: no nitrogênio (1), no carbono α ligado ao grupo carbonila (3) e no oxigênio carbonílico (5) e dois centros eletrofílicos: no carbono carbonílico (4) e no carbono β ligado ao grupo carbonila (2), susceptíveis ao ataque eletrofílico. Centros nucleofílicos possuem carga negativa e conseqüentemente podem ser atacados por íons carregados positivamente (ataque nucleófilo), por outro lado centros eletrofílicos possuem carga positiva e podem ser atacados por íons carregados negativamente (ataque eletrofílico).

Os centros nucleofílicos e eletrofílicos são formados devido ao efeito mesomérico ou de ressonância que compostos que possuem em sua estrutura duplas conjugadas. Esses tipos de compostos são considerados etilenos capto-dativos típicos, devido ao efeito mesomérico dos substituintes acil e amino sobre a ligação dupla (o que também é denominado efeito *pushpull* de elétrons).³⁰

Quando o par de elétrons da dupla ligação é deslocado para o carbono de um grupo amina o efeito é classificado como efeito mesomérico negativo (-M) e quando o par de elétrons é atraído pelo oxigênio do grupo carbonila o efeito mesomérico é denominado efeito mesomérico positivo (+M).

O efeito mesomérico em enaminonas é, entre outras propriedades, responsável pela coexistência de isômeros conformacionais e configuracionais, devido à restrição rotacional

de ligações σ (aumento do caráter π das ligações N-C e C-CO) e à diminuição da barreira de isomerização da dupla ligação olefínica (ligação dupla entre carbonos), podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente. A Figura 15 mostra as quatro possíveis formas isoméricas predominantes,

porém a predominância e a interconversão entre elas dependem de diversos fatores estruturais, bem como sua configuração espacial, que poderão ser cis – s – cis, cis – s – trans, trans – s – cis e trans – s – trans.³¹ O equilíbrio tautomérico imino-enamina também pode favorecer o equilíbrio conformacional.³²

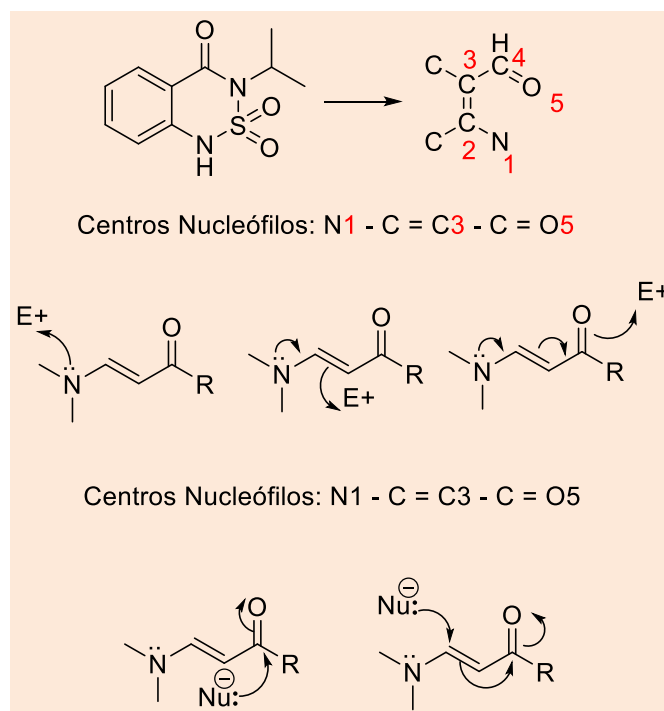


Figura 14. Centros nucleofílicos e eletrofílicos de um grupo enamina. Adaptado de Ferraz, H.M.C. et al., 2004³⁰

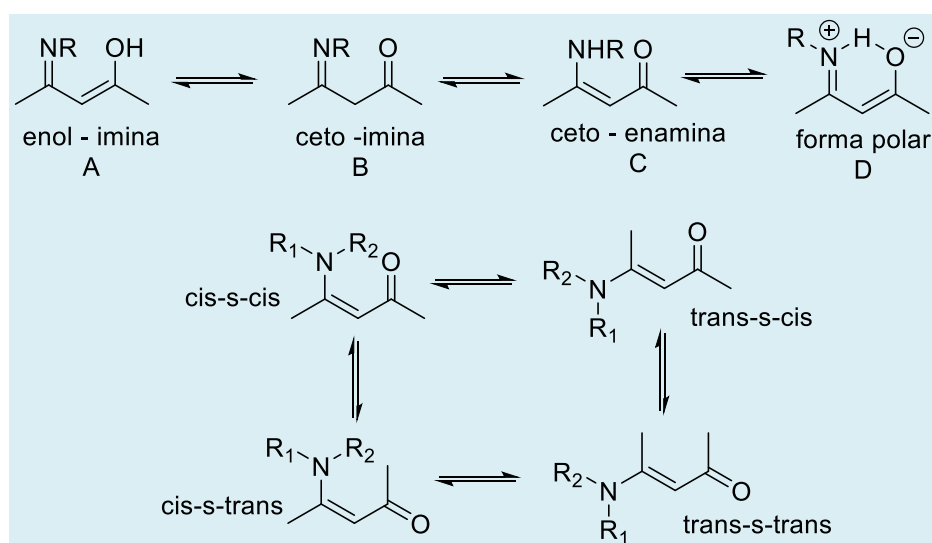


Figura 15. Isômeros conformacionais e configuracionais devido ao efeito mesomérico em enaminas e as configurações espaciais possíveis. Adaptado de Ferraz, H.M.C. et al.³¹

Segundo as pesquisas de Berberidou et al.²⁹ os derivados hidroxibentazona e/ou cetobentazona são as principais espécies intermediárias durante os primeiros estágios da degradação fotocatalítica do composto bentazona e em consequência dos ataques dos radicais $\text{OH}\cdot/\text{O}_2\cdot$ à molécula de bentazona. Esses ataques dão origem a isômeros com pseudo fórmulas moleculares $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}^-$ e $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2^-$. Essas descobertas são consistentes com a adição de um grupo hidroxilo em diferentes posições no composto original, para produzir derivados mono-hidroxilados. O ataque contínuo do radical $\text{OH}\cdot$ levaria à formação de mais intermediários hidroxilados distintos, confirmando que a reação de hidroxilação pode ocorrer em vários locais diferentes do composto bentazona, pois esse composto possui anel aromático, grupos metila e isopropila. Outros isômeros se formariam da perda do grupo SO_2 e abertura do anel aromático com pseudo fórmulas moleculares $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^-$, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ e $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Isômero com pseudo fórmula $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}^-$ também foi observado, resultante da perda de um grupo CO da molécula. A hidroxilação pode prosseguir ainda mais, resultando na formação de isômeros tri-hidroxilo e tetra-hidroxilo. A oxidação do anel aromático, em grupos metila e em grupos isopropila podem ainda resultar em isômeros hidroxila/ceto.²⁹

4. Conclusão

A degradação eletroquímica do composto orgânico bentazona, em ambos eletrodos, acompanhado por CLAE, mostrou a formação de vários intermediários e pontos isobésticos. A CLAE também indicou que com o eletrodo DDB na densidade de corrente de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ formaram-se sete intermediários enquanto em $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram observados dez intermediários. Para o NDDB, na densidade de corrente de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, formaram-se oito intermediários enquanto em $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram onze intermediários. Em relação ao comportamento dos eletrodos de

DDB e NDDB durante a degradação do composto orgânico bentazona, um estudo adicional e mais conclusivo deverá ser realizado onde as análises CLAE sejam acompanhadas de espectrofotometria de massa e/ou ressonância magnética nuclear para determinação das massas e fórmulas moleculares aproximadas, respectivamente, pois um estudo detalhado na obtenção dos intermediários poderá permitir a proposição de um mecanismo de degradação do composto orgânico bentazona em ambos eletrodos estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processos nº 2016/13393-9 e nº 2017/10118-0 e a Fatec Pindamonhangaba (Centro Paula Souza).

Referências Bibliográficas

- Neto, M. L. F.; Sarcinelli, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2009**, *14*, 69. [CrossRef]
- Damalas, C. A.; Eleftherohorinos, I. G. Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2011**, *8*, 1402. [CrossRef] [PubMed]
- Ministério da Saúde. *Boletim Epidemiológico Secretaria de Vigilância em Saúde*, 2013, 44.
- Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde/Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador, 2016.

- ⁵ Basf - The Chemical Company. Basagran 600. Disponível em: <www.agro.basf.com.br>. Acesso em: 20 setembro 2017.
- ⁶ Moreira, F. C.; Boaventura, R. A. R.; Brillas, E.; Vilar, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *202*, 217. [CrossRef]
- ⁷ Quiroz, M. A.; Sánchez-Salas, J. L.; Reyna, S.; Bandala, E. R.; Peralta-Hernández, J. M.; Martínez-Huitle, C. A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: role of anodic material. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *268*, 6. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Cavalcanti, E. B.; Garcia-Segura, S.; Centellas, F.; Brillas, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. *Water Research* **2013**, *47*, 1803. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ Montanaro, D.; Petrucci, E. Electrochemical treatment of remazol brilliant blue on a boron doped diamond electrode. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *153*, 138. [CrossRef]
- ¹⁰ Garrido, E. M.; Lima, J. L. C.; Delerue-Matos, C. M.; Brett, A. M. O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode. Application to the comercial herbicide. *Talanta* **1998**, *46*, 1131. [CrossRef]
- ¹¹ Santos, M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brasil, 2013. [Link]
- ¹² Forti, J. C.; Rocha, R. S.; Lanza, M. R. V.; Bertazzoli, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-Ethylanthraquinone. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *601*, 63. [CrossRef]
- ¹³ Williams, O. A.; Daenen, M.; D'Haen, J.; Haenen, K.; Maes, J.; Moshchalkov, V. V.; Nesládek, M.; Gruen, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 654. [CrossRef]
- ¹⁴ Azadfar, P.; Ghoranneviss, M.; Elahi, S. M.; Farhadyar, N.; Elahi, A. S. Growth of boron-doped diamond nanoclusters using the HFCVD technique. *Journal of Crystal Growth* **2015**, *415*, 166. [CrossRef]
- ¹⁵ May, P. W.; Ludlow, W. J.; Hannaway, M.; Heard, P.J.; Smith, J.A.; Rosser, K.N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*, 105. [CrossRef]
- ¹⁶ Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Philo, S. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2004**, *36*, 2477. [CrossRef]
- ¹⁷ Ferrari, A. C.; Robertson, J. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline Diamond. *Physical Review B* **2001**, *63*, 121405(R). [CrossRef]
- ¹⁸ Jeng, D. G.; Tuan, H. S.; Salat, R. F.; Fricano, G. J. Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates. *Applied Physics Letters* **1990**, *56*, 1968. [CrossRef]
- ¹⁹ Migliorini, F. L.; *Tese de doutorado*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brasil, 2014. [Link]
- ²⁰ Praver, S.; Nemanich, R. J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2004**, *362*, 2537. [CrossRef] [PubMed]
- ²¹ Migliorini, F. L.; Alegre, M. D.; Baldan, M. R.; Lanza, M. R. V.; Ferreira, N. G. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp²/sp³ hybridization at different boron levels. *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 97. [CrossRef]
- ²² Martin, H. B.; Argoitia, A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond

- ²³ electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, L133. [[Link](#)]
- ²⁴ Granger, M. C.; Swain, G. M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 4551. [[Link](#)]
- ²⁵ Wang, S.; Swope, V. M.; Butler, J. E.; Feygelson, T.; Swain G. M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases. *Diamond and Related Materials* **2009**, *18*, 669. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Aristov, N.; Habekost, A. Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *World Journal of Chemical Education* **2015**, *3*, 115. [[Link](#)]
- ²⁷ Xuezhang Liu, X.; Yu, T.; Weia, Q.; Yua, Z.; Xu, X. G. Enhanced diamond nucleation on copper substrates by employing an electrostatic self-assembly seeding process with modified nanodiamond particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2012**, *412*, 82. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Helali, S.; Dappozze, F.; Horikoshi, S.; Bui, T.H.; Perol, N.; Guillard, C. Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2013**, *255*, 50. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Philippidis, N.; Sotiropoulos, S.; Efstathiou, A.; Poullos, I. Photoelectrocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid using TiO₂/Ti electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *204*, 129. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Berberidou, C.; Kitsioua, V.; Kazalaa, E.; Lambropouloua, D. A.; Kourasa, A.; Kosmab, C. I.; Albanisb, T. A.; Poullosa, I. Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, *200*, 150. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Ferraz, H. M. C.; Pereira, F. L. C. Síntese de Enaminonas. *Química Nova* **2004**, *27*, 89. [[CrossRef](#)]
- ³² Ferraz, H. M. C.; Gonçalo, E. R. S. Preparações e aplicações sintéticas recentes de enaminonas. *Química Nova* **2007**, *30*, 957. [[CrossRef](#)]
- ³³ [Katritzky](#), A. R.; [Ghiviriga](#), I.; [Oniciu](#), D. C.; [O'Ferrall](#), R. A. M.; [Walsh](#), S. M. Study of the enol-enaminone tautomerism of α -heterocyclic ketones by deuterium effects on ¹³C chemical shifts. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1997**, *2*, 2605. [[CrossRef](#)]