



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

# **Crescimento de filmes dopados com boro aplicados ao reator para tratamento de água via processo oxidativo avançado (POA)**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

William Diniz de Toledo (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [william.diniz@unifesp.br](mailto:william.diniz@unifesp.br)

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)

E-mail: [neidenei@las.inpe.br](mailto:neidenei@las.inpe.br)

## COLABORADORES

Dra. Nazir Monteiro dos Santos (LAS/CTE/INPE)

E-mail: [nazir.santos@las.inpe.br](mailto:nazir.santos@las.inpe.br)

**Julho de 2013**

## RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2012 tem como objetivo obter filmes de diamante dopado por boro (Ti/DDB) como eletrodos de alto desempenho e realização das características morfológicas, estruturais e de superfície dos mesmos. Posteriormente os eletrodos obtidos podem ser utilizados em um reator eletroquímico para tratamento de água via processo oxidativo avançado (POA). Os filmes foram crescidos sobre substrato de titânio (Ti) pelo método de deposição química a vapor ativado por filamento quente de tungstênio numa condição de baixa pressão e alta temperatura. O substrato de Ti foi submetido a um pré-tratamento de superfície para aumento de sua rugosidade através do jateamento com esferas de vidro seguido de sua limpeza para a retirada de gorduras e qualquer outra impureza e a deposição de diamante microparticulado através de um processo conhecido como semeadura. As condições de crescimento dos filmes de diamante dentro do reator consistiram na mistura gasosa de metano e hidrogênio em uma condição de não equilíbrio termodinâmico mantendo-se a concentração de 1,5 % de metano ( $\text{CH}_4$ ) e 98,5% de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), onde o boro era adicionado ao sistema através do arraste com hidrogênio da solução de trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) diluído em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) no caso das dopagens referentes aos filmes de 30000 ppm e da solução de trimetilborato  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$  diluída em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) na dopagem referente aos filmes de 20000 ppm. Os filmes de diamante dopados foram caracterizados e analisados através da Espectroscopia Raman, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Ainda nesta etapa do presente trabalho foi feita a montagem do reator eletroquímico consistindo desde sua estrutura, válvulas de controle de fluxo, tubulação, sistema de refrigeração, bomba para o fluxo do eletrólito e fonte de alimentação para posterior realização de testes de seu funcionamento.

## LISTA DE FIGURAS

|   | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 2.1 Pedra de Ilminita.....  | 4           |
| 2.2 Pedra de Rutilo.....  | 4           |
| 2.3 Representação da célula unitária HC.....  | 4           |
| 2.4 Representação da célula unitária CCC.....                                       | 5           |
| 2.5 Representação da estrutura cristalina das formas alotrópicas<br>do carbono..... | 5           |
| 2.6 Fórmula estrutural do trimetilborato.....                                       | 6           |
| 2.7 Planos ((100),(110),(111)), aplicados na célula cúbica do<br>diamante.....      | 8           |
| 2.8 Representação do processo de deposição do filme de<br>diamante.....             | 9           |
| 4.1 Representação de um reator CVD ativado por filamento quente....                 | 11          |
| 4.2 Representação da lei de Bragg para a difração de raios X.....                   | 16          |
| 5.1 Espectro RAMAN para a amostra de 20000 ppm.....                                 | 17          |
| 5.2 Espectro RAMAN para a amostra de 30000 ppm.....                                 | 18          |
| 5.3 Difratograma para a amostra de 20000 ppm.....                                   | 19          |
| 5.4 Difratograma para a amostra de 30000 ppm.....                                   | 19          |
| 5.5 MEV para a amostra de 20000 ppm.....  | 20          |
| 5.6 MEV para a amostra de 30000 ppm.....  | 20          |
| 5.7 Estrutura final do reator eletroquímico.....                                    | 21          |
| 5.8 Modelo do reator desenvolvido em vistas laterais e parciais.....                | 22          |

## SUMÁRIO

|  | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| 1 INTRODUÇÃO.....  | 1           |
| 2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....   | 3           |
| 2.1 Diamante /Titânio.....   | 3           |
| 2.2 Semicondução extrínseca do filme de diamante.....  | 5           |
| 2.3 Técnicas de crescimento de filmes de diamante.....   | 7           |
| 2.4 Síntese da química da fase vapor no crescimento do filme de<br>diamante CVD.....                                   | 7           |
| 3 OBJETIVO.....  | 9           |
| 3.1 Objetivo geral.....  | 9           |
| 3.2Objetivos específicos.....  | 9           |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL-MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 10          |
| 4.1 Processo de crescimento de diamante CVD.....   | 10          |
| 4.2 Equipamentos utilizados.....   | 12          |
| 4.3 Materiais utilizados.....  | 12          |
| 4.4 Preparação do substrato.....   | 12          |
| 4.5 Processo de semeadura ou “seeding”.....  | 13          |
| 4.6 Técnicas de caracterização.....  | 13          |
| 4.6.1 Análise morfológica.....   | 13          |
| 4.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....   | 14          |
| 4.6.2 Análise Estrutural.....  | 14          |
| 4.6.2.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN.....  | 14          |
| 4.6.2.2 Difratomia de raios X.....   | 15          |
| 5 RESULTADO E DISCUSSÕES.....  | 16          |
| 5.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN.....  | 16          |
| 5.2 Difratomia de raios X.....   | 18          |
| 5.5 Microscopia eletrônica de varredura.....   | 20          |
| 5.6 Montagem do reator eletroquímico para tratamento de água e efluentes<br>via processo oxidativo avançado (POA)..... | 21          |
| 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....  | 22          |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 44 |
|---------------------------------|----|



## 1 INTRODUÇÃO

O uso metódico de substâncias químicas pelo homem no decorrer de sua história utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos e a conseqüente inovação em seu modo de vida pode ser descrita como um fator constante, uma vez que não existem campos de visão onde o ser humano e o mundo que o circunda esteja desagregado da mesma.

Historicamente, o combate as pragas em lavouras data do ano de 70 d.c com o uso de minerais, sendo recomendado neste período por Pliny o uso de arsênio para matar insetos e cronologicamente observa-se que no século XI os chineses usavam o sulfeto de arsênio para o mesmo fim [1]. Nos tempos modernos, com o avanço científico e tecnológico, uma vasta gama de compostos químicos definidos como agrotóxicos podem ser utilizados para o controle de pragas e doenças de plantas, visto a necessidade de elevar o nível de produção em função da crescente demanda populacional. Contudo, observa-se que essa necessidade crescente de agrotóxicos utilizados para o cultivo de grãos molda-se em um problema denominado como impacto ambiental.

Os agrotóxicos classificam-se em: pesticidas (combatem insetos em geral), fungicidas (combatem ao fungo) e herbicidas (matam as plantas invasoras ou daninhas). Respectivamente, destacando-se os pesticidas, tem-se sua respectiva classificação como: Inseticidas de origem vegetal, inseticidas inorgânicos e inseticidas organossintéticos, a esta última classificação podemos citar como classe dos inseticidas organossintéticos os seguintes grupos químicos: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretroides [2].

A falta de fiscalização e da criação ou divulgação dos tratamentos residuais de águas superficiais e subterrâneas gerados pelo uso de pesticidas

nas lavouras além de comprometer os recursos naturais comprometem simultaneamente a qualidade de vida. A saber, o histórico legislativo brasileiro acerca do âmbito relacionado aos agrotóxicos passa por desde o decreto que aprova o regulamento de Defesa Sanitária Vegetal (ano de 1934), definindo que os agrotóxicos até então chamados legalmente de “químicos caracterizados como inseticidas e fungicidas” poderiam ser chamados de defensivos agrícolas, passando para a Lei dos Agrotóxicos (ano de 1989), trazendo consigo a necessidade de avaliação ambiental e substituindo o termo de “defensivos agrícolas” para agrotóxicos [3]. Segundo a lei de 1989, a definição legal de agrotóxicos considera que agrotóxicos e afins são *“os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos”* [4].

Para a realização do tratamento de águas contaminadas por decorrência do uso de pesticidas, pode-se empregar um POA (Processo Oxidativo Avançado), definido como um processo que ocorre a pressão e a temperatura próxima ao ambiente e que envolve a geração de radicais hidroxilas em quantidades suficientes para promover a purificação da água [5]. Para tanto, pode-se utilizar como um POA, um reator de tratamento eletroquímico consistindo desde sua estrutura, válvulas de controle de fluxo, tubulação, sistema de refrigeração, bomba para o fluxo do eletrólito e fonte de alimentação. Conjuntamente utilizam-se eletrodos de diamante dopados com boro, BDD (Boro Doped Diamond), sendo que a finalidade da introdução do dopante na matriz do filme contribui para a obstrução da rede cristalina e a geração de cargas na rede, permitindo a condutividade do material, uma vez que o filme de diamante é caracterizado por ser um material isolante. Os



eletrodos de BDD podem ser obtidos a partir da técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) que consiste na formação de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos dentro de um reator numa condição de não equilíbrio termodinâmico [6].

## **2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS**

### **2.1 Diamante/Titânio**

Verifica-se com o auxílio de uma tabela periódica que o Titânio é um elemento químico de símbolo Ti, que possui número atômico 22 com massa atômica de 47,90 u. As principais fontes naturais de Ti são a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), figura 2.1, da qual obtém-se a maior parte do Ti, e em seguida o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), figura 2.2. O elemento também ocorre em muitos outros minerais. É obtido por aquecimento do óxido com carbono e cloro para dar  $\text{TiCl}_4$  que é reduzido no processo Kroll pelo magnésio [7,8]. Considera-se o Titânio como um elemento de transição com excelentes propriedades físico-químicas como, baixa massa específica, dúctil, possui excelente resistência à corrosão, além de ser um material economicamente viável [9]. Conforme a representação das células unitária na figura 2.3 e 2.4, o titânio possui estrutura hexagonal compacta (HC) em temperatura ambiente, sendo termodinamicamente estável até a temperatura de 1155 K, na qual se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) que se mantém estável até ser atingida a temperatura de fusão de 1941 K [10]. Sua principal aplicação é em grande número de ligas fortes, resistentes à corrosão, para aeronaves, navios e indústria química.

O diamante é um material singular devido a suas excelentes propriedades, tais como a alta dureza, baixo coeficiente de atrito menor que o teflon<sup>®</sup>, baixa taxa de desgaste, alta condutividade térmica, ser um isolante elétrico quase perfeito, inerte quimicamente e ópticamente transparente desde o comprimento de onda visível até o ultravioleta [11].

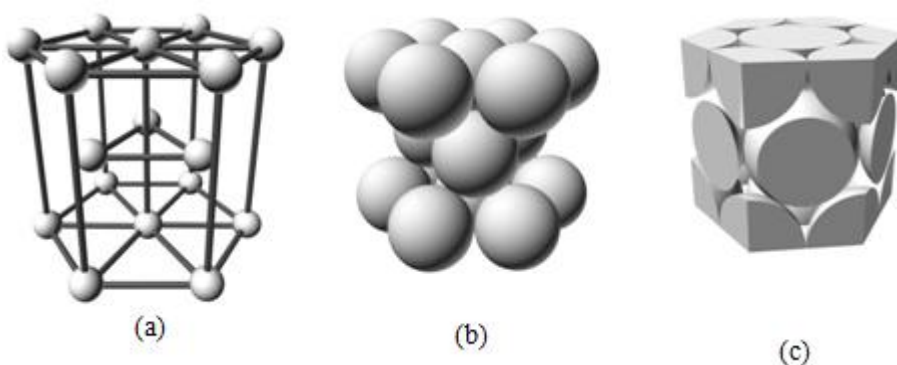
Destaca-se ainda que o diamante e o grafite são formas alotrópicas do carbono, possuindo diferentes estruturas cristalinas conforme esquematizado na figura 2.5.



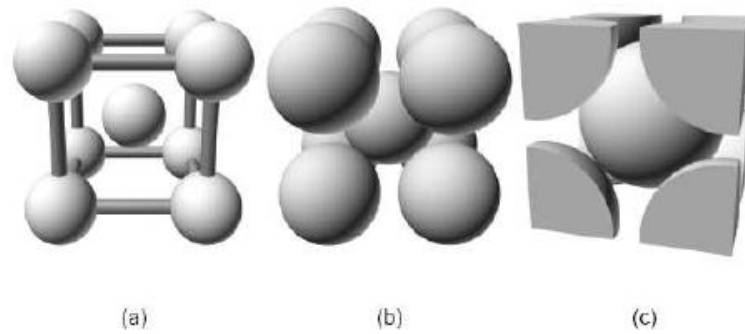
**Figura 2.1** - Pedra de Ilminita



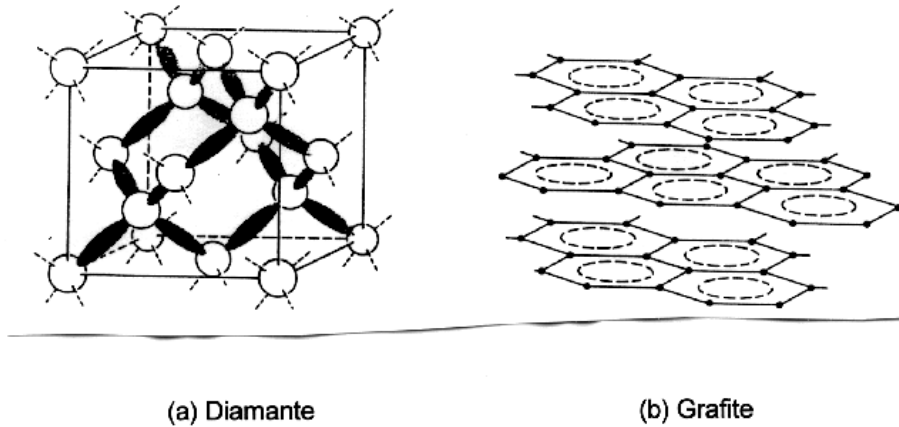
**Figura 2.2** - Pedra de Rutilo



**Figura 2.3** - Representação da célula unitária HC: (A) Posições atômicas; (B) Arranjo atômico; (C) Átomos dentro da célula unitária



**Figura 2.4** - Representação da célula unitária CCC: (A) Posições atômicas; (B) Arranjo atômico; (C) Átomos dentro da célula unitária

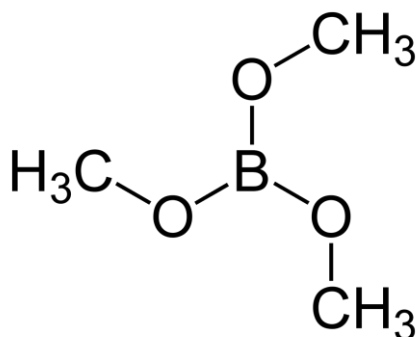


**Figura 2.5** - Representação da estrutura cristalina das formas alotrópicas do carbono.

## 2.2 Semicondução extrínseca do filme de diamante

Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro (*Boron Doped Diamond*– BDD), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o material com características de semicondutor a semi-metálico [12]. Esta possibilidade de semicondução do material denomina-se semicondução extrínseca, pois resulta da adição de impurezas, conhecidas como dopantes, e o processo de inclusão dessas componentes conhecido como dopagem.

Existem dois tipos de condução extrínseca: tipo n, quando portadores de carga negativa dominam, e tipo p, no qual portadores de carga positiva dominam. Devido ao caráter do presente trabalho dar-se-á uma maior ênfase teórica em semicondutores do tipo p, tratando-se do caso particular da explicação para a condução do BDD. Quando o Boro, átomo do grupo III A, forma uma solução sólida com o Carbono, átomo do grupo IV A, seus três elétrons de Valência o deixam com um elétron de valência a menos que os necessários para a ligação com os quatro átomos de carbono adjacentes. A deficiência dos elétrons de valência no dopante do grupo III A produz um nível receptor perto da banda de valência para a banda de energia do Carbono. Assim um elétron do carbono pode ser facilmente promovido para esse nível receptor gerando um buraco (ou seja, um portador de carga positiva) [13]. Para a adição de boro no processo de crescimento do filme de diamante utilizou-se uma solução de Óxido de Boro  $B_2O_3$  em metanol  $CH_3OH$  produzindo uma solução de trimetilborato  $(CH_3)_3BO_3$ , conforme a fórmula estrutural na figura 2.6.



**Figura 2.6** - Fórmula estrutural do trimetilborato

### 2.3 Técnicas de crescimento de filmes de diamante

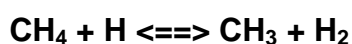
A técnica conhecida como CVD (*Chemical vapor deposition*) foi desenvolvida em 1960 por um grupo japonês e trata-se da deposição química a vapor ativada por filamento quente para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão. Na técnica de CVD observa-se a diferença entre os diamantes obtidos de forma sintética ao comparar-se com o diamante em sua forma natural através das respectivas orientações dos grãos ao longo do filme, ou seja, o diamante natural possui uma única orientação enquanto o diamante sintético possui diferentes orientações.

Existe outra técnica importante que se assemelha mais a formação natural do diamante que é HPHT (*high-pressure/high-temperature*), mas é pouca utilizada por trabalhar em temperaturas da ordem de 1670 K e pressões da ordem de 5.000.000 KPa enquanto a técnica CVD trabalha com temperaturas em torno de 1270 K e pressões subatmosféricas entre 1 e 10 KPa.

### 2.4 Síntese da química da fase vapor no crescimento do filme de diamante CVD

Para compreensão da formação do filme de diamante, listaram-se os seguintes processos de reações que ocorrem no interior do reator [14]:

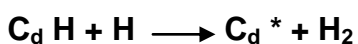
- Abstração de um átomo de hidrogênio do metano por um átomo de hidrogênio monoatômico e a formação de um radical metila e gás hidrogênio ao final do processo:



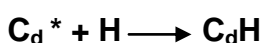
- Para melhor compreensão representa-se  $\text{C}_d^*$  como uma posição ativa, ou seja, um carbono que se ligou ao substrato ou esteja ligada a um

outro carbono que já esteja associado a rede cristalina de crescimento do filme de diamante e possua no mínimo um hidrogênio para ser abstraído, e  $C_d CH_3$  representa uma radical metila ligado a superfície do substrato:

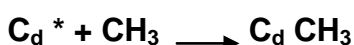
- Abstração de hidrogênio da superfície:



➤ Recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com as posições ativas:



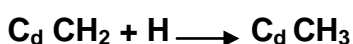
- Adição do radical metila na superfície;



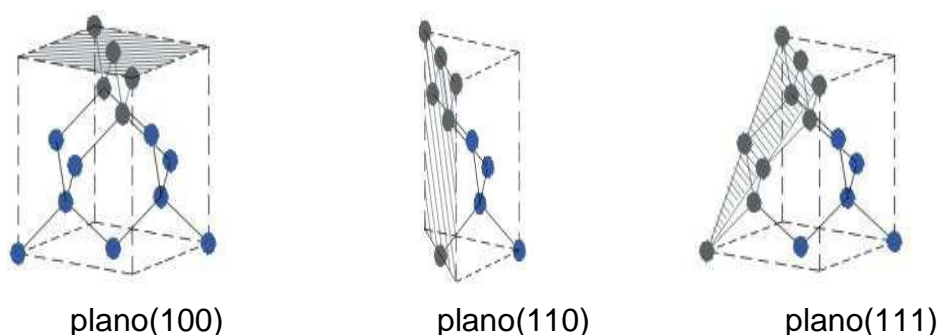
- Abstração de hidrogênio do radical metila ligado a superfície;



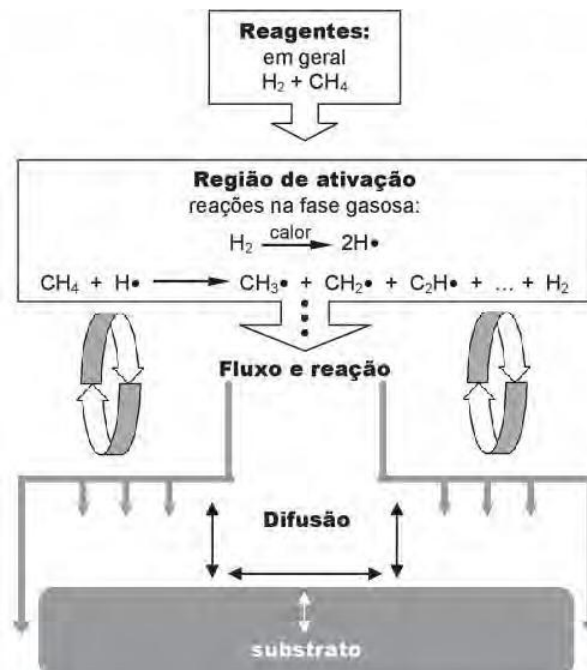
- Recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com  $CH_2$ .



Este processo ocorre sobre toda a superfície formando uma nova camada de diamante que caracteriza a direção de crescimento conhecida como orientação cristalográfica. Pode ocorrer de três formas distintas que são representadas pela imagem 2.7. Para maior esclarecimento a imagem 2.8 demonstra um esquema do processo de deposição do filme de diamante.



**Figura 2.7** - Planos ((100), (110), (111)), aplicados na célula cúbica do diamante.



**Figura 2.8** - Representação do processo de deposição do filme de diamante.

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivo geral

Produção e caracterização de filmes de diamante dopados com boro sobre substrato de titânio e a realização da montagem e testes de funcionamento de um reator eletroquímico para o tratamento de água e efluentes via processo oxidativo avançado (POA).

#### 3.2 Objetivos específicos

- Crescimento de filmes de diamante dopado com Boro em diferentes soluções de dopagem como eletrodos de Alto Desempenho;
- Caracterizações Morfológicas, Estruturais e de superfície dos Filmes;
- Montagem de um reator eletroquímico para tratamento de água e efluentes via processo oxidativo avançado (POA).
- Testes do funcionamento do reator eletroquímico.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS

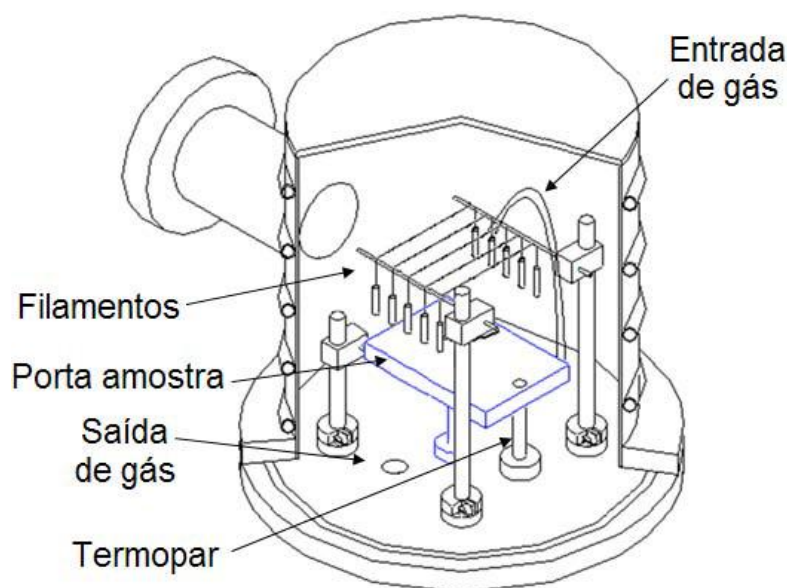
### 4.1 Processo de crescimento de diamante CVD

Para a obtenção da formação do diamante faz-se necessário o uso de um reator ativado por filamento quente consistente com a técnica CVD. A metodologia para o crescimento dos filmes no presente trabalho consiste em um reator descrito pela imagem 4.1, no qual é criada uma atmosfera no interior do mesmo propícia para o crescimento do filmes. A atmosfera no interior do reator se compõe da mistura de gases como 98,5% de H<sub>2</sub> e 1.5% de CH<sub>4</sub> totalizando um fluxo de 200 sccm (*standard centimeter cubic minute*) responsáveis pelo crescimento do filme, e a adição do dopante por arraste com gás H<sub>2</sub> da solução de trimetilborato para o interior do reator em um fluxo de 35 sccm. Sendo uma característica da técnica de crescimento adotada, utilizou-se uma baixa pressão de 40 Torr e uma elevada temperatura de 923 K na base do substrato de Ti utilizando para tal alcance de temperatura uma corrente de aproximadamente 21 A. O controle da temperatura dá-se em favor da corrente que passa por 5 filamentos de tungstênio de 0,85 µm dispostos a uma distância de 5 mm da base do substrato de Ti, sendo responsáveis pela liberação de calor ao sistema que possibilita a quebra do H<sub>2</sub> em H-(hidrogênio monoatômico) e do CH<sub>4</sub> em CH<sub>3</sub>- (radical metila).

O tempo de crescimento foi estipulado a partir de outros trabalhos anteriores da equipe, tomando-se uma faixa de 16 h para o crescimento dos filmes. No decorrer do crescimento as variáveis como temperatura, pressão, concentrações dos gases devem ser mantidas de forma a não permitir elevadas flutuações de seus valores pré-determinados. Para isso, o reator de crescimento é composto por: (1) bomba de vácuo, capaz de manter a pressão nos valores determinados para o experimento; (2) fluxímetros onde se controla a proporção do fluxo dos gases (CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>) para dentro do reator; (3) um rotâmetro utilizado para controlar o fluxo do H<sub>2</sub> adicional que passa por um borbulhador para carregar o dopante para o reator; (4) um termopar utilizado



para determinar a temperatura na base do substrato; (5) uma fonte DC responsável para manter a corrente constante durante o processo de crescimento. A dopagem do filme é obtida a partir de uma solução de trimetilborato utilizada com concentração de boro/carbono (B/C) controlada dissolvido em metanol. Esta solução é colocada em um borbulhador em banho-maria mantido a temperatura de 30 ° C, para garantir a pressão de vapor constante dentro do mesmo.



**Figura 4.1** - Representação de um reator CVD ativado por filamento quente.

O dopante foi adicionado à fase gasosa no crescimento do filme de diamante utilizando-se uma solução de trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) dissolvido em metanol ( $CH_3OH$ ) para obtenção dos eletrodos de 30000 ppm e uma solução de trimetilborato  $(CH_3O)_3B$  diluído em metanol ( $CH_3OH$ ) no caso dos eletrodos de 20000 ppm, ambas concentrações em ppm (partes por milhão) referentes a proporção dos átomos de boro em relação aos átomos de carbono (B/C) na solução.

## **4.2 Equipamentos utilizados**

- Um banho de ultrassom.
- Um reator de aço inox refrigerado, com entrada e saída de gases, suporte para filamentos e porta substrato com altura regulável.
- Um rotâmetro.
- Um borbulhador.
- Uma bomba mecânica de vácuo.
- Um controlador de fluxo de gás e fluxímetros.
- Um controlador de pressão.
- Um medidor de temperatura conectado a um termopar.
- Uma fonte de corrente contínua.

## **4.3 Materiais utilizados**

- Acetona.
- Metanol.
- Uma solução de pó de diamante 0,25 $\mu$ m com hexano.
- Substrato de Titânio de dimensões 2,5 x 2,5 cm.
- Filamentos de tungstênio de 85 $\mu$ m de diâmetro.
- Solução de óxido de boro dissolvido em metanol.
- Gás Hidrogênio (H<sub>2</sub>).
- Gás Metano (CH<sub>4</sub>).

## **4.4 Preparação do substrato**

As placas de Titânio foram submetidas a um pré-tratamento na sua superfície, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade. Na sequência, a superfície foi limpa, utilizando sempre um béquer

devidamente tampado com papel alumínio, e uma quantidade de solução suficiente para cobrir a amostra por completo. A amostra foi colocada em um banho de ultrassom, por um tempo de 15 min em água, sendo que, passado esse tempo, troca-se a água e deixa a amostra ser limpa por mais 15 min. Após este procedimento, deixa-se secar a amostra em temperatura ambiente e a coloca dentro de um béquer contendo acetona, por um tempo de 30 min, com a finalidade de retirar gorduras e quaisquer outras impurezas.

#### **4.5 Processo de semeadura ou “seeding”**

Este processo é conhecido por semeadura, ou “seeding” em inglês, sendo realizado antes do crescimento do filme, buscando preparar a superfície do substrato para aumentar a taxa de nucleação. Um béquer devidamente tampado, contendo o substrato de Ti mergulhado em solução n-hexano mais diamante particulado de 0,25  $\mu\text{m}$  é colocado no banho de ultrassom por 60 min. Posteriormente o substrato foi colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 10 min no banho de ultrassom. Os substratos foram retirados e secos dentro da capela em condições ambiente e apenas os livres de manchas ou excesso de pó foram utilizados. O ultrassom promove o choque das partículas de diamante com a superfície do Ti, incrustando e formando uma camada fina de partículas que serão a base para o crescimento do filme, sendo este processo utilizado para aumentar a taxa de nucleação do filme.

#### **4.6 Técnicas de caracterização**

São apresentadas as caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes para as concentrações no nível de dopagem estabelecidas.

##### **4.6.1 Análise morfológica**

A morfologia dos filmes foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Ela é uma ferramenta essencial para o estudo de

superfícies, pois permitem a análise de seção de corte transversal da amostra (espessura do filme), diferenciação de fases, trincas e interface.

#### **4.6.1.1 Microscopia eletrônica de varredura**

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons com aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro varre repetidamente a superfície da amostra. Pequenas variações na topografia da superfície produzem variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários-elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela de televisão em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. O MEV é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares, permitindo a monitoração de variações de composição em escala microestrutural.

#### **4.6.2 Análise estrutural**

Nesta análise, avaliaram-se os espectros estendidos obtidos a partir da espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-x.

##### **4.6.2.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN**

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena

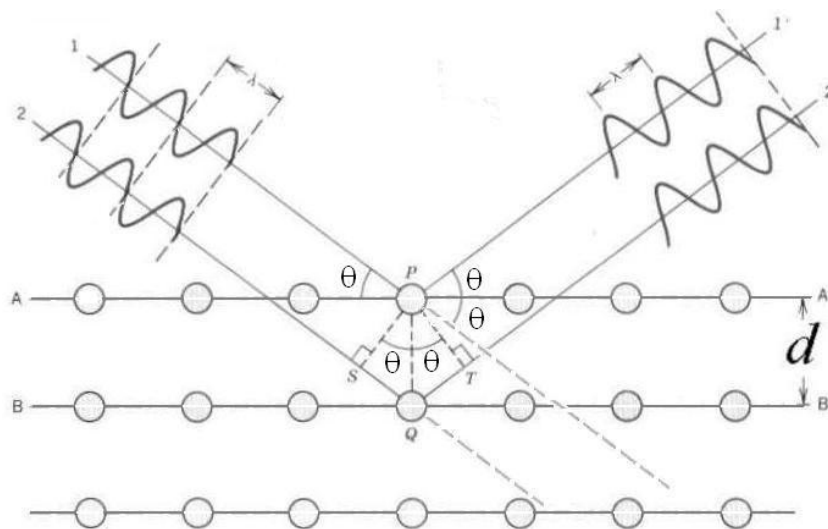
parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E = hv$  ou  $E = h.c.\lambda^{-1}$ ). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até  $1 \mu\text{m}$  ( $10^{-6} \text{ m}$ ) de diâmetro [15].

#### **4.6.2.2 Difratomia de raios X**

A difração é o resultado de radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Essa grade de difração faz com que a luz seja espalhada com uma intensidade forte em algumas direções específicas. A direção exata do espalhamento observado é uma função do espaçamento entre as ranhuras da grade de difração, em relação ao comprimento de onda da luz incidente. Como resultado, a difração de raios X é capaz de caracterizar a estrutura cristalina. Para os raios X, os átomos são os centros de espalhamento. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital do átomo. Para que haja difração, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada. A equação que demonstra essa condição é a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde  $d$  é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento conforme representado na imagem 10:



**Figura 4.2** - Representação da lei de Bragg para a difração de raios X

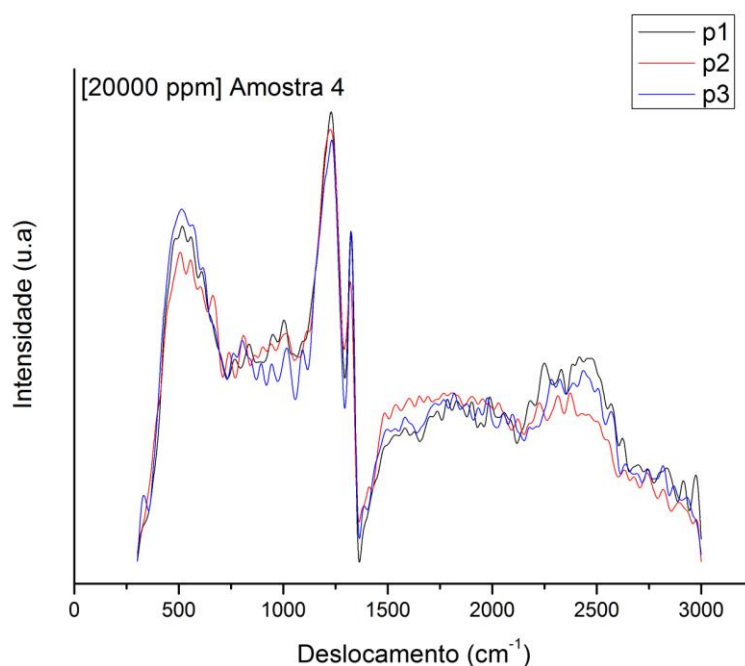
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentam-se sobre a análise as caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de diamante CVD sobre substrato de titânio dopado com boro.

### 5.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

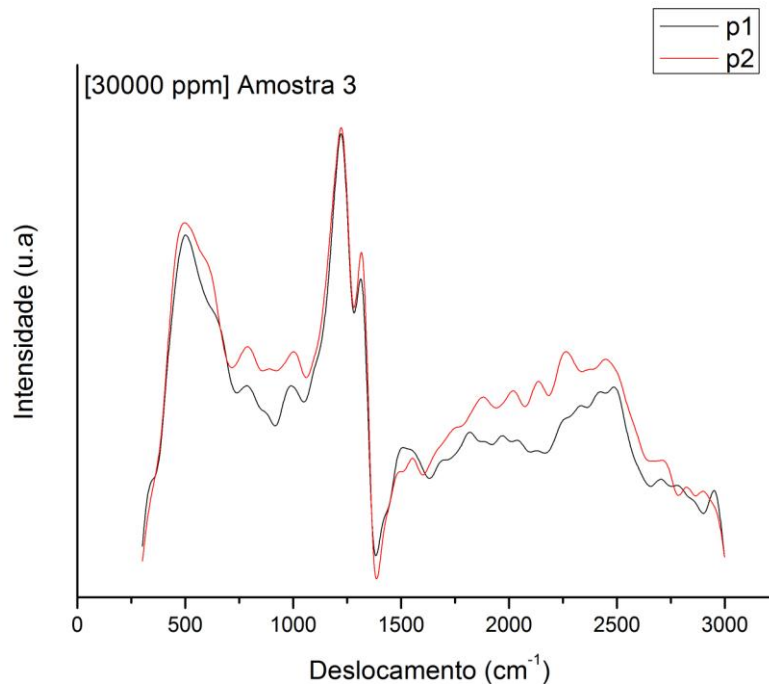
Os espectros RAMAN foram obtidos com o auxílio de um equipamento de espectroscopia da marca Renishaw® Ramascope modelo RAMAN. A análise de espectroscopia Raman apresenta o pico do diamante próximo a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os filmes estão dopados com boro [20], pois apresenta as bandas em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , e estas são associadas com a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante, sendo que a banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro e a banda em  $500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos modos de vibração dos pares de boro que podem ocasionar alguma distorção na rede do diamante. A banda centrada em  $1530\text{ cm}^{-1}$  denominada banda G indica a presença de ligações do tipo  $sp^2$  para o carbono. A Figura 5.1 mostra os espectros Raman, tomados em 3 pontos diferentes da amostra de um filme de

diamante dopado com boro crescido com a razão B/C de 20.000 ppm utilizando como fonte de boro o trimetilborato .



**Figura 5.1** – Espectro RAMAN para a amostra de 20000 ppm

Analogamente foram também crescidos filmes de diamante dopado utilizando a solução de óxido de boro dissolvido em metanol com a razão B/C de 30000 ppm. Esses filmes tenderam a ficarem mais dopados não pela substituição da solução que segue o mesmo processo químico, mas pelo aumento da proporção de boro na mesma. A figura 5.2 mostra o espectro RAMAN em dois pontos diferentes da amostra.



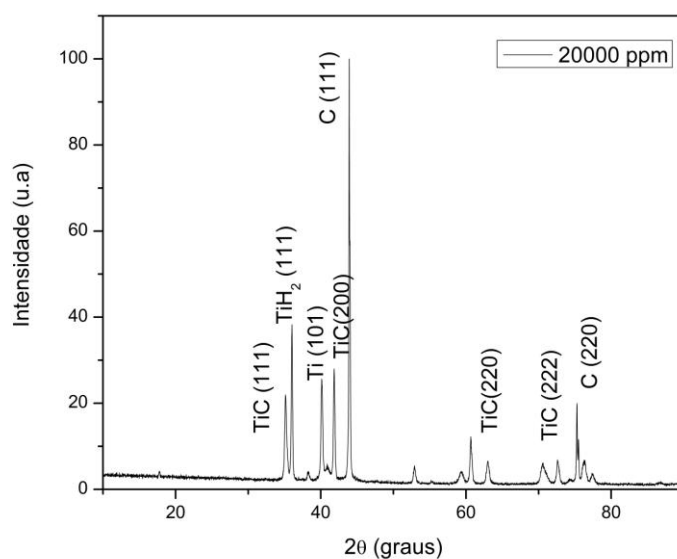
**Figura 5.2** – Espectro RAMAN para a amostra de 30000 ppm

## 5.2 Difratometria de raios X

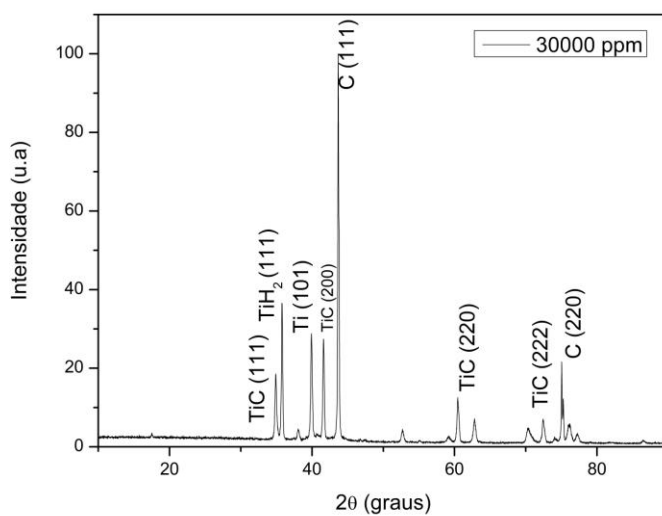
A difração de raios-x foi utilizada para investigar a orientação cristalina, composição e estrutura dos filmes. Para tal utilizou-se um equipamento da marca Philips X'Pert MRD. Os difratogramas obtidos pela técnica DRX coletados num ângulo de incidência de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  são mostrados abaixo. Através dos espectros de raios X, mostrados na figura 5.3 e 5.4, correspondentes as dopagens de 20000 e 30000 ppm, é possível observar os picos em  $2\theta$  correspondente a  $44^\circ$  e  $75,5^\circ$  referentes a difrações no plano do diamante (111) e (220), confirmando a presença de cristalinidade desse material. Por observação dos espectros é possível perceber a formação das fases do TiC relacionada aos picos (111) (200) (220) (222) e  $TiH_2$  relacionado ao pico em (111) que se formam durante o processo de crescimento devido a utilização dos gases de hidrogênio e metano no método CVD, além da presença do titânio identificada pelo pico em (101) referente ao substrato



utilizado no crescimento do filme de DDB. Por comparação dos dois gráficos é possível afirmar que são iguais, pois a técnica analisa a presença das fases constituintes o que corresponde no fato de que os filmes foram crescidos pelo mesmo método e nas mesmas condições alterando-se somente a solução do dopante, mas obtendo o trimetilborato como componente final dessa solução.



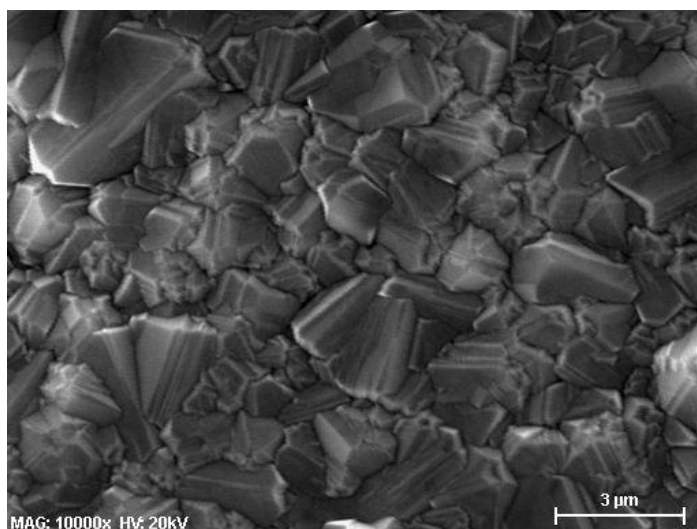
**Figura 5.3**– Difratoograma para a amostra de 20000 ppm



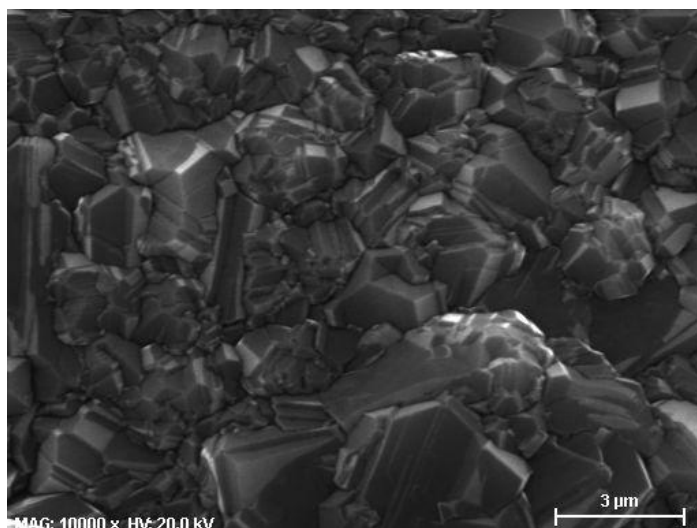
**Figura 5.4**– Difratoograma para a amostra de 30000 ppm

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura se observa o crescimento de grãos policristalinos do diamante aleatoriamente orientados com cristais bem facetados e o crescimento do filme por toda a região do substrato de Ti.



**Figura 5.5**– MEV para a amostra de 20000ppm



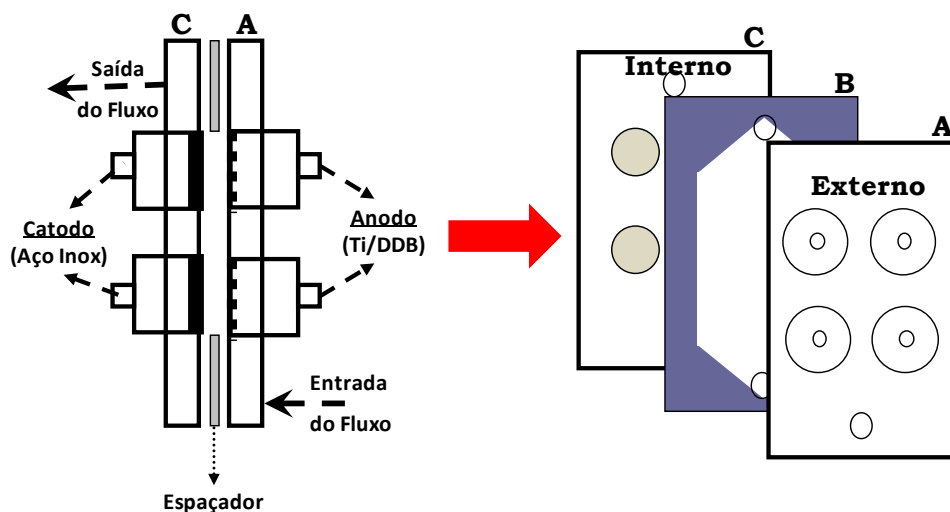
**Figura 5.6**– MEV para a amostra de 30000ppm

#### 5.4 Montagem do reator eletroquímico para tratamento de água e efluentes via processo oxidativo avançado (POA).

A figura 5.7 mostra o sistema do reator eletroquímico montado sobre um suporte móvel. O sistema é constituído por uma bomba hidráulica; uma fonte de corrente/tensão (220V) - Instrutherm DC Power Supply FA-1030 acoplada ao reator eletroquímico; um fluxímetro com capacidade máxima de controle de vazão de 300 litros por hora; um reator eletroquímico de fluxo ascendente; um banho térmico com temperatura termostatzada em aproximadamente 20°C; um reservatório de PVC com capacidade volumétrica de aproximadamente 2,7 litros e conexões hidráulicas interligando todo o sistema, e em seu funcionamento é estimado o uso de no máximo quatro anodos (Ti/DDB) de dimensões (2,5 x 2,5 cm) e quatro catodos de aço inox de dimensões (2,5 x 2,5 cm), como mostrado na figura 5.8.



**Figura 5.7**– Estrutura final do reator eletroquímico.



**Figura 5.8**– Modelo do reator desenvolvido em vistas laterais e parciais

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento deste presente trabalho foi muito gratificante em termos de conhecimento adquirido e do contato com o ambiente de pesquisa, das metodologias científicas e do aprendizado das técnicas de caracterização.

Como próximo passo, podem ser feitas degradações de efluentes no reator eletroquímico montado no decorrer deste projeto usando os eletrodos de Ti/DDB obtidos, podendo também variar as diferentes dopagens nos eletrodos para a continuação de estudos sobre as características morfológicas, estruturais e eletroquímica dos mesmos. Um outro próximo passo pode ser o estudo em cima das variáveis do reator eletroquímico, como fluxo do eletrólito, área de contato entre os eletrodos, variação da aplicação de corrente, número de eletrodos utilizados no reator, tempo de análise em degradações a fim de otimizar o uso do reator eletroquímico.

## 7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] CARAPETO, Cristina. Poluição das águas. Uni. Aberta, Lisboa, p.69 1999.
- [2] SAVOY, Vera L.T. Classificação dos agrotóxicos. *Biológico*, São Paulo, v.73, p.91-92, jan./jun., 2011.
- [3] Acesso em Janeiro de 2013, disponível em: [http://www.cnpma.embrapa.br/down\\_site/forum/Luis\\_Eduardo\\_Rangel.pdf](http://www.cnpma.embrapa.br/down_site/forum/Luis_Eduardo_Rangel.pdf).
- [4] Acesso em Janeiro de 2013, disponível em PLANALTO: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm).
- [5] Acesso em Janeiro de 2013, disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/pomarurbano/files/2011/10/Dr-marco-antonio-fernandes-locatelli.pdf>.
- [6] MIGLIORINI, Fernanda L. et al. Manual de procedimento para crescimento de filmes de diamante dopado com boro crescidos sobre titânio. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.
- [7] MIGLIORINI, Fernanda L. Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
- [8] PEIXOTO, Eduardo M. A. Titânio. *Quím. Nova*, São Paulo, Mai., 2006.
- [9] Acesso em Janeiro de 2013, disponível em: <http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/titanio.html>.
- [10] SILVA, Rafael M. da; VIEIRA, Roni P. *Ciência dos Materiais II Titânio e suas ligas*. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda.
- [11] SOUZA, Fernando A.; AZEVEDO, Adriana F.; FERREIRA, Nêidenei G. Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

- [12] ALEGRE, Marcela D. Eletrodos de diamante de titânio para aplicação em limpeza de efluentes. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
- [13] SHACKELFORD, James F. Ciência dos Materiais. 6. ed. São Paulo: Artliber Ltda, 2008. P. 393-394.
- [14] SOUZA, Ruan C. R. de. Obtenção e modificação de filmes de diamante CVD dopados com boro. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
- [15] FARIA, Dalva L. A. de. Entenda o que é espectroscopia Raman. Quím. Viva, Araraquara, Jul., 2011.
- [16] PAGNIN, Sergio. Formação de biofilmes em aço duplex uns s32750 em sistema dinâmico. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [17] MARTINS, Marisa. Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [18] OGEDA, Thais L. Disciplina PAE QFL2453 Físico-Química Experimental. Universidade de São Paulo Instituto de Química, São Pulo, 2010.
- [19] Acesso em Janeiro de 2013, disponível em UFPI: <http://www.ufpi.br/heurison/index/pagina/id/5443>.
- [20] NASCIMENTO, Eduardo C. do. Crescimento de filme de diamante micro e nanocristalino dopado com nitrogênio por HFCVD. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.