



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
PRÓ – REITORIA DE PESQUISA E PÓS - GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS – ICE
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE ELETRODOS
DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO NOS PROCESSOS REDOX DE
COMPLEXOS DERIVADOS DA TIOSSEMICARBAZONA**

ANA CAROLINA DOS SANTOS IBERNOM
DOUTORANDA

Manaus/AM
12/2024

ANA CAROLINA DOS SANTOS IBERNOM

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE ELETRODOS
DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO NOS PROCESSOS REDOX DE
COMPLEXOS DERIVADOS DA TIOSSEMICARBAZONA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química de Materiais e suas Interfaces.

Prof.^a Dr.^a NEILA DE ALMEIDA BRAGA
ORIENTADORA

Manaus/AM

12/2024

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).


-
- I12i Ibernorn, Ana Carolina dos Santos
Influência da estrutura e morfologia de eletrodos de diamante dopados
com boro nos processos redox de complexos derivados da
tiossemicarbazona / Ana Carolina dos Santos Ibernorn. - 2024.
90 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Neila de Almeida Braga.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de
Pós-Graduação em Química, Manaus/AM, 2024.
1. morfologia. 2. estrutura. 3. tiossemicarbazonas. 4. voltametria. I.
Braga, Neila de Almeida. II. Universidade Federal do Amazonas.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título
-

Influência da estrutura e morfologia de eletrodos de diamante dopados com boro nos processos redox de complexos derivados da tiossemicarbazona

ANA CAROLINA DOS SANTOS IBERNOM


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

Aprovada em, 12 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **NEILA DE ALMEIDA BRAGA**
Data: 20/12/2024 14:27:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


NEILA DE ALMEIDA BRAGA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador

Documento assinado digitalmente
 **RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS**
Data: 20/12/2024 17:02:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


RAIMUNDO RIBEIRO PASSOS (PPGQ/UFAM)

Membro Interno

Documento assinado digitalmente
 **ELLEN RAPHAEL**
Data: 20/12/2024 17:45:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


ELLEN RAPHAEL (EST/UEA)

Membro Externo

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA**
Data: 06/01/2025 19:13:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA (DFMAT/UFAM)

Membro Externo

Documento assinado digitalmente
 **EMERSON DA COSTA RIOS**
Data: 06/01/2025 12:05:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

EMERSON DA COSTA RIOS (DQ/UFAM)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 12 de dezembro de 2024.

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida e por ter me sustentado todos os dias. Aos meus pais e irmão, pelo exemplo, incentivo e amor dedicados. Ao meu esposo Caio Rodrigo, pelos momentos de amor, apoio e companheirismo. E ao meu filho José Horeb, por trazer alegria e paz durante o final deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao meu marido Caio Rodrigo Carvalho Lima e meu filho José Horeb Ibernorn Lima, que foram um presente de Deus em minha vida, por terem demonstrado amor, paciência, compreensão e apoio durante toda a caminhada.

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

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

A minha orientadora, Dr^a. Neila de Almeida Braga, pela orientação, dedicação e amizade que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa do Laboratório de Química Inorgânica da UFAM, por toda amizade e suporte prestado durante a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFAM por oferecer esta oportunidade de curso, fundamental para qualquer pesquisador.

As agências de fomento, CAPES, FAPEAM e CNPQ pelo auxílio prestado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo detalhado de eletrodos de diamante dopados com boro com variação de dopagens, considerando a obtenção, morfologia, estrutura e aplicação eletroquímica dos mesmos no estudo redox de Tiossemicarbazonas (TSCs). Para tanto, este trabalho foi realizado em três etapas onde, primeiramente, foram obtidos os compostos orgânicos variando as estruturas no nitrogênio terminal de quatro ligantes (HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil) e em seguida estes foram complexados com o metal Ni. Após a obtenção destes compostos, os mesmos foram caracterizados para a comprovação da obtenção de suas estruturas. Os compostos foram caracterizados por Ultravioleta-Visível, Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. A segunda etapa consistiu na obtenção dos filmes de diamante microcristalinos dopados com boro em cinco diferentes níveis de dopagem (1000, 2000, 3000, 5000 e 8000 ppm B/C). Estes filmes foram caracterizados morfológica, estrutural e eletroquimicamente com o objetivo de investigar a influência das suas características superficiais nas medidas eletroquímicas. Os filmes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difração de raios X. Os filmes foram produzidos com morfologia microcristalina bem definida, exibindo a transição de tamanho de grão com o aumento do nível de dopagem, destacando um diamante de boa qualidade, com orientação cristalitoográfica predominante na direção (111), apresentando diferenças na janela de potencial para cada eletrodo, diferenças na corrente de fundo e no estudo da reversibilidade. Esses resultados formaram a base para a terceira etapa desta Tese, onde foram aplicados os eletrodos com diferentes dopagens no estudo redox dos ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil e de seus devidos complexos, utilizando a Voltametria Cíclica. A terceira etapa destacou como melhor eletrodo o de 3000 ppm, devido a sua faixa de trabalho se encontrar dentro da faixa de trabalho dos compostos orgânicos abordados neste trabalho, além da sua baixa corrente de fundo. Ainda pode ser destacado como resultado na escolha do eletrodo de 3000 ppm o estudo da reversibilidade e suas características morfológicas e estruturais que favoreceram o estudo eletroquímico.

Palavras – chave: morfologia, estrutura, tiossemicarbazonas, voltametria.

ABSTRACT

This work presents a detailed study of boron-doped diamond electrodes with varying doping levels, considering their obtaining, morphology, structure and electrochemical application in the redox study of Thiosemicarbazones (TSCs). To this end, this work was carried out in three stages where, firstly, organic compounds were obtained by varying the structures at the terminal nitrogen of five ligands (HOBzD4H, HOBzD4methyl, HOBzD4dimethyl and HOBzD4ethyl) and then these were complexed with the metal Ni. After obtaining these compounds, they were characterized to prove that their structures were obtained. The compounds were characterized by Ultraviolet-Visible, Infrared and Nuclear Magnetic Resonance. The second stage consisted of obtaining microcrystalline diamond films doped with boron at five different doping levels (1000, 2000, 3000, 5000 and 8000 ppm B/C). These films were characterized morphologically, structurally and electrochemically with the aim of investigating the influence of their surface characteristics on electrochemical measurements. The films were characterized by Scanning Electron Microscopy, Raman Scattering Spectroscopy and X-ray Diffraction. The films were produced with well-defined microcrystalline morphology, exhibiting the grain size transition with increasing doping level, highlighting a diamond of good quality, with predominant crystallographic orientation in the (111) direction, presenting differences in the potential window for each electrode, differences in the background current and in the study of reversibility. These results formed the basis for the third stage of this Thesis, where electrodes with different dopings were applied in the redox study of the ligands HOBzD4H, HOBzD4methyl, HOBzD4dimethyl and HOBzD4ethyl and their respective complexes, using Cyclic Voltammetry. The third stage highlighted the 3000 ppm electrode as the best, due to its working range being within the working range of the organic compounds covered in this work, in addition to its low background current. The study of reversibility and its morphological and structural characteristics that favored the electrochemical study can also be highlighted as a result of choosing the 3000 ppm electrode.

Keywords: morphology, structure, thiosemicarbazones, voltametry.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATR – ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE

CA – CENTRAL ANALÍTICA

CVD – CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

DDB – DIAMANTE DOPADO COM BORO

DMDB – ELETRODO DE DIAMANTE MICROCRISTALITINO DOPADO COM BORO

DNDB – ELETRODO DE DIAMANTE NANOCRISTALITINO DOPADO COM BORO

DMSO – DIMETILSULFÓXIDO

DRX – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

DUNDB – ELETRODO DE DIAMANTE ULTRANANOCRISTALITINO DOPADO COM BORO

FTIR – FOURIER TRANSFORM INFRARED

HOBzD4H – 4-HIDROXIBENZOILTIOSSEMICARBAZONA

HOBzD4metil – 4-METIL-4-HIDROXIBENZOILTIOSSEMICARBAZONA

HOBzD4dimetil – 4,4-DIMETIL-4-HIDROXIBENZOILTIOSSEMICARBAZONA

HOBzD4etil - 4-ETIL-4-HIDROXIBENZOILTIOSSEMICARBAZONA

HPLC – HIGHT PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

HOBz – 4-HIDROXIBENZALDEÍDO

IFAM – INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO AMAZONAS

INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

IV – ESPCTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

JP – JANELA DE POTENCIAL

LABEMAC – LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E MATERIAIS CARBONOSOS

LAMESP – LABORATÓRIO DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

LAS – LABORATÓRIO ASSOCIADO DE SENSORES E MATERIAIS

LPQI – LABORATÓRIO DE PESQUISA EM QUÍMICA INORGÂNICA

LQAT – LABORATÓRIO DE QUÍMICA APLICADA À TECNOLOGIA

MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

NMRLAB – LABORATÓRIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

OPTIMA – LABORATÓRIO DE INSTRUMENTOS ÓPTICOS DE MATERIAIS

RAMAN – ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

RMN – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

RO16 – REACTIVE ORANGE 16

TOC – TOTAL ORGANIC CARBON

TSC – TIOSSEMICARBAZONA

TSZ – TIOSSEMICARBAZIDA

TMS - TETRAMETILSILANO

UFAM – UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

UEA – UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS

UV/VIS – ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

VC – VOLTAMETRIA CÍCLICA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a)Protonação do oxigênio da carbonila pelo ácido inorgânico; b)Ataque nucleofílico ao íon oxônio pelo nitrogênio da tiossemicarbazida; c)Formação do intermediário hemiaminal protonado; d)Formação da TSC; e)Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol da TSCs em solução; f)Desprotonação de TSCs e estruturas canônicas de ressonância aniônica; g)Complexação ao centro metálico e formação de anel com cinco membros.....	18
Figura 2: Modo tridentado de coordenação de TSCs derivadas de benzaldeídos.....	19
Figura 3: Curva da onda de potencial triangular vs o tempo.....	29
Figura 4: Voltamograma cíclico para uma reação redox reversível de um elétron. Epa: Potencial de Pico Anódico, Epc: Potencial de Pico Catódico.....	30
Figura 5: Voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase reversível (iii) e irreversível (iv).....	31
Figura 6: Fluxograma esquemático mostrando as etapas que serão realizadas neste trabalho.....	34
Figura 7: Síntese da 4-hidroxibenziltiossemicarbazona (HOBzD4H), de seus derivados e dos complexos formados com Ni(II).....	36
Figura 8: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante.....	37
Figura 9: a)Protonação do oxigênio da carbonila pelo ácido sulfúrico; b)Ataque nucleofílico ao íon oxônio pelo nitrogênio da tiossemicarbazida; c)Formação do intermediário hemiaminal protonado; d) desprotonação do nitrogênio; e)Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol do ligante HOBzD4H em solução; f) mecanismo padrão de adição-substituição (transaminação); g) formação do intermediário tetraédrico protonado; h)Formação do novo radical N ⁴ -substituído tiossemicarbazona.....	43
Figura 10: a)Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol da TSCs em solução; b)Desprotonação de TSCs e estruturas canônicas de ressonância aniônica; c)Complexação ao centro metálico d)Formação de anel com seis membros.....	44
Figura 11: Espectro na região do ultravioleta-visível para os precursores (TSZ e HOBz), para os compostos orgânicos obtidos (HOBzD4H, HOBzD4Hmetil, HOBzD4Hdimetil, HOBzD4Hetil) e seus complexos com o Ni (HOBzD4HNi, HOBzD4HmetilNi, HOBzD4HdimetilNi, HOBzD4HetilNi).....	45

Figura 12: Espectros de Infravermelho obtidos para os precursores TSZ e HOBz.....	47
Figura 13: Espectro de Infravermelho obtido para os ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil.....	49
Figura 14: Espectro de Infravermelho obtido para os complexos HOBzD4HNi, HOBzD4metilNi, HOBzD4dimetilNi e HOBzD4etilNi.....	50
Figura 15: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H para os precursores TSZ e HOBz em DMSO- d^6	51
Figura 16: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H para os ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil em DMSO- d^6	53
Figura 17: Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de diamante crescido sobre substrato de silício com ampliação de 2500x e 10000x para os eletrodos DDB (a) nível de dopagem de 1000 ppm, (b) nível de dopagem de 2000 ppm, (c) nível de dopagem de 3000 ppm, (d) nível de dopagem de 5000 ppm e (e) nível de dopagem de 8000 ppm.....	55
Figura 18: Espectros Raman dos filmes em função da diferença do nível dopagem.....	59
Figura 19: Ajuste do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme DDB de 5000 ppm, mostrando o centro da Lorentziana em $495,18\text{ cm}^{-1}$	59
Figura 20: Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela Equação 2 por variações no nível de dopagem.....	60
Figura 21: Difrátogramas de raios X obtidos dos filmes DDB com nível de dopagem 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm.....	62
Figura 22: Gráfico da relação das intensidades dos picos $I_{(111)}/I_{(220)}$ em função da diferença no nível de dopagem.....	63
Figura 23: Gráfico do tamanho médio dos cristalitos estimado pela equação 2 para o plano cristalitoográfico (111) do diamante por diferença no nível de dopagem.....	65
Figura 24: Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} em função da diferença de dopagem.....	67

Figura 25: Voltamogramas do sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s para cinco tipos de eletrodos, sendo: 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm.....70

Figura 26: Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{p_c} - E_{p_a}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV s⁻¹) para diferentes níveis de dopagem.....71

Figura 27: Corrente de oxidação (I_{p_a}) por raiz quadrada da velocidade de varredura das cinco amostras de DDB a partir da diferença no nível de dopagem.....72

Figura 28: (a) Resposta da CV para o ligante HOBzD4H a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl, variando os eletrodos BDD; (b) Resposta da CV para todos os ligantes a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl utilizando o eletrodo de 3000 ppm; (c) Resposta da CV para o ligante HOBzD4H e seu complexo com o Ni(II) a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl utilizando o eletrod de 3000 ppm.....75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades do DNDB e DMDB.....	25
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Síntese das Tiossemicarbazonas (TSC).....	16
2.2 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB).....	21
2.3 Influência da Morfologia e Estrutura na resposta eletrônica de eletrodos DDB.....	24
2.4 Fatores que Influenciam na Morfologia e Estrutura de eletrodos DDB.....	26
2.4.1 Variação da Quantidade de Boro Durante o Crescimento de Filmes de Diamante CVD.....	27
2.5 Estudo do Processo Redox dos Complexos obtidos utilizando Eletrodos DDB.....	30
2.5.1 Voltametria Cíclica (VC).....	30
3 OBJETIVOS.....	34
3.1 Objetivo Geral.....	34
3.2 Objetivos Específicos.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Considerações Gerais.....	35
4.2 Materiais e Medidas Físicas.....	35
4.3 Síntese das Tiossemicarbazonas derivadas do 4-Hidroxibenzaldeído e os complexos formados com Ni.....	36
4.4 Produção dos eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB).....	38
4.5 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB.....	39
4.5.1 Limpeza do Eletrodo.....	39
4.5.2 Janela de Potencial.....	39
4.5.3 Cinética de Reversibilidade.....	39
4.6 Estudo do Processo Redox dos Compostos e Complexos Obtidos Utilizando os Eletrodos DDB e Comparativo da Influência da Morfologia e Estrutura dos Eletrodos DDB para Análise do Processo Redox.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1 Caracterização dos Compostos de Tiossemicarbazonas (TSC) e de seus complexos.....	41
5.1.1 Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV/Vis).....	46
5.1.2 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	47
5.1.3 Análise por Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H.....	51
5.2 Caracterizações Morfológicas, Estruturais e Eletroquímicas dos Eletrodos DDB.....	55
5.2.1 Análise Morfológica dos Eletrodos DDB Obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2.2 Análise Estrutural.....	57
5.2.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores.....	58
5.2.2.2 Resultados das análises de Difração de Raios X (DRX) e aplicação da fórmula de Scherrer.....	62
5.2.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos DDB.....	66
5.2.3.1 Janela de Potencial.....	67
5.2.3.2 Eletroatividade e Reversibilidade dos Eletrodos DDB.....	68
5.2.3.3 Estudo do Processo Redox das Tiossemicarbazonas Utilizando Eletrodos DDB com Diferentes Dopagens.....	74
6 CONCLUSÃO.....	77
7. REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o interesse pela formulação de novos agentes antifúngicos tem se destacado, uma vez que se estima existirem cerca de 1,5 milhão de espécies de fungos no planeta, embora apenas aproximadamente 70 mil tenham sido descritas até o momento (BROWN et al., 2012; SOLIMAN, 2017; UMIT et al., 2022). Além disso, a resistência e a toxicidade associadas aos agentes antifúngicos disponíveis reforçam a necessidade de descobrir novos compostos mais seguros (ALTINTOP et al., 2016; DONG et al., 2022).

Nas duas últimas décadas, as moléculas de tiossemicarbazonas (TSC) têm despertado grande interesse na comunidade de Química Medicinal, devido às suas diversas funções como agentes biológicos, que incluem propriedades antimaláricas (OLIVEIRA, 2008; SAVIR et al., 2021), antibacterianas (ARGUELLES et al., 2009; DONG et al., 2022), antituberculares (OLIVEIRA, 2013; SHARMA et al., 2019), antivirais (BERNHARDT, 2009; GLISONI, 2012; XU et al., 2022), antitumorais, entre outras atividades (ARGUELLES et al., 2009; SAPNA et al., 2012; ALBUQUERQUE et al., 2013; PASSOS, 2013; SOUSA-PEREIRA et al., 2013; LIMA, 2013; PAIVA, 2014; ARANCIBIA, 2015; ALTINTOP et al., 2016; JIA et al., 2020). Outras aplicações de interesse farmacológico incluem atividades antichagásicas (SOARES et al., 2011; RODRIGUEZ et al., 2014), anticonvulsivantes, hipnóticas, pesticidas e herbicidas (BERALDO, 2004). Tais aplicações justificam o crescente aumento do interesse pelos estudos envolvendo as TSC.

A análise dos processos redox de complexos derivados das TSC tem sido amplamente abordada nos últimos anos (SINNIAH et al., 2017; SOARES et al., 2017; YEE et al., 2017; YAZDI et al., 2018; FLOREA et al., 2024; DHARMASIVAM et al., 2024), em virtude dos efeitos benéficos que essas moléculas apresentam como agentes biológicos. Dessa forma, justifica-se a busca pelo desenvolvimento e/ou aprimoramento de técnicas sensíveis que permitam o monitoramento de tais processos redox por meio de análises simples, rápidas e de baixo custo, evidenciando as relações estrutura–atividade das TSC (GHOSH et al., 2017).

As técnicas voltamétricas têm sido amplamente utilizadas na análise de compostos organometálicos, em virtude de vantagens como alta sensibilidade, possibilidade de especiação química, análise multielementar e custos relativamente baixos (HALLS et al., 2012; BARRIOS et al., 2016; MIGLIORINI et al., 2016; ELGRISHI et al., 2019; ELGRISHI et al., 2025). A voltametria é amplamente empregada como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em diversos meios (SKOOG et al., 2014; FORSTER et al., 2018; ABOUELLEEF et al., 2024).

Entre as técnicas voltamétricas, destaca-se a Voltametria Cíclica (VC), particularmente atrativa devido à elevada sensibilidade, à possibilidade de especiação e à determinação multielementar utilizando a superfície de materiais eletródicos (PACHECO et al., 2013; ABOUELLEEF et al., 2024).

Um novo tipo de eletrodo, o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), tem sido introduzido como alternativa promissora nos processos redox envolvendo compostos organometálicos. Embora as pesquisas ainda estejam em andamento, os dados disponíveis sugerem que esse tipo de eletrodo apresenta propriedades eletroquímicas que o distinguem dos demais. Entre essas propriedades, destacam-se a baixa corrente de fundo, a ampla janela de potencial em meios aquosos e não aquosos, a estabilidade morfológica e estrutural em altas temperaturas, bem como a boa resposta a diferentes analitos sem necessidade de pré-tratamento convencional (AGENGUI et al., 2010; PALMA-GOYES et al., 2010; FRANÇA et al., 2012; HAIDAR et al., 2013; HE et al., 2015; KAVAN et al., 2015; DINCER et al., 2015; TRIBIDASARI et al., 2015; REHACEK et al., 2020; JOSHI et al., 2021; JOSHI et al., 2022).

Considerando essas propriedades, os eletrodos de DDB têm sido amplamente estudados nos últimos anos com o intuito de avaliar sua capacidade na análise de processos redox de compostos organometálicos (KURT et al., 2012; ABOLFAZL et al., 2017; GHOSH et al., 2017; HUSSAIN et al., 2017; PAWAR et al., 2017). Ressalta-se que o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB depende fortemente de suas propriedades superficiais, como tamanho de grão, orientação cristalitoográfica e razão C_{sp^2}/C_{sp^3} , as quais são verificadas por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X (BALDAN et al., 2013).

Com base nas vantagens estruturais e morfológicas dos eletrodos de DDB, e considerando a ausência de estudos que comprovem a influência de suas propriedades superficiais nos processos redox de complexos derivados de TSC, este trabalho teve como objetivo estudar a variação da dopagem desses eletrodos, a fim de verificar seu impacto na morfologia dos cristalitoitos e na estrutura cristalitoina do diamante. As caracterizações realizadas permitiram observar que a variação do nível de dopagem resulta em eletrodos com propriedades físicas e eletroquímicas distintas, uma vez que a quantidade de impurezas introduzidas na estrutura cristalitoina do diamante afeta diretamente suas propriedades. Assim, torna-se necessária a determinação do grau de dopagem e do tamanho de grão mais adequados para o estudo dos processos redox das TSC e de seus complexos com níquel (Ni).

Este trabalho é fruto de uma importante colaboração entre o Grupo de Pesquisa em Catálise Química e Materiais do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI), da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), e o Grupo de Pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), vinculado ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Essa parceria foi essencial para o desenvolvimento experimental da pesquisa, uma vez que o LABEMAC forneceu os eletrodos utilizados. Ambos os grupos são reconhecidos pela contribuição científica na área da Química, especialmente em Eletroquímica, com destaque para estudos voltamétricos empregando eletrodos de diamante dopados com boro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica considerando a síntese geral das Tiossemicarbazonas (TSC) e seus complexos com o Ni, seguida de uma revisão sobre as vantagens do DDB em comparação aos demais eletrodos e qual o efeito da influência da morfologia e estrutura do DDB para a análise eletroquímica de compostos orgânicos. Por fim, é feita uma revisão cuidadosa da técnica utilizada neste trabalho de VC e o estudo do comportamento redox esperado para o estudo das TSC.

2.1 Síntese das Tiossemicarbazonas (TSC)

As Tiossemicarbazonas (TSC) vêm recebendo considerável atenção devido ao seu potencial na atividade terapêutica, como antitumoral, antibacteriano, antimalárico, dentre outros (PINGAEW *et al.*, 2010; PAHONTU *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2017; YEE *et al.*, 2017; SEN *et al.*, 2019; SHARMA *et al.*, 2020; JIA *et al.*, 2020; DONG *et al.*, 2022). Estas moléculas apresentam como característica principal seu baixo custo de síntese, uma vez que, com exceção da água, que é liberada na sua síntese, todos os outros átomos dos compostos reagentes estarão presentes na molécula final.

Estes compostos são geralmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas em meio alcóolico catalisada por um ácido forte inorgânico (HCl ou H₂SO₄), e recebem a denominação da classe tiossemicarbazona, após o nome do respectivo aldeído ou cetona condensado. Elas são caracterizadas como compostos com alta capacidade quelante em que os heteroátomos (nitrogênio atuando como base de Schiff e enxofre como tiocarbonila) presentes na cadeia agem como sítios de coordenação, devido a capacidade que estes possuem como doadores de elétrons. Tais características permitem as TSCs se ligarem a vários tipos de metais de transição formando complexos organometálicos (SINNIAH *et al.*, 2017), permitindo a coordenação com metais existentes nas estruturas das enzimas, inativando-as, bem como a possibilidade de modular-se o caráter lipofílico dessas moléculas, assim como suas interações com receptores biológicos (PERVEZ *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2020).

Segundo Soares et al. (2011), o mecanismo geral de formação de uma TSC inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila pelo ácido inorgânico (Figura 1a), formando o intermediário chamado de íon oxônio. O íon oxônio sofre um ataque nucleofílico do nitrogênio da tiossemicarbazida (Figura 1b), nesta etapa ocorre a migração do par de elétrons da dupla ligação para o oxigênio. Deste ataque nucleofílico é gerado o intermediário hemiaminal

protonado formado a partir da protonação da hidroxila e desprotonação do nitrogênio, ocorrendo a migração do par de elétrons da ligação N-H, formando a dupla ligação com a saída de uma molécula de água (Figura 1c). A molécula de água que se encontra no meio reacional permanece participando da reação de desprotonação do nitrogênio, formando o íon H_3O^+ , favorecendo a migração do par de elétrons da ligação N-H para o nitrogênio formando a tiossemicarbazona (Figura 1d).

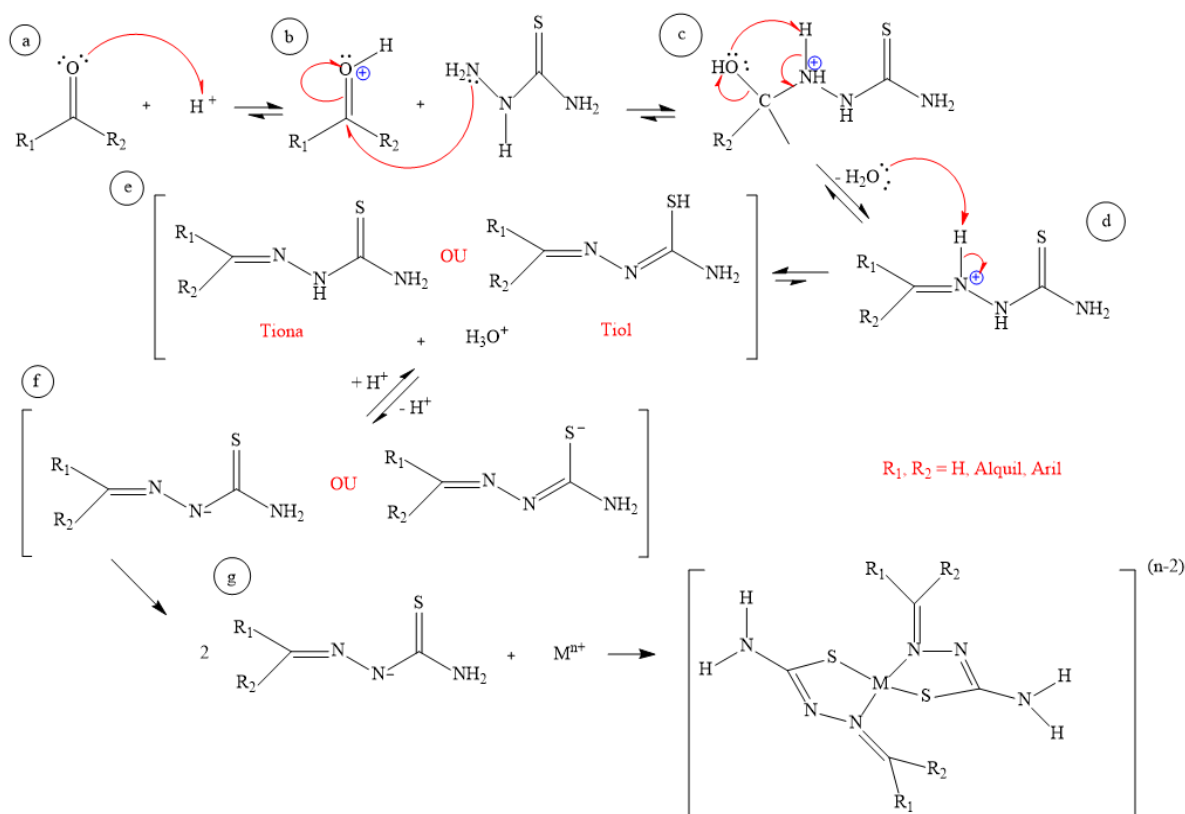


Figura 1: a) Protonação do oxigênio da carbonila pelo ácido inorgânico; b) Ataque nucleofílico ao íon oxônio pelo nitrogênio da tiossemicarbazida; c) Formação do intermediário hemiaminal protonado; d) Formação da TSC; e) Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol da TSC em solução; f) Desprotonação de TSC e estruturas canônicas de ressonância aniônica; g) Complexação ao centro metálico e formação de anel com cinco membros.

Fonte: Adaptado de Farias (2013).

As TSC podem coexistir em duas formas tautoméricas, tiona e tiol (Figura 1e), num equilíbrio ceto-enólico (PERVEZ *et al.*, 2013; LIMA, 2013). Na literatura é amplamente divulgado que a tiona é predominante tanto no estado sólido como em solução (PEDERZOLLI *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013), embora existam relatos de que em alguns casos a forma tiol prevaleceu (MATESANZ *et al.*, 2013). Ambas as formas tautoméricas podem ligar-se a cátions metálicos.

Em sua forma mais simples, a coordenação das TSC ao centro metálico ocorre após a rápida perda de um próton ácido, conforme mostra a Figura 1f, provocando uma deslocalização de carga ao longo da cadeia, originando um ligante aniônico com atração por cátions (M^{n+}). A

presença de bases de Lewis com polarizabilidades diferentes e a deslocalização da carga aniônica ao longo da cadeia principal confere a estes ligantes o caráter de base intermediária, o que favorece a interação com qualquer tipo de ácido de Lewis, isto é, permite coordenarem-se aos mais variados tipos de metais (FARIAS, 2013), conforme mostra a Figura 1g de uma coordenação bidentada.

Além disto, existe a possibilidade de coordenação tridentada, quando mais um átomo com par de elétrons livres é incorporado a estes ligantes, como o caso das TSC derivadas de hidroxibenzaldeídos, conforme ilustra a Figura 2.

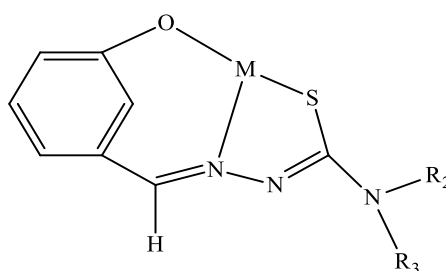


Figura 2: Modo tridentado de coordenação de TSC derivadas de benzaldeídos
Fonte: Adaptado de Farias (2013)

Segundo Ghosh et al. (2017), as TSC derivadas de benzaldeídos não foram extensivamente estudadas, embora já se saiba que a atividade antitumoral da 2-benzoilpiridina tiossemicarbazona é superior às daquelas derivadas de formilpiridina. Até o momento, poucos estudos são encontrados na literatura a respeito de TSC derivadas do Hidroxibenzaldeído, na qual podemos destacar alguns trabalhos:

Segundo Azhari et al. (2015), fizeram um estudo comparativo da estrutura da tiossemicarbazida derivada de hidrazida de ácido salicílico com a 4-alil- e 4-fenil-4-(2-hidroxibenzoil) tiossemicarbazidas, na qual as estruturas foram sintetizadas, caracterizadas e testadas nas atividades biológicas contra o DNA, verificando a reatividade dos compostos em relação ao DNA. Como resultado deste trabalho foi constatado que para haver interação com o DNA é necessário que a estrutura tenha um grupo doador de elétrons para aumentar a densidade eletrônica no grupo tiocianato. Desta forma, não foi constatada interação das estruturas contendo 4-alil e 4-fenil com o DNA devido a diminuição da densidade eletrônica.

Segundo Ameryckx et al. (2018), uma série de inibidores de 1-(2-hidroxibenzoil)-tiossemicarbazidas da ligase D-alanina-D-alanina foram utilizados para serem projetados e sintetizados no combate as cepas resistentes de bactérias, sendo essencial para a inibição enzimática que atuam por meio de um interessante mecanismo de ação e baixa citotoxicidade.

Ainda segundo Komai et al. (2021), o estudo de tiossemicarbazonas derivadas do hidroxibenzaldeído se faz necessário para o controle de diversas doenças endêmicas, dentre elas a *Leishmania mexicana*. Este trabalho consistiu em avaliar e caracterizar compostos derivados de vanilina-morfolina-etil-tiossemicarbazona e complexo de paládio, como possíveis inibidores de cisteína proteases utilizando como ligante a 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (vanilina tiossemicarbazona). Este trabalho resultou na comprovação da eficiência da tiossemicarbazona utilizada como molécula inibidora de cisteína proteases de tripanossomatídios de *Leishmania mexicana*.

Entretanto, a estrutura da 4-Hidroxibenzoiltiossemicarbazona com modificação em seu nitrogênio terminal não foi até o presente trabalho abordada pela literatura. Segundo a literatura (KLAYMAN *et al.*, 1984; SALAM *et al.*, 2015; KHAN *et al.*, 2016; KOTIAN *et al.*, 2021), a posição dos heteroátomos presentes na estrutura da molécula influencia na estrutura-atividade dos compostos e na obtenção dos complexos. Neste contexto é imprescindível um maior enfoque na elucidação estrutural destes compostos, para melhor entendimento das relações estrutura-atividade dos ligantes livres e coordenados.

2.2 Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB)

O diamante é um material que possui excelentes propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas. Dentre essas propriedades podemos citar uma ampla faixa do comprimento de onda (do infravermelho distante ao ultravioleta profundo, bem como na região dos raios X), alta condutividade térmica ($2.600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e extrema resistência à corrosão química, sendo também o material mais duro conhecido ($\sim 90 \text{ GPa}$) (COBB *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2025). Por meio dos avanços na tecnologia de síntese de diamante, particularmente a deposição química de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), estas propriedades do diamante são exploradas para várias aplicações, podendo o material ser adaptado para aplicações específicas. Temos como aplicação a sensores de radiação (ADAM *et al.*, 1999; SHIMAOKA *et al.*, 2016), janelas e lentes ópticas de alta potência (WOERNER *et al.*, 2001; SHVYD'KO *et al.*, 2010).

No entanto, para fazer uso das propriedades do diamante, é necessário dopá-lo com características semicondutoras, já que o mesmo em seu estado natural é um dos melhores isolantes ($E_g = 5,5 \text{ eV}$) presentes na natureza. Porém sua condutividade pode ser melhorada pela adição de dopantes na rede cristalina deste material, como o boro, que foi utilizado em trabalhos para detectar medicamentos/fármacos como a cloroquina (OLIVEIRA *et al.*, 2020), para detectar por via direta a Gemcitabina de produtos farmacêuticos (RUS *et al.*, 2021) e para

tratamento eletroquímico de efluentes (PINTO *et al.*, 2022); já o diamante dopado com nitrogênio, foi utilizado para verificar o efeito da temperatura de cozimento nas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas do filme (OSANAI *et al.*, 2022), para o impacto da dopagem no crescimento do diamante (NAKANO *et al.*, 2022) e para o estudo da redução eletroquímica de dióxido de carbono (WANNINAYAKE *et al.*, 2020); o diamante dopado com oxigênio para estudo de propriedades infravermelhas e mecânicas do filme (CHENG *et al.*, 2019), para estudo de cálculos da estrutura eletrônica do diamante dopado (ULLAH *et al.*, 2015), e para o estudo da maleabilidade de filmes finos de diamante para aplicação (SAFAIE *et al.*, 2017); e o diamante dopado com enxofre utilizado para estudo da absorção óptica do diamante (LI *et al.*, 2020), e para verificar as propriedades de atrito e durabilidade do diamante (ZHANG *et al.*, 2019).

Essa classe de materiais vem sendo intensamente estudada pelo grupo LABEMAC desde 1991 localizado no INPE, pois devido apresentar propriedades específicas que possibilitam sua exploração e seu uso em diversas aplicações, como na oxidação de compostos orgânicos e detecção de metais. Com isso, a resposta eletroquímica do eletrodo DDB depende do nível de dopagem dos filmes, o qual pode originar filmes com propriedades eletrônicas que vão desde isolantes em baixas dopagens, para semicondutor ou até mesmo comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem (AZEVEDO *et al.*, 2013; FIERRO, COMNINELLIS e EINAGA, 2013; BOGDANOWICZ *et al.*, 2013; BALUCHOVA *et al.*, 2019; KUANG *et al.*, 2020; CLEMATIS *et al.*, 2021; FANG *et al.*, 2025).

Com isso, para aplicação dos filmes de diamante é necessário considerar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos de diamante, em geral, depende do nível de dopagem (AZEVEDO *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2025). A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de realizar e com uma eficiência maior que a dopagem tipo-n, por exemplo, devido ao pequeno tamanho do átomo de boro (dopagem tipo-p), ele pode ser incorporado na rede cristalina do diamante tanto por substituição, como nos interstícios. Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após ou durante o processo de crescimento dos filmes de diamante. Em termos de homogeneidade de dopagem, os melhores resultados, correspondentes a qualidade do cristalito e a redução da resistividade dos filmes, têm sido observados para filmes de diamante cuja dopagem tem sido realizada durante o processo de crescimento, não sendo observada a mesma

qualidade em filmes dopados após o crescimento (BOGDANOWICZ *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2025). Como exemplo de dopagem, podemos citar a incorporação de boro na rede do diamante em concentrações superiores a $2-3 \times 10^{20}$ átomos de B cm⁻³, em que o DDB resultante atinge uma condutividade semelhante à do metal (COBB *et al.*, 2018; MEDEIROS *et al.*, 2013; RUS *et al.*, 2021; HONG *et al.*, 2025).

Além do efeito da dopagem para o eletrodo de DDB, o mesmo tem sido estudado devido as suas vantagens como sua baixa corrente de fundo e estabilidade eletroquímica comparada com outros eletrodos (HIPPAUF *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2020). A baixa corrente de fundo proveniente da cristalinidade e da superfície plana do eletrodo de DDB, permite que o mesmo ofereça uma alta relação sinal/ruído quando utilizado como sensor eletroquímico em aplicações de eletroanálises. Outra importante vantagem do eletrodo de DDB é o fato de o mesmo possuir uma extensa janela de potencial de trabalho (até 3V), o que lhe permite fazer a identificação de reações redox em determinados potenciais que estariam fora do intervalo de trabalho de outros eletrodos convencionais (MARTON *et al.*, 2014; DJURDJIĆ *et al.*, 2018). Além disso, apresentam baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido, possibilitando uma melhor análise de processos redox pelo eletrodo DDB (FRANÇA *et al.*, 2012; BOGDANOWICZ *et al.*, 2022).

A condutividade superficial do eletrodo DDB é influenciada por polarizações anódicas e/ou catódicas, mostrando-se sensível à presença de compostos inorgânicos e orgânicos em diferentes matrizes com concentrações em nível de traços. Se por um lado o eletrodo é constituído por terminações superficiais de hidrogênio (geradas por polarizações catódicas) apresenta caráter hidrofóbico, afinidade eletrônica negativa e alta condutividade, por outro, as terminações superficiais em oxigênio (geradas por polarizações anódicas) possuem natureza hidrofílica, apresenta afinidade eletrônica positiva e tem baixa condutividade (OLIVEIRA *et al.*, 2020; BOGDANOWICZ *et al.*, 2022).

Para análise de processos redox de organometálicos o eletrodo DDB é utilizado principalmente por Voltametria Cíclica (VC) (HALLS *et al.*, 2012; LAM e GEIGER, 2016; GHOSH *et al.*, 2017; ELGRISHI *et al.*, 2018). Entretanto, não foram encontrados na literatura trabalhos que analisem processos redox de complexos derivados das Tiossemicarbazonas (TSCs) levando em conta a morfologia e estrutura dos eletrodos, com o uso correlacionado da técnica VC.

2.3 Influência da Morfologia e Estrutura na resposta eletroquímica de eletrodos DDB

Atualmente, a literatura reporta sobre trabalhos relacionados à capacidade dos eletrodos DDB, destacando sua importância na oxidação de orgânicos e organometálicos. No entanto, pouco se tem dito e relacionado com a morfologia e a estrutura dos eletrodos de DDB. O comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB depende fortemente de suas propriedades superficiais tais como tamanho de grão, orientação cristalitoográfica e conteúdo sp^2 nos contornos de grão filme (BALDAN *et al.*, 2013; COBB *et al.*, 2020; TRNKOVA, 2022).

As propriedades superficiais que influenciam no tamanho dos cristalitos de diamante do eletrodo de DDB é um tema de grande interesse na comunidade científica. São esperadas propriedades destes sistemas para reter características singulares em matéria de filmes de diamante policristalino, principalmente quando se refere às diferenças entre um eletrodo microcristalino e nanocristalino (AZEVEDO *et al.*, 2013; BOGDANOWICZ *et al.*, 2022). Assim, segundo Baldan *et al.* (2013), a variação da razão Csp^2/Csp^3 , da temperatura e da quantidade de boro durante a obtenção do filme influencia na variação do tamanho do grão de diamante, podendo ter uma transição de diamante microcristalino para nanocristalino.

Quando o tamanho da estrutura é diminuído, a razão superfície/volume aumenta consideravelmente e os fenômenos de superfície predominam sobre a química e física do material (BOGDANOWICZ *et al.*, 2022). Assim, existem algumas propriedades específicas para os filmes de Diamante Microcristalino Dopado com Boro (DMDB) que os diferenciam do Diamante Nanocristalino Dopado com Boro (DNDB). Na Tabela 01 são apresentadas algumas das diferenças entre o DMDB e o DNDB.

Tabela 1: Comparação de algumas propriedades do DNDB e DMDB (adaptado de BALDAN *et al.*, 2013).

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

Conforme mostrado pela Tabela 1, existem características importantes de materiais cristalinos que precisam ser bem compreendidas, a fim de melhorar a sua eficiência de

aplicação em uma ampla gama de áreas como mecânica, biomedicina e eletroquímica. Alguns estudos encontrados na literatura têm demonstrado a importância do estudo da morfologia e estrutura dos eletrodos de diamante dopado com boro.

Souza et al. (2013), estudaram a transição do diamante dopado com boro ultranancristalino para filmes de diamante nanocristalino, demonstrando que a estrutura do eletrodo depende da adição de boro dopante para o crescimento da mistura de gás. A morfologia, rugosidade e estrutura destes filmes têm propriedades marcadamente diferentes, que foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando a transição do crescimento ultra-nanocristalino (processo de renucleação) para uma estrutura em coluna de películas nanocristalinas. Os valores de densidade, avaliados por espectros de Raman e por análise de plotagem de Mott-Schottky, variaram de 1020 a 1021 B cm⁻³ à medida que o nível de dopagem aumentava. O tamanho de grão e a intensidade relativa dos picos (111)/(220) são obtidos a partir dos padrões de difração de raios X (DRX) dos filmes. O tamanho médio de grão dos diamantes aumentou de 10 para 35 nm para filmes com 2 000 e 30 000 ppm B/C, respectivamente, na solução de borbulhador de metanol. A orientação preferencial também mudou, de (220) para (111), à medida que aumentava o nível de dopagem do boro.

Migliorini et al. (2014), apresentam a produção e a caracterização de filmes de diamante dopado com boro (DDB) depositados em titânio (Ti) (BDD / Ti) com diferentes teores de carbono sp². A eletro-oxidação do corante Reactive Orange 16 (RO16) é estudada sistematicamente considerando a influência das ligações sp². Os resultados para as degradações eletroquímicas dos corantes foram investigados por técnicas espectroscópicas de análise UV/VIS, Carbono Orgânico Total (Total Organic Carbon - TOC) e Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (High Performance Liquid Chromatography - HPLC). O eletrodo DDB com a menor porcentagem de CH₄ apresentou a melhor eficiência para a redução da aromaticidade, redução da cor da solução e na análise do TOC. Este desempenho foi associado à sua melhor pureza de diamante. Este estudo também demonstrou que existe um compromisso entre a condutividade dos filmes e o aumento do tipo de carbono sp² das ligações na estrutura do filme.

Pecková et al. (2017), estudaram a relação entre a morfologia do filme, a condutividade e o nível de dopagem com boro (500 ppm – 8000 ppm). Eles sugeriram que a produção de eletrodos com rugosidade e condutividade controladas podem ser considerados excelentes para aplicações eletroquímicas. Neste trabalho o eletrodo de 2000 ppm se destacou como o melhor devido as características espectrais favoráveis entre os filmes metálicos de DDB, por possuir o maior fator de rugosidade da superfície. Assim, o trabalho destaca que o nível de dopagem logo

acima do limiar de condutividade parece ser favorável em termos de transferência de carga e desempenho eletroanalítico devido à frequência minimizada de incorporação de impurezas do carbono sp^2 e outros riscos ligados ao alto teor de boro durante o procedimento de obtenção do filme.

Šelešovská et al. (2018), estudaram a influência do teor de boro nas propriedades eletroquímicas e sua utilização para a determinação de leucovorinas. Eles sugeriram que conforme a dopagem dos filmes DDB aumentavam, por meio da relação B/C, a janela de potencial dos eletrodos diminuía. A variação de dopagem para este trabalho foi de 1000 ppm a 20000 ppm, se destacando com melhor resposta o eletrodo de 10000 ppm para análise voltamétrica de leucovorina com base em sua oxidação com uma recuperação de 97,7–103,3%.

Xu et al. (2018), estudaram a influência da dopagem dos filmes com boro aplicados na redução eletroquímica de CO_2 . Eles prepararam cinco eletrodos DDB com vários teores de boro (0,01%, 0,1%, 0,5%, 1% e 2%). A maior eficiência faradaica alcançada para a produção de CO_2 aumentou ligeiramente com o aumento do teor de boro. Essa tendência sugeria que a adsorção do CO_2 e seus intermediários pode ser alterada pelo controle do teor de boro.

Baluchova et al. (2019), verificaram a influência do nível de dopagem na morfologia e desempenho eletroquímico para a detecção de dopamina. Eles variaram o nível de dopagem de 500 ppm a 8000 ppm. A maior sensibilidade para a detecção de dopamina foi estimada para o eletrodo de 4000 ppm com o tempo de crescimento do filme DDB aumentado.

Joshi et al. (2021), fizeram um estudo sobre os avanços recentes do DDB como sensor eletroquímico para ambientes. Eles destacam a importância do estudo de superfície do eletrodo com a quantidade de boro nos eletrodos para melhor resposta dos mesmos a partir da quantidade de Csp^2/Csp^3 contido nos eletrodos.

Em concordância com a influência que a morfologia e estrutura de tais eletrodos possam vir a oferecer para a análise de organometálicos, existe uma necessidade do estudo dos fatores que influenciam na morfologia e estrutura dos eletrodos DDB. Estes fatores que influenciam são obtidos durante o crescimento dos filmes DDB. Os parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos filmes devem ser bem estabelecidos a fim de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra.

2.4 Fatores que Influenciam na Morfologia e Estrutura de eletrodos DDB

A formação dos filmes de diamante sintético ocorre através de ligações químicas fortes de carbono-carbono e que são à base do diamante (hibridização do tipo sp^3). Entretanto, como

esses filmes são obtidos na região metaestável da grafite, eles também possuem a presença de ligações químicas mais fracas (hibridização do tipo sp^2) que caracterizam a grafite. Um dos métodos mais empregados para o crescimento de filmes de diamante é a deposição química a partir da fase vapor (CVD) (ALEXEEV *et al.*, 2018). Neste método, a ativação do gás pode ser realizada utilizando diferentes técnicas, tais como, reator de filamento quente, jato de plasma, radiação UV ou laser, chama de combustão e plasma de microondas. O interesse deste trabalho é em especial nos sistemas que usam o reator de filamento quente. Este reator é um dos mais baratos meios de ativação do gás, é simples de se operar, fornece ótima qualidade aos filmes, possui taxa de crescimento razoável, é estável, além de possuir boa reprodutibilidade dos crescimentos.

Quando se trata da obtenção de filmes de diamante CVD, a maioria dos trabalhos utiliza um reator de plasma de microondas, e como fonte para o dopante o gás diborano, que é altamente tóxico e necessita de uma série de normas de segurança para sua utilização. Neste contexto, poucos autores cresceram filmes em um reator de filamento quente utilizando óxido de boro ou o diborano numa mistura gasosa de hidrogênio e alta concentração de metano (SOUZA *et al.*, 2015; DENG *et al.*, 2024; HONG *et al.*, 2025). Sendo assim, este trabalho leva em consideração a influência da variação de dopagem com boro como parâmetro experimental de crescimento de filmes de diamante CVD em reator de filamento quente.

2.4.1 Variação da Quantidade de Boro Durante o Crescimento de Filmes de Diamante CVD

O boro é introduzido na rede cristalitoina do diamante como uma impureza, causando distorções na rede cristalitoina. Estudos apontam que o boro entra na rede cristalitoina como dopante, com o objetivo de tornar o filme um semicondutor, que possa ser aplicado como eletrodo em análises eletroquímicas, na qual são destacadas as características do filme diamante. A quantidade de boro injetado durante o crescimento do filme de diamante CVD modifica a morfologia do mesmo. Assim, se faz necessário um estudo sobre este parâmetro.

Segundo Souza et al. (2015) a mudança na quantidade de boro proporciona um aspecto morfológico dominante dos filmes nanométricos, que é mantido em todas as amostras, com aglomerados de cristalitoitos distribuídos em uma superfície bem plana.

As espessuras dos filmes, no trabalho de Souza et al. (2015), foram obtidas através do corte da sessão transversal da amostra e posteriormente com a obtenção das imagens MEV destes. Assim, os filmes com alta dopagem (≥ 20000 ppm) para os tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h foram classificados quanto a filmes de crescimento colunar nanocristalitoinos

(DNDB), enquanto os demais foram tidos como filmes não colunares, característicos de filmes ultrananocristalitos (DUNDB).

Segundo Souza et al. (2015), as taxas de crescimento para os filmes de 6 h praticamente mantiveram-se em torno de $0,30 \mu\text{m/h}$ para os níveis de dopagem de (2.000 à 10.000 ppm), caindo um pouco para altas dopagens (20.000 e 30.000 ppm). Para os filmes crescidos por 10 h houve um aumento da taxa de crescimento conforme a dopagem aumentou. Já em 16 h as taxas de crescimento diminuíram com o aumento da dopagem, de $0,56 \mu\text{m/h}$ em 2.000 ppm para $0,36 \mu\text{m/h}$ em 30.000 ppm. Se for analisado o tempo de crescimento nos mesmos níveis de dopagem pode-se notar que para os filmes com crescimento não colunar (DUNDB) as taxas em 6 e 10 h são praticamente as mesmas ($0,30 \pm 0,03 \mu\text{m/h}$), subindo em 16 h para $0,52 \pm 0,04 \mu\text{m/h}$. Nos filmes com crescimento colunar (DNDB) as taxas estão em torno de $0,25 \mu\text{m/h}$ e sobem com o tempo de 10 h, fenômeno que ocorre antecipadamente se comparados com os DUNDB, estando a taxa em 10 e 16 h em torno de $0,40 \pm 0,05 \mu\text{m/h}$. Este é mais um indício que caracteriza a diferença de crescimento entre os filmes, com os de menor dopagem (≤ 10000 ppm) sendo considerados filmes nanocristalitos (DNDB) e os com dopagens maiores sendo considerados filmes ultrananocristalitos (DUNC). Logo, os filmes DNDB de crescimento colunar possuem certa estabilidade da taxa por volta de 10 h de crescimento, enquanto que os DUNC até 10 h possuem uma taxa estável subindo fortemente a partir deste tempo, sendo bem maior em 16 h.

A mudança na forma de crescimento dos filmes, colunar ou não, explicaria esta aparente oscilação da taxa de crescimento. A análise desses resultados é bastante complexa, uma vez que não existe um estudo similar na literatura e algumas especulações podem ser feitas considerando os conhecimentos prévios em filmes de diamante dopados. Estes resultados indicam que os filmes crescidos em 6 h, a variação na dopagem tem pouca influência na taxa de crescimento. Para os filmes de 10 h esse comportamento foi alterado para níveis de dopagens acima de 20.000 ppm, com a taxa de crescimento subindo, o que parece indica uma transição para crescimento colunar. Filmes sem dopagem possuem esta característica, onde o aumento da espessura do filme tende a ocasionar filmes mais cristalitos (MACPHERSON, 2014; ARANTES *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018). Os filmes crescidos em 16 h mostram que deve mesmo estar ocorrendo uma transição de DUNDB para DNDB, ou seja, de um crescimento não colunar para crescimento colunar, só que há uma diminuição da taxa de crescimento com o aumento da dopagem, comportamento oposto ao de 10 h.

É preciso lembrar que os filmes de diamante microcristalinos (crescimento colunar) dopados com boro, apresentam uma diminuição da taxa de crescimento e do tamanho de grão com o aumento do nível de boro, devido ao dopante introduzir defeitos na rede do diamante favorecendo a formação de não-diamante (MACPHERSON, 2014; ARANTES *et al.*, 2014; BALUCHOVÁ *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021). No caso da taxa de crescimento nos filmes desta série, isto é coerente em altas dopagens que apresentam crescimento colunar, mas somente em 6 e 16 h de crescimento.

2.5 Estudo do Processo Redox dos Complexos obtidos utilizando Eletrodos DDB

O estudo de processo redox compreende um grupo de técnicas voltamétricas que se baseiam nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (PACHECO *et al.*, 2013; ELGRISHI *et al.*, 2018), nas quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície deste eletrodo de trabalho, ou eletrodo indicador, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (SKOOG *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2019).

Segundo Ghosh *et al.* (2017), os estudos eletroquímicos envolvendo processo redox de TSC mostram o processo de reversibilidade baseados no metal puro e na transferência de carga do ligante. Eles avaliaram o aparecimento de vários picos de oxidação relacionados com a estrutura-atividade de complexos de TSC ligados ao Ru(II), utilizando Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria de Onda Quadrada (VOQ). Outros trabalhos também analisaram o processo redox dos complexos de TSC ligados a diferentes metais como Fe(III), Ni (II), Cu (II), Co (II), Mn (II), dentre outros, sendo que a grande maioria dos trabalhos aborda a VC como principal técnica para o estudo redox destes complexos (PRABHAKARAN *et al.*, 2011; HOSSEINI-YAZDI *et al.*, 2014; GÜVELI *et al.*, 2016; HOSSEINPOUR *et al.*, 2016).

2.5.1 Voltametria Cíclica (VC)

A VC é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações quantitativas sobre as reações eletroquímicas, sendo que os resultados gerados são capazes de fornecer rapidamente informações importantes sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações de transferência eletrônica, e um conjunto de reações químicas ou processos de adsorção. Em estudo eletroanalíticos a voltametria cíclica é muitas vezes a primeira experiência realizada,

pois esta técnica oferece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas e uma avaliação do efeito sobre o processo redox (WANG, 2013)

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. A Figura 3 mostra a forma de onda de potencial triangular empregada na voltametria cíclica. Normalmente, o potencial é aumentado linearmente de um potencial inicial, E_i , ao potencial de comutação, E_{max} . A direção do potencial de varredura é então revertida e a varredura continua até que E_{min} seja alcançado. O potencial de varredura pode ser encerrado no final do primeiro ciclo ou pode continuar por um número arbitrário de ciclos. Os parâmetros experimentais primários são o potencial inicial, os potenciais de comutação e o potencial de varredura. Taxas de varredura típicas para voltametria cíclica, empregando eletrodos de tamanhos convencionais são na faixa de $1-1000 \text{ mV s}^{-1}$ (FORSTER *et al.*, 2018).

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

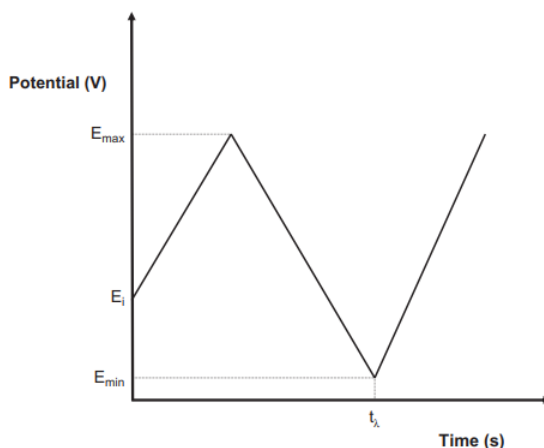


Figura 3: Curva da onda de potencial triangular vs o tempo (adaptado de FORSTER *et al.*, 2018)

Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado, construindo um voltamograma. O voltamograma é a corrente versus o potencial, como mostra a Figura 4. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura (v) que variam desde 10 mV/s até 10 kV/s , sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV/s

(TICIANELLI e GONZALEZ, 1998; WANG, 2013; SHRIVASTAVA, SHARMA e SONI, 2013; XU *et al.*, 2019).

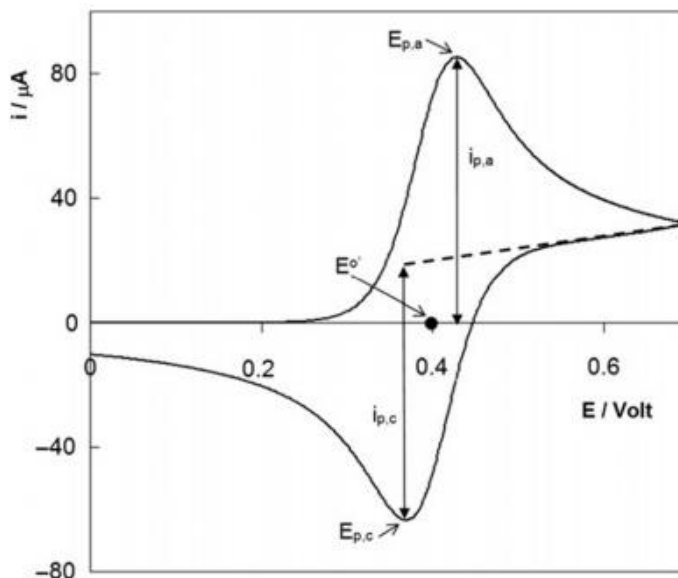


Figura 4: Voltamograma cíclico para uma reação redox reversível de um elétron. Epa: Potencial de Pico Anódico, Epc: Potencial de Pico Catódico (adaptado de FORSTER *et al.*, 2018).

No voltamograma acima estão assinalados os parâmetros cinéticos que serão usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos. São eles: os potenciais de pico catódico (Epc) e potenciais de pico anódico (Epa) e as correntes de pico catódico (Ipc) e corrente de pico anódico (Ipa).

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

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

Sendo que n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_o é o coeficiente de difusão ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), C_o é a concentração da espécie em solução ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mM) e ν é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Este teste de reversibilidade deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação $(I_p/\nu^{1/2})$ constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo, como a razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade e independente de ν e a não variação do potencial de pico

com a velocidade de varredura de potencial (WANG, 2013; AGOSTINHO *et al.*, 2014), como mostrado pela Figura 5 (ii).

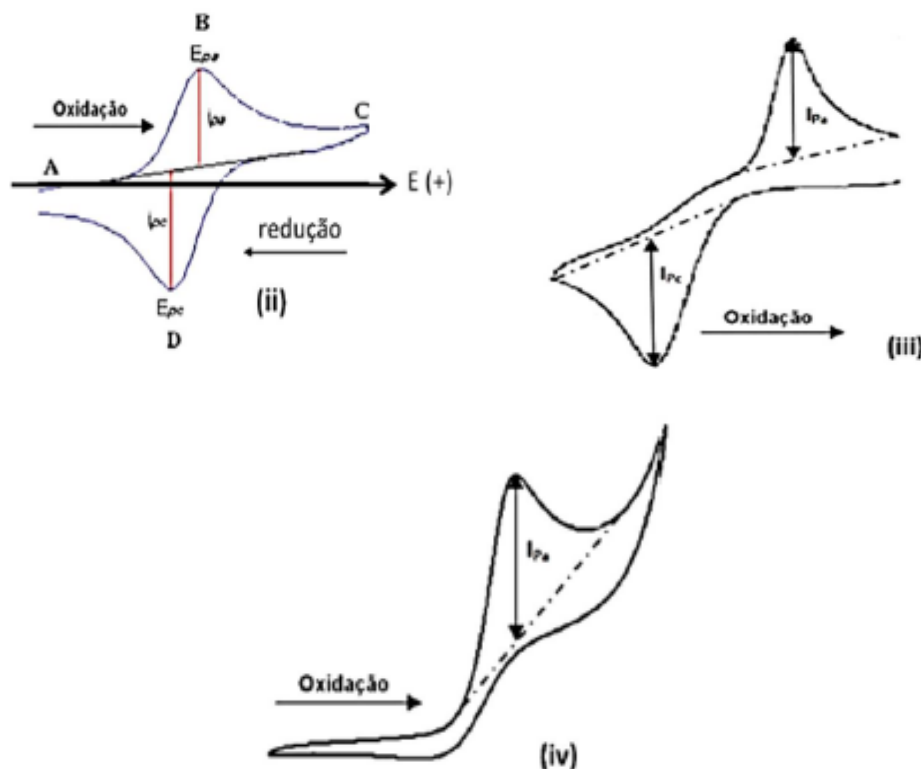


Figura 5: Voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase reversível (iii) e irreversível (iv) (adaptado de BRETT e BRETT, 1998).

Os processos quase reversíveis (Figura 5 (iii)) ocorrem quando a velocidade relativa de transferência de elétron com respeito àquela do transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na superfície do eletrodo. Na região de quase reversibilidade, a corrente observada terá contribuição de ambas as reações. Como consequência, os processos serão reversíveis, para baixas velocidades de varredura, e irreversíveis, para altas velocidades de varredura (WANG, 2013; PACHECO *et al.*, 2013; FORSTER *et al.*, 2018).

Os processos irreversíveis (Figura 5 (iv)) demonstram que a velocidade de transferência de carga é lenta quando comparada com a velocidade de varredura, deste modo, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais função apenas do potencial. Os critérios de irreversibilidade de um sistema são ausência de pico na varredura reversa de potencial e I_p é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura (PACHECO *et al.*, 2013; PECKOVÁ *et al.*, 2017).

Do ponto de vista mecanístico, a VC representa uma das principais técnicas não espectrométricas empregadas inclusive por não eletroquímicos, especialmente devido a sua facilidade de aplicação e interpretação, onde permitem obter, principalmente, informações acerca da reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons e da presença de reações químicas acopladas (SOPHA *et al.*, 2013; PACHECO *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2019; REHACEK *et al.*, 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Verificar a influência da morfologia e estrutura de Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) nos processos redox de complexos derivados da Tiossemicarbazona (TSC), utilizando a técnica de Voltametria Cíclica (VC).

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os seguintes compostos:
 1. Tiossemicarbazonas (TSC) derivadas do 4-Hidroxibenzaldeído;
 2. Complexos destas TSC com Ni.
- Aplicar Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) produzidos a partir da variação de dopagem com boro.
- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente os eletrodos DDB utilizando as técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman (RAMAN), Difractometria de Raios X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC).
- Caracterizar os complexos obtidos por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia UV-visível (UV/Vis) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).
- Aplicar os eletrodos DDB na análise dos processos redox dos complexos derivados das TSC, utilizando a Voltametria Cíclica (VC).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Considerações Gerais

As etapas da metodologia proposta neste trabalho estão esquematizadas no diagrama de blocos abaixo representado pela Figura 6.

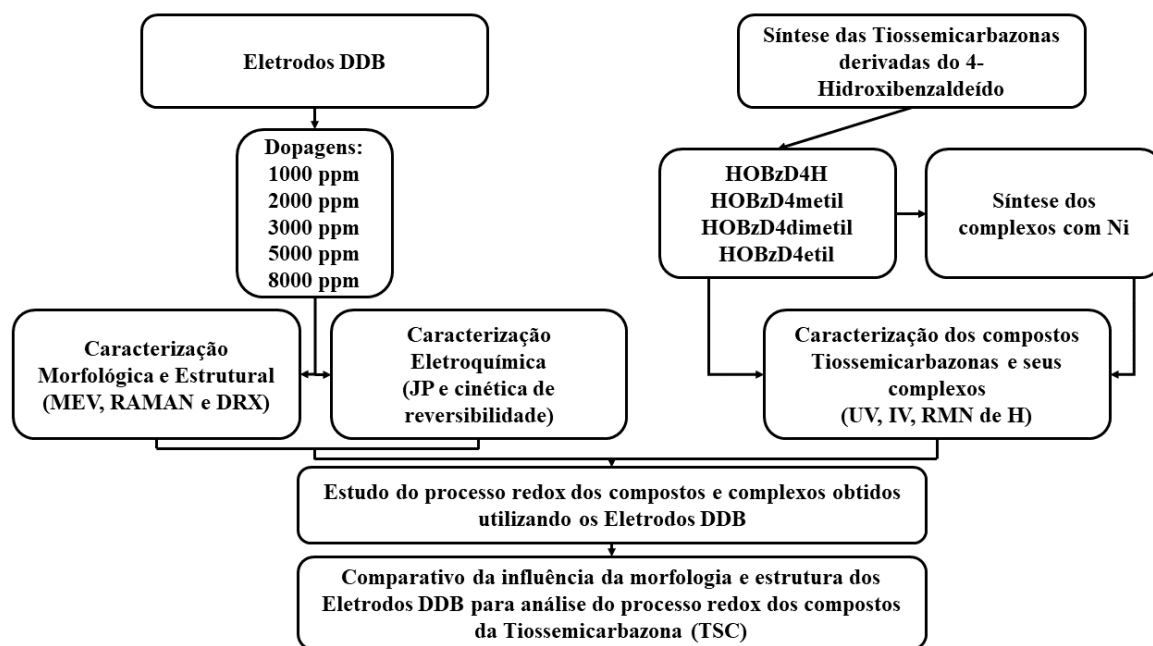


Figura 6: Fluxograma esquemático mostrando as etapas que serão realizadas neste trabalho.

4.2 Materiais e Medidas Físicas

Todos os produtos químicos usados neste trabalho foram obtidos comercialmente e todas as soluções usadas neste estudo foram preparadas com reagentes de pureza analítica (AP) ($\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, DMSO, CHCl_3 , CH_3Cl e C_6H_{14}) e água tipo I que foi purificada no sistema Milli-Q ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A desaeração das soluções nas medidas voltamétricas foi realizada usando gás nitrogênio super seco 99,999%. Todos os materiais de vidro usados nos experimentos, como células eletroquímicas, balões volumétricos, balão de fundo redondo, condensador, funil simples, frasco Erlenmeyer e béqueres, foram previamente lavados com água destilada e deixados por 24 h em ácido nítrico a 10% (v/v) e então lavados com água ultrapura antes do uso.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos orgânicos foram realizadas nos seguintes equipamentos: Espectrômetro na Região do Ultravioleta Visível (UV/Vis) modelo Evolution 220 - Thermo Scientific, com duplo feixe e sonda de fibra óptica, localizado no Laboratório de Métodos Espectroscópicos da Universidade Federal do Amazonas

(LAMESP/UFAM), utilizando uma cubeta de quartzo num intervalo de leitura do comprimento de onda de 200 a 350 nm; Espectrômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo IRA ffinity – 1S, localizado no Laboratório de Química Aplicada à Tecnologia da Universidade Estadual do Amazonas (LQAT/UEA), utilizando uma placa de cristalito num intervalo de leitura do número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} ; e Espectrômetro de RMN Bruker AVANCE III HD, operando a 11,75 teslas, observando núcleos de ^1H em 500,13 MHz, respectivamente, equipado com uma sonda multinuclear de 5 mm (BBFO Plus SmartProbeTM) com gradiente de campo na direção Z, localizado no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Amazonas (NMRLAB/UFAM), utilizando DMSO- d_6 como solvente num intervalo de 0 a 15 ppm.

A morfologia e a estrutura dos filmes de DDB foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL modelo JSM-IT500HR, localizado no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos na Universidade do Estado do Amazonas (CMABio/EUA). A qualidade do filme de diamante foi verificada por Espectroscopia de Espalhamento Raman (o equipamento utilizado foi um HORIBA Jobinyvon MODELO IHR550) utilizando um laser de Ar⁺ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, localizado no Laboratório de Instrumentos Ópticos de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas (OPTIMA/DF-UFAM), sendo obtido espectros numa faixa de 250 a 2000 cm^{-1} . A cristalinidade e o tamanho de grão dos filmes foram investigados por Difratomia de Raios X (DRX) usando um difratômetro de alta resolução Philips X' Pert MRD, localizado na Central Analítica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (CA/IFAM), sendo utilizado para verificar os planos referentes ao diamante e o tamanho de grão por meio da Fórmula de Scherrer (utilizando o plano 111). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um equipamento potenciostato/galvanostato - Autolab PGSTAT 302N acoplado ao software NOVA 2.1 usando uma célula com 3 eletrodos (eletrodo de referência, contraeletrodo e eletrodo de trabalho).

4.3 Síntese das Tiossemicarbazonas derivadas do 4-Hidroxibenzaldeído e os complexos formados com Ni

A síntese das Tiossemicarbazonas e dos seus respectivos complexos com Ni foi feita de acordo com a metodologia adotada por Prabhakaran et. al. (2011) e Kurt et. al. (2012), conforme mostra a Figura 7.

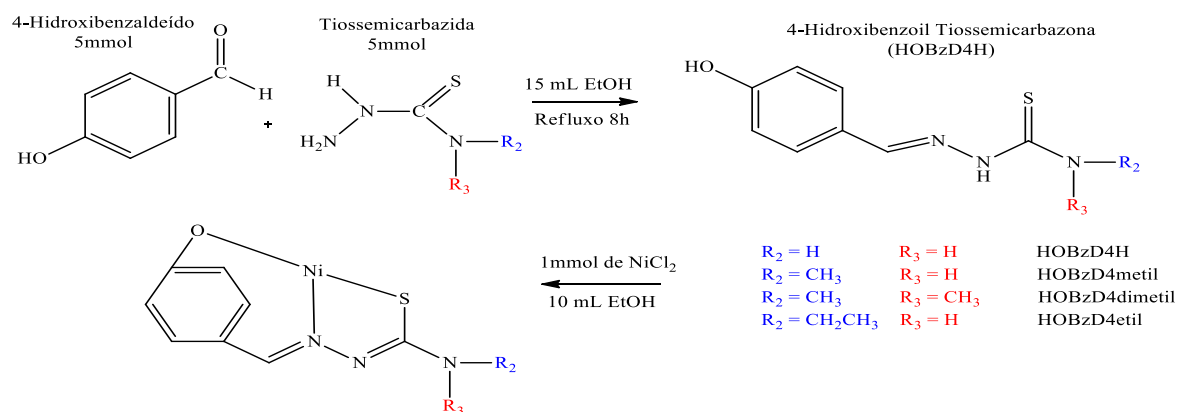


Figura 7: Síntese da 4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4H), de seus derivados e dos complexos formados com Ni(II)

O composto tiossemicarbazida (TSZ, 1 mmol) foi dissolvido em 7,5 ml de etanol em estado quente, e o 4-hidroxibenzaldeído (HOBz, 1 mmol) também foi dissolvido em 7,5 ml de etanol. Em seguida, o TSZ dissolvido foi adicionado ao frasco com um conta-gotas na solução contendo o HOBz. Uma solução límpida foi formada e deixada em refluxo por 1 h. Uma gota de ácido sulfúrico PA foi usada na mistura de reação como catalisador, e a mistura de reação foi refluxada por mais 7 h. Após o refluxo, a solução foi deixada em repouso por 24 horas para a formação do precipitado do composto 4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4H). O precipitado obtido foi filtrado, lavado com etanol frio e seco em um dessecador. A formação de HOBzD4H foi caracterizada por UV/Vis, FTIR e ^1H RMN.

A síntese dos derivados HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil foram preparadas de acordo com Scovill (1991), que descreveu a preparação de uma variedade de tiossemicarbazonas N-mono e N,N-disubstituídas pelo deslocamento da função dimetilamino das tiossemicarbazonas correspondentes por uma amina primária ou secundária. Em seu trabalho, Scovill (1991) sintetiza 4-fenil-3-tiossemicarbazida com rendimento de 63% utilizando 4,4-dimetil-3-tiossemicarbazona em acetonitrila (p.e. 82°C) por 6 h com dois equivalentes de anilina. Para este trabalho, as sínteses foram conduzidas por meio de uma reação de transaminação com a metilamina, dimetilamina e a etilamina, conforme descritas a seguir

Foram adicionados 1 mmol de cada metila separadamente a uma solução contendo 1 mmol de HOBzD4H. A solução foi agitada por 4 horas, sob refluxo, a 80°C . Os precipitados foram filtrados e posteriormente lavados com n-hexano e colocados no dessecador. Em seguida foram feitos os cálculos do rendimento para cada composto obtido.

Um método geral para a síntese de complexos foi seguido. Adição gota a gota de solução metanólica do metal ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (1 mmol, 5 mL) para uma solução dos ligantes (2

mmol, 5 mL, HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4etil, HOBzD4dimetil) em metanol apresentou imediatamente uma mudança de cor. Esta mistura reacional foi agitada durante cerca de 4 h a 80°C. Os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com metanol frio e seco no dessecador. Todos os compostos orgânicos foram caracterizados por UV-Vis, FTIR e ¹H RMN.

4.4 Produção dos eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB)

Os eletrodos DDB que foram utilizados neste trabalho foram produzidos em parceria com o LABEMAC situado no INPE. Os substratos utilizados neste trabalho para o crescimento dos eletrodos consistem em chapas de Si nas dimensões 1,0 x 1,0 cm. A superfície do Si foi limpa com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 µm) suspenso em hexano.

A Figura 8 apresenta um esquema da parte externa e interna do reator que foi utilizado neste trabalho para a deposição de diamante dopado, e que se encontra em operação no LABEMAC para crescimento de filmes de diamante dopados com boro.

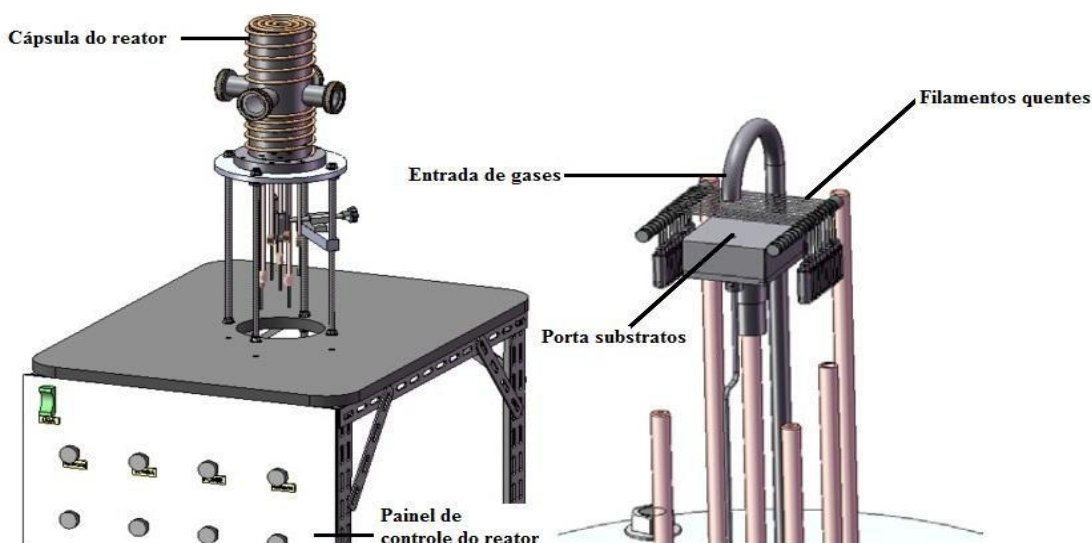


Figura 8: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. Fonte: (MIGLIORINI, 2011).

Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa constituída por hidrogênio e metano, sendo colocados sob mesmas condições para a construção dos cinco lotes de eletrodos DDB, variando somente a dopagem dos lotes. Os substratos de silício foram posicionados no porta substrato a uma distância de 3 mm do filamento e mantidos a uma temperatura na região de 820°C para todos os eletrodos, durante 16 h. A pressão total dos gases mantida no reator foi de 50 Torr usando um fluxo total de gás de 200 cm³/min (centímetro cúbico por minuto-standard centimeter cubic minute/sccm). A concentração de metano e hidrogênio foi mantida constante, sendo de 2% em volume de metano para 98% em volume de hidrogênio. Estas

condições de crescimento seguiram o padrão adotado na literatura (AZEVEDO *et al.*, 2013; ALEXEEV *et al.*, 2018; BALUCHOVA *et al.*, 2019; BOGDANOWICZ *et al.*, 2022).

A dopagem com boro foi realizada através da adição de B_2O_3 ao CH_3OH inserido na atmosfera de crescimento. Quando o B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato $(CH_3O)_3B$ é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento (BOGDANOWICZ *et al.*, 2022). Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante. Foram preparadas soluções de 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol.

4.5 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB

A caracterização eletroquímica dos eletrodos neste trabalho foi verificada através da janela de potencial do eletrodo (JP) e da cinética de reversibilidade, em uma célula eletroquímica (50 mL) de três eletrodos: O eletrodo de trabalho (DDB); o eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra eletrodo (fio de Pt), conectados a um potenciostato/galvanostato - Autolab PGSTAT 302N acoplado ao software NOVA 2.1.

4.5.1 Limpeza do Eletrodo

Antes de iniciar o experimento e após cada experimento foi realizada a limpeza do eletrodo de trabalho. Tal procedimento eletroquímico ocorreu por Voltametria Cíclica (VC), os eletrodos DDB foram submetidos a um pré-tratamento anódico, aplicando + 3,0 V por 200 s e um pré-tratamento catódico de - 3,0 V por 200 s em uma solução aquosa de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ com uma velocidade de varredura de 30 mV.s⁻¹.

4.5.2 Janela de Potencial

A faixa de trabalho dos eletrodos, ou seja, a janela de potencial foi estudada por Voltametria Cíclica, com 50 ml de solução H_2SO_4 0,5 mol. L⁻¹ como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -3 a +3 V com uma velocidade de varredura igual a 30 mV/s.

4.5.3 Cinética de Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da reversibilidade dos eletrodos DDB foram realizadas em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol.L⁻¹. Esta solução foi preparada pela dissolução do sal em solução de H_2SO_4 0,5 mol. L⁻¹. Os ensaios de Voltametria Cíclica foram

obtidos em varredura de potencial no intervalo de $-0,2$ V a 1 V, além disso, foram realizados ensaios nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mV.s^{-1} .

A eletroatividade dos eletrodos de trabalho foi calculada através da equação de Randles-Sevcik, mostrada na equação 1 da seção 2.5.1.

4.6 Estudo do Processo Redox dos Compostos e Complexos Obtidos Utilizando os Eletrodos DDB e o Comparativo da Influência da Morfologia e Estrutura dos Eletrodos DDB para Análise dos Processos Redox

Os ensaios eletroquímicos dos compostos foram realizados de forma individual em solução 10^{-3} mol.L^{-1} dos ligantes e complexos dissolvidos em DMSO na presença de $0,1$ mol.L^{-1} do KCl como eletrólito suporte (20/80 v/v) empregando a técnica de VC, purgando nitrogênio por 5 min sempre antes de realizar as medidas.

Após a realização do estudo dos processos redox foi realizada uma correlação dos resultados obtidos com a morfologia e a estrutura dos eletrodos DDB para entender qual foi a influência destas nos processos redox das TSCs, levando em conta a dopagem dos eletrodos DDB e a razão C_{sp^2}/C_{sp^3} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações dos compostos orgânicos e complexos sintetizados, as caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos Eletrodos de Diamante Dopados com Boro (DDB) e o estudo redox dos compostos orgânicos e complexos utilizando os eletrodos DDB.

5.1 Caracterização dos Compostos de Tiossemicarbazonas (TSC) e de seus Complexos

As TSC obtidas neste trabalho foram sintetizadas a partir de um aldeído α -N-monossustituído ou α -N,N-dissustituído. Klayman e Lin (1984) foram os primeiros a descrever a preparação de uma variedade de N^4 -mono e N^4,N^4 -dissustituído tiossemicarbazonas pelo deslocamento da função dimetilamino da correspondente tiossemicarbazona por uma amina primária ou secundária. Tal síntese é baseada em uma reação de transaminação, seguida de um mecanismo padrão de adição-eliminação. A adição nucleofílica de uma amina ao grupo tiocarbonila produz um intermediário tetraédrico que gera a eliminação de N-metilanilina deste intermediário e reforma o grupo tiocarbonila produzindo um novo radical N^4 -sustituído tiossemicarbazona.

Desta forma, neste trabalho foi sintetizado o 4-Hidroxibenzoil Tiossemicarbazona (HOBzD4H) e obtido ligantes derivados deste composto, variando os respectivos radicais R_1 e R_2 , conforme mostrada na Figura 9, em metil, dimetil e etil. Os passos desta síntese serão explicados detalhadamente abaixo.

A síntese do 4-Hidroxibenzoil Tiossemicarbazona segue o mesmo princípio da síntese geral das TSC, conforme mostrado pela Figura 9a e 9b. O início da síntese começa com a protonação do oxigênio da carbonila do 4-Hidroxibenzaldeído. Tal protonação ocorre com a utilização do ácido sulfúrico, formando o intermediário chamado íon oxônio. O íon oxônio, via adição nucleofílica à carbonila, sofre um ataque do nitrogênio da Tiossemicarbazida (Figura 9b), ocorrendo a migração do par de elétrons da dupla ligação para o oxigênio. Inicialmente o carbono do íon oxônio possui uma hibridização sp^2 (trigonal plana), após o ataque nucleofílico passa para sp^3 (tetraédrico) formando o intermediário hemiaminal protonado (Figura 9c). Este intermediário favorece a protonação da hidroxila e desprotonação do nitrogênio, ocorrendo uma migração do par de elétrons da ligação N-H, dando origem a dupla ligação com a saída de uma molécula de água.

A molécula de água que se encontra no meio reacional permanece participando da reação de desprotonação do nitrogênio, formando o íon H_3O^+ , favorecendo a migração do par

de elétrons da ligação N-H para o nitrogênio (Figura 9d), formando a tiossemicarbazona que podem coexistir em duas formas tautoméricas, tiona e tiol (Figura 9e).

Após a formação do ligante correspondente ao HOBzD4H, segue-se o procedimento de transaminação relatado por Scovill et al. (2007). Tal procedimento é submetido ao mecanismo padrão de adição-substituição, ocorrendo a adição nucleofílica de uma amina (dependente do radical a ser formado) ao grupo tiocarbonila (Figura 9f), formando um intermediário tetraédrico protonado (Figura 9g) com a liberação da amônia. A eliminação da amônia deste intermediário reforma o grupo tiocarbonila e produz um novo radical N⁴-substituído tiossemicarbazona (Figura 9h).

Após a formação das TSC (Figura 10a), a coordenação das mesmas ao centro metálico (níquel) ocorre após a rápida perda de um próton ácido, conforme mostra a Figura 10b, provocando uma deslocalização de carga ao longo da cadeia, originando um ligante aniônico com atração por cátions (Figura 10c). A presença de bases de Lewis com polarizabilidades diferentes e a deslocalização da carga aniônica ao longo da cadeia principal confere a estes ligantes o caráter de base intermediária, o que favorece a interação com qualquer tipo de ácido de Lewis, isto é, permite coordenarem-se aos mais variados tipos de metais (FARIAS, 2013), conforme mostra a Figura 10d de uma coordenação tridentada com o níquel.

De forma geral, poucos estudos são encontrados na literatura a respeito de TSC derivadas do 4-Hidroxibenzaldeído. Com isso, se torna necessário e de grande importância o estudo da estrutura e mecanismo de reação de tal síntese, para melhor entendimento das relações estrutura-atividade dos ligantes livres e coordenados.

Com base na importância de estudo da estrutura destes compostos, os mesmos foram sintetizados conforme explicado no tópico 4.3. A primeira reação realizada neste trabalho consistiu na preparação da 4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4H). Neste trabalho obteve-se um rendimento de 86% para este primeiro ligante HOBzD4H, o qual foi considerado satisfatório. A HOBzD4H é um sólido de coloração amarela. Para a síntese dos ligantes 4-metil-4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4metil), 4,4-dimetil-4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4dimetil) e 4-etil-4-hidroxibenzoiltiossemicarbazona (HOBzD4etil) foram utilizadas a metilamina, dimetilamina e etilamina por reações de transaminação, conforme explicado anteriormente. Essas reações foram feitas com estequiometria 1:1, seguindo a metodologia descrita neste trabalho, obtendo um rendimento de 55,21% para a HOBzD4metil, de 26,81% para a HOBzD4dimetil e de 88,44% para a HOBzD4etil.

Esses rendimentos foram considerados satisfatórios uma vez que, um dos objetivos deste trabalho consiste em contribuir para o estudo estrutural dos ligantes tiossemicarbazonas derivados do 4-hidroxibenzaldeído e de seus complexos com o íon Ni(II).

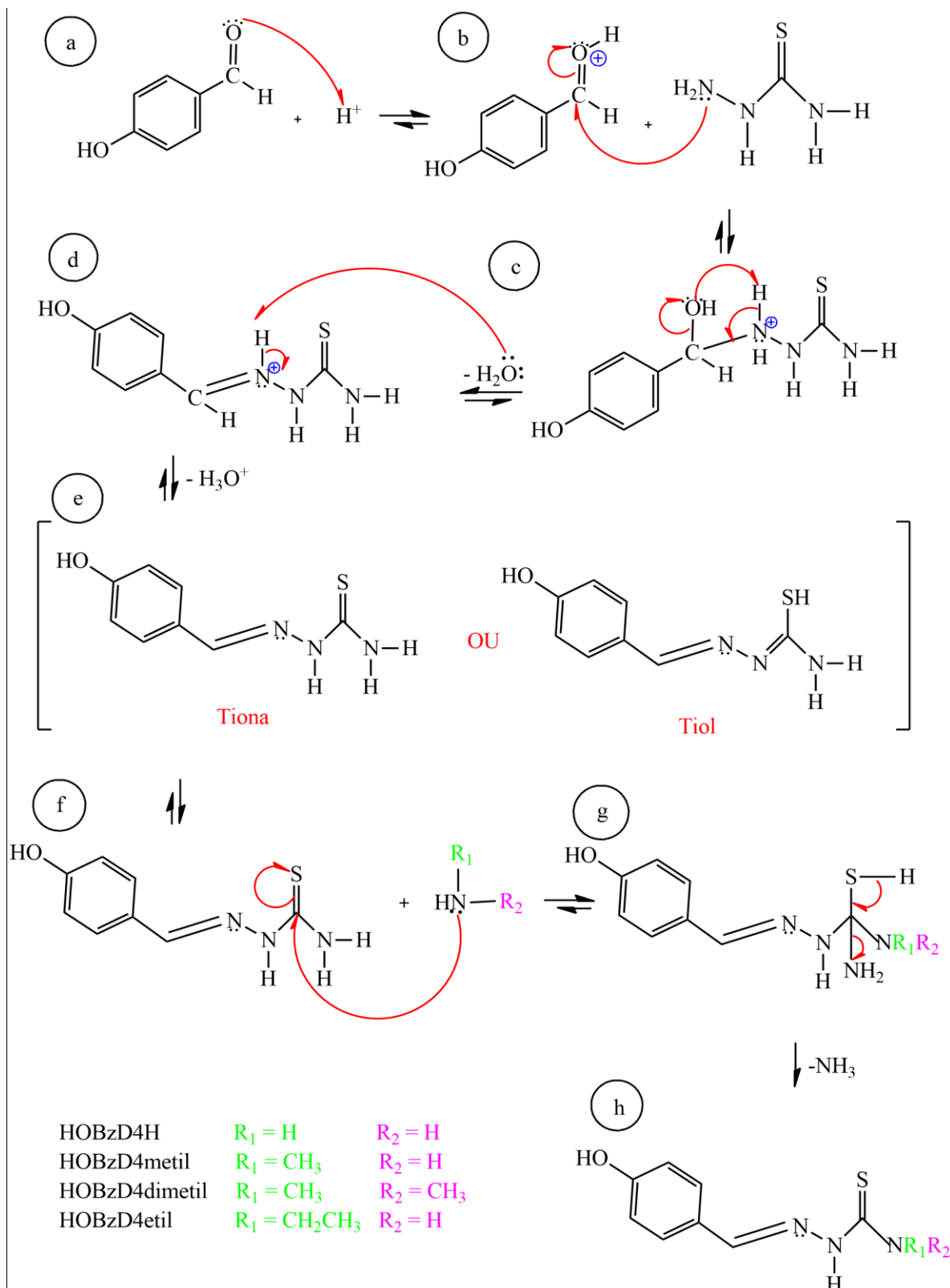


Figura 9: a) Protonação do oxigênio da carbonila pelo ácido sulfúrico; b) Ataque nucleofílico ao íon oxônio pelo nitrogênio da tiossemicarbazida; c) Formação do intermediário hemiaminal protonado; d) desprotonação do nitrogênio; e) Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol do ligante HOBzD4H em solução; f) mecanismo padrão de adição-substituição (transaminação); g) formação do intermediário tetraédrico protonado; h) Formação do novo radical N⁴-substituído tiossemicarbazona
 Fonte: Baseado em Scovill (1991).

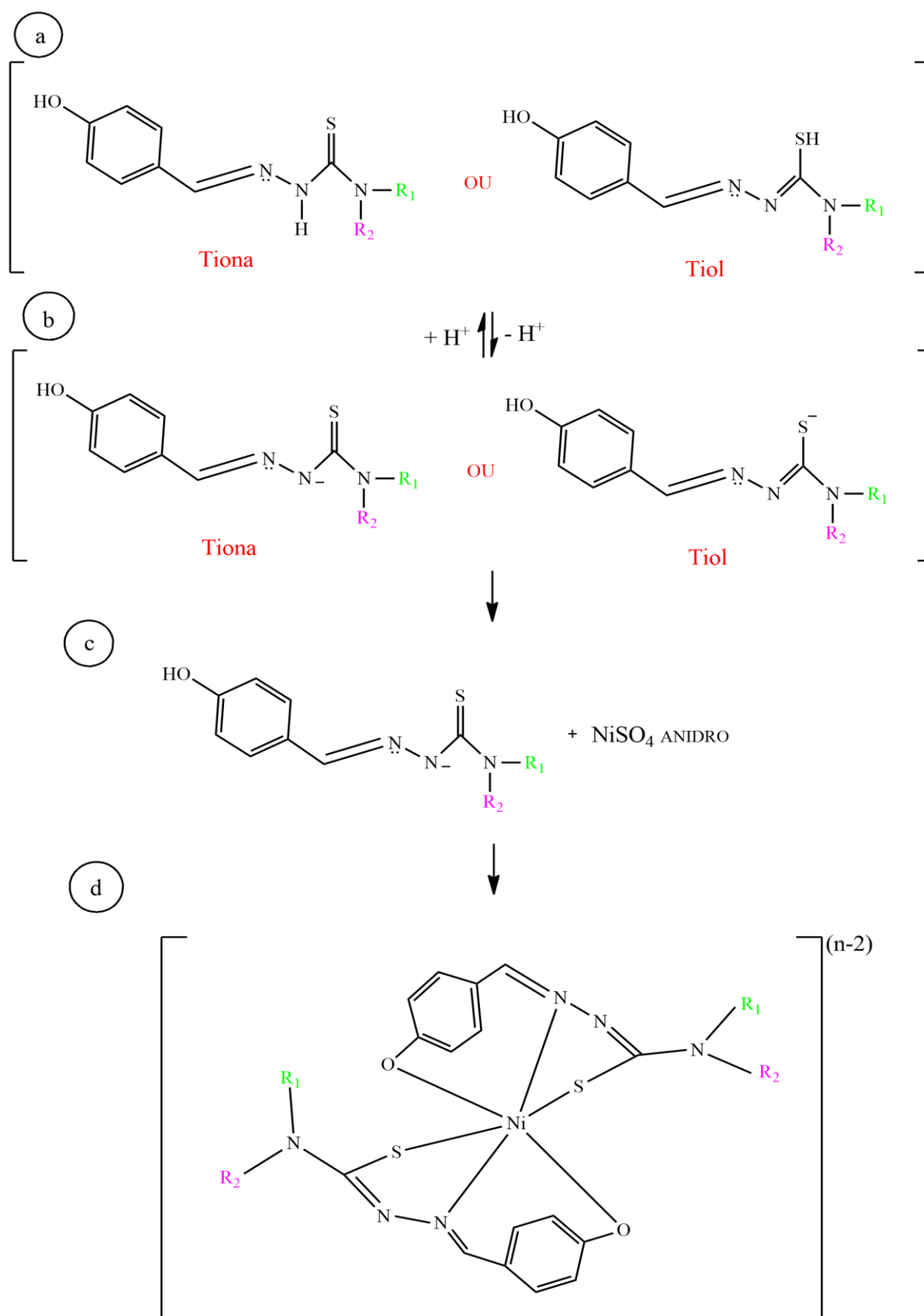


Figura 10: a) Equilíbrio tautomérico entre as formas tiona e tiol da TSCs em solução; b) Desprotonação de TSCs e estruturas canônicas de ressonância aniônica; c) Complexação ao centro metálico d) Formação de anel com seis membros.

Fonte: Baseado em Farias (2013).

5.1.1 Análise por Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV/Vis)

O UV/Vis como técnica de caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos utiliza transições que resultam da absorção de radiação eletromagnética na região do espectro de 190 nm a 800 nm, a partir da diferença entre níveis de energia eletrônicos (PAIVA *et al.*, 2015). A Figura 11 revela a comparação dos espectros dos precursores tiossemicarbazida (TSZ) e 4-hidroxibenzaldeído (HOBz) com o dos ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil, HOBzD4etil e seus complexos obtidos por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Os espectros eletrônicos foram medidos em metanol ($7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de 190 a 425 nm. As bandas encontradas e suas respectivas absorbâncias encontram-se destacadas abaixo, bem como um comparativo com dados retirados da literatura.

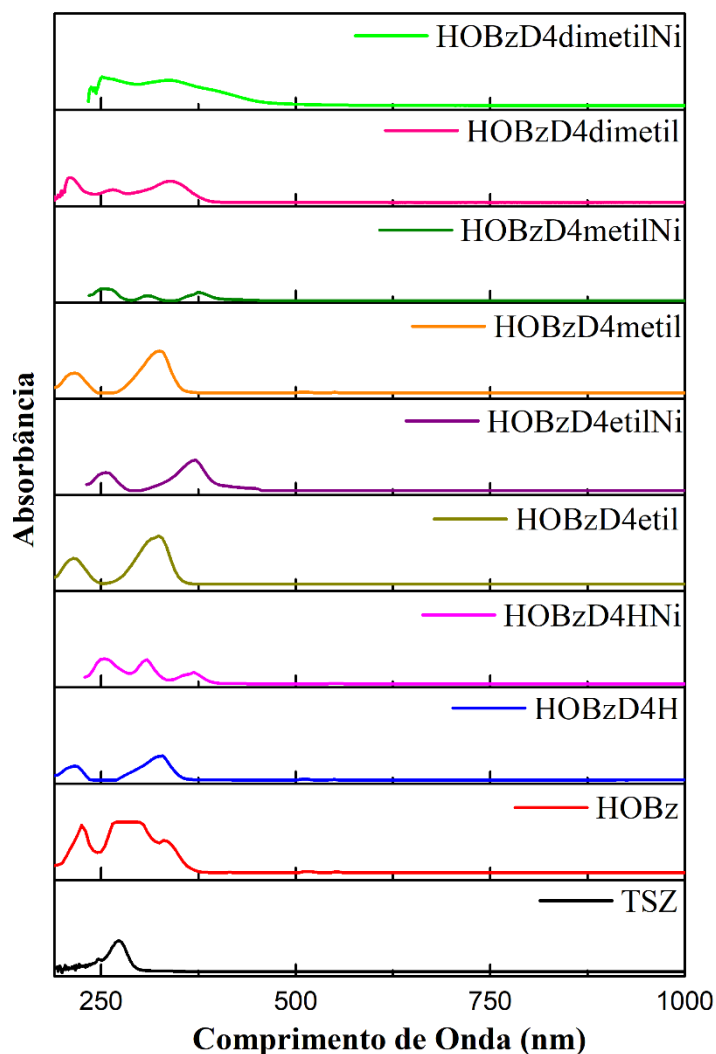


Figura 11: Espectro na região do ultravioleta-visível para os precursores (TSZ e HOBz), para os compostos orgânicos obtidos (HOBzD4H, HOBzD4Hmetil, HOBzD4Hdimetil, HOBzD4Hetil) e seus complexos com o Ni (HOBzD4HNi, HOBzD4HmetilNi, HOBzD4HdimetilNi, HOBzD4HetilNi) em metanol.

As análises realizadas para a comparação dos espectros mostraram o deslocamento do comprimento de onda dos precursores para os ligantes, evidenciando a formação dos compostos orgânicos. São observadas as bandas associadas a TSZ em 247 nm e 273 nm, e para o HOBz em 225 nm, 285 nm e 330 nm que sofreram transições ao formar os ligantes. Os ligantes exibem duas bandas largas centradas em torno de 215 e 330 nm na região UV/Vis para HOBzD4H, 215 e 325 nm na região UV/Vis para HOBzD4metil, 220 e 330 nm na região UV/Vis para HOBzD4etil, 226 e 339 nm na região UV/Vis para HOBzD4dimetil. Ainda de acordo com Pavia *et al.* (2015), grupos tióis (S-H) absorvem energia entre 200-220 nm e apresentam transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Tais transições atribuídas ao grupo tiol ocorrem nos espectros dos compostos obtidos, indicando a presença desta forma na estrutura.

Essas duas absorções são características de compostos que contêm tanto sistemas π , quanto pares de elétrons isolados, como é o caso de uma amida, como relata Pavia *et al.* (2015). A primeira banda de todos os ligantes corresponde a transições intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ e a segunda banda está associada a $n \rightarrow \pi^*$ transições dos grupos funcionais azometina e tioamida (KOTIAN *et al.*, 2021), respectivamente.

Essas bandas deslocaram para comprimentos de onda maiores nos espectros de complexos metálicos, isso se deve ao envolvimento do nitrogênio azometínico em coordenação com o centro metálico (KOTIAN *et al.*, 2021). Os espectros eletrônicos dos complexos apresentaram transições $d \rightarrow d$ em torno de 369 nm para HOBzD4HNi, 374,7 nm para HOBzD4metilNi, 412,8 nm para HOBzD4etilNi e 396,47 nm para HOBzD4dimetilNi. Entretanto, esta técnica não distingue a estrutura dos compostos uma da outra, sendo necessário avaliar a estrutura dos mesmos por meio de outras técnicas de caracterização para entender a diferença de uma estrutura para outra e comprovar se o produto obtido está correto. Com isso, foram realizados o IV e RMN de H de tais amostras.

5.1.2 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização bastante usada, que se utiliza de radiação infravermelha na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de onda entre 14290 e 200 cm^{-1} causando alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas (ROY *et al.*, 2018) e a partir disso identificando as ligações que existem na estrutura de um composto. A Figura 12 revela o espectro obtido por IV dos precursores TSZ e do HOBz no estado sólido em Reflectância Total Atenuada em

Infravermelho por Transformada de Fourier (no inglês, Attenuated Total Reflectance in Fourier Transform Infrared-ATR/FTIR) na região de 500 a 4000 cm^{-1} para a interpretação dos espectros discutidos abaixo.

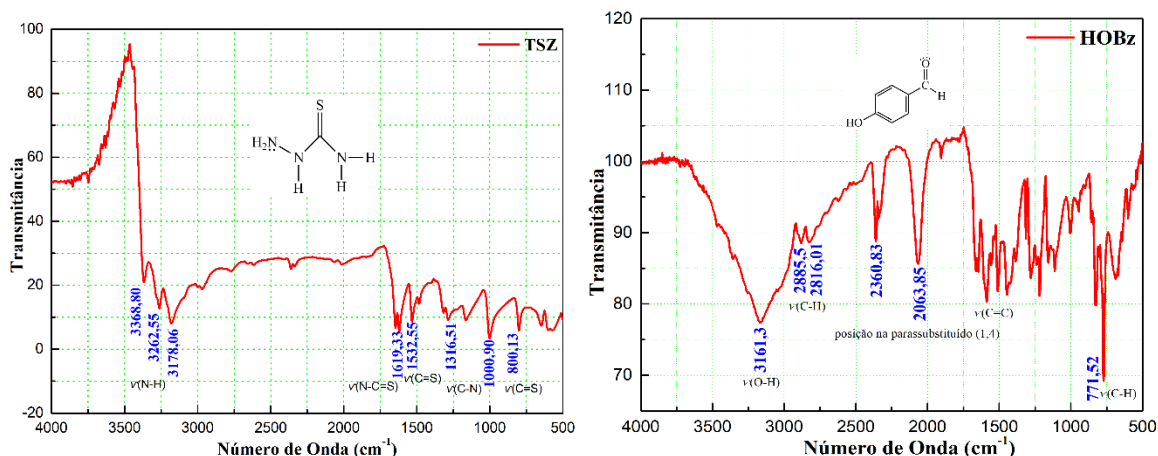


Figura 12: Espectros de Infravermelho obtidos para os precursores TSZ e HOBz

Na Figura 12, as bandas identificadas em cada espectro são características dos precursores, caracterizando as ligações presentes em cada estrutura. As bandas para o espectro TSZ situadas na região 3368.80-3178.06 cm^{-1} são características da ligação $\nu(\text{N-H})$ presentes nas extremidades da molécula da Tiossemicarbazida, conforme abordado por Sousa et al. (2013) em seu trabalho ao analisar a estrutura de uma Tiossemicarbazida, sendo igualmente obtidas em uma banda com intensidade média. A presença da banda $\nu(\text{C-N})$ é bastante importante para comprovar a estrutura da Tiossemicarbazida, sendo encontrada na literatura entre 1316.51 e 1000.90 cm^{-1} , destacando o grupo amina na molécula com intensidade forte (PAVIA *et al.*, 2015).

De acordo com o espectro obtido para a TSZ, observou-se o deslocamento relativo ao número de onda $\nu(\text{N-C=S})$, na faixa de 1619.33 cm^{-1} com uma banda com intensidade bem elevada, na qual este estiramento é característico do grupo das Tiossemicarbazidas (PERVEZ *et al.*, 2013). Além disso, foram observadas bandas de intensidade fraca, atribuída ao $\nu(\text{C=S})$ em 1532.55 cm^{-1} e 800.13 cm^{-1} . Esse valor encontrado para a TSZ é próximo ao valor encontrado por Sousa et al. (2013) que é de 1528 cm^{-1} .

Para o espectro da HOBz é encontrada uma banda larga em 3161,3 cm^{-1} que é característica do estiramento $\nu(\text{O-H})$ com ligação de hidrogênio. Também foram encontradas duas bandas fracas correspondente ao $\nu(\text{C-H})$ alifático do aldeído presente na molécula sendo, segundo Pavia et al. (2015), encontrados na faixa de 2850 cm^{-1} , que se confirmou para este trabalho em 2885,5 cm^{-1} e 2816,01 cm^{-1} . Ainda é possível identificar no espectro do precursor HOBz a presença de duas bandas fortes em 2360,83 cm^{-1} e 2063,85 cm^{-1} referentes a posição

na parassubstituído (1,4) na molécula. As bandas de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático são encontradas na faixa de 1600 a 1400 cm^{-1} , sendo também relacionada uma banda em 771,52 cm^{-1} relativa ao dobramento fora do plano do $\nu(\text{C}-\text{H})$ do anel aromático.

Na Figura 13, são apresentados os espectros para os ligantes sintetizados (HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil) no estado sólido em ATR-FTIR na região de 500 a 4000 cm^{-1} para a interpretação dos espectros. Os resultados obtidos nos espectros confirmaram a estrutura esperada para cada composto, na qual foram destacadas as principais bandas de identificação, conforme será detalhado.

Nos espectros dos ligantes foram observadas as bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{N}-\text{H})$, sendo encontradas neste trabalho para os ligantes nas seguintes regiões variando de 3500 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma intensidade média. Estas bandas devem-se à frequência de estiramento assimétrico e simétrico da função NH_2 , que é referente a ligação $\nu(\text{N}-\text{H})$ hidrazínica, e a ligação $\text{R}_1\text{N}-\text{H}$ terminal, entre 3343 e 3375 cm^{-1} (KOTIAN *et al.*, 2021), confirmando assim a presença da substituição no nitrogênio terminal pela reação de transaminação.

Foram encontradas típicas bandas de baixa intensidade associadas ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ alifático presente principalmente nos compostos que passaram pelo processo de transaminação. As bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ sp^3 foram encontradas para os ligantes que tiveram em sua estrutura os radicais metil, dimetil e etil, sendo localizadas entre 3015 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Vale destacar a contribuição da banda de estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ sp^2 para o primeiro ligante HOBzD4H.

De acordo com os espectros obtidos para os ligantes, observou-se uma banda que caracteriza o estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ presente no anel aromático, correspondente a ligação do grupo OH, sendo localizada em 3105,3 cm^{-1} para HOBzD4H, 3192,1 cm^{-1} para HOBzD4metil, 3118,8 cm^{-1} para HOBzD4dimetil e 3142,9 cm^{-1} para HOBzD4etil. Além disso, são observadas bandas fracas em torno de 1500 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} que é atribuída a $\nu(\text{C}=\text{C})$ aromáticos (KHAN *et al.*, 2016), enquanto o estiramento de $\nu(\text{C}=\text{N})$ aparece como uma banda forte na faixa de 1509 a 1560 cm^{-1} superposta com a banda larga de $\nu(\text{C}=\text{C})$. O valor encontrado para a banda de absorção $\nu(\text{C}=\text{S})$ foi em torno de 800 cm^{-1} com uma intensidade forte.

Além disso, de acordo com Kotian *et al.* (2021), as tiossemicarbazonas podem coexistir na forma tiona ($\text{C}=\text{S}$) ou tiol ($\text{S}-\text{H}$) em equilíbrio tautomérico e quando a forma predominante for a tiol, o espectro apresenta bandas na faixa de 2250-2500 cm^{-1} . Como pode

ser observado nos espectros obtidos para os ligantes, ocorrem bandas significativas nessa região, o que indica que o composto existe apenas na forma tiol.

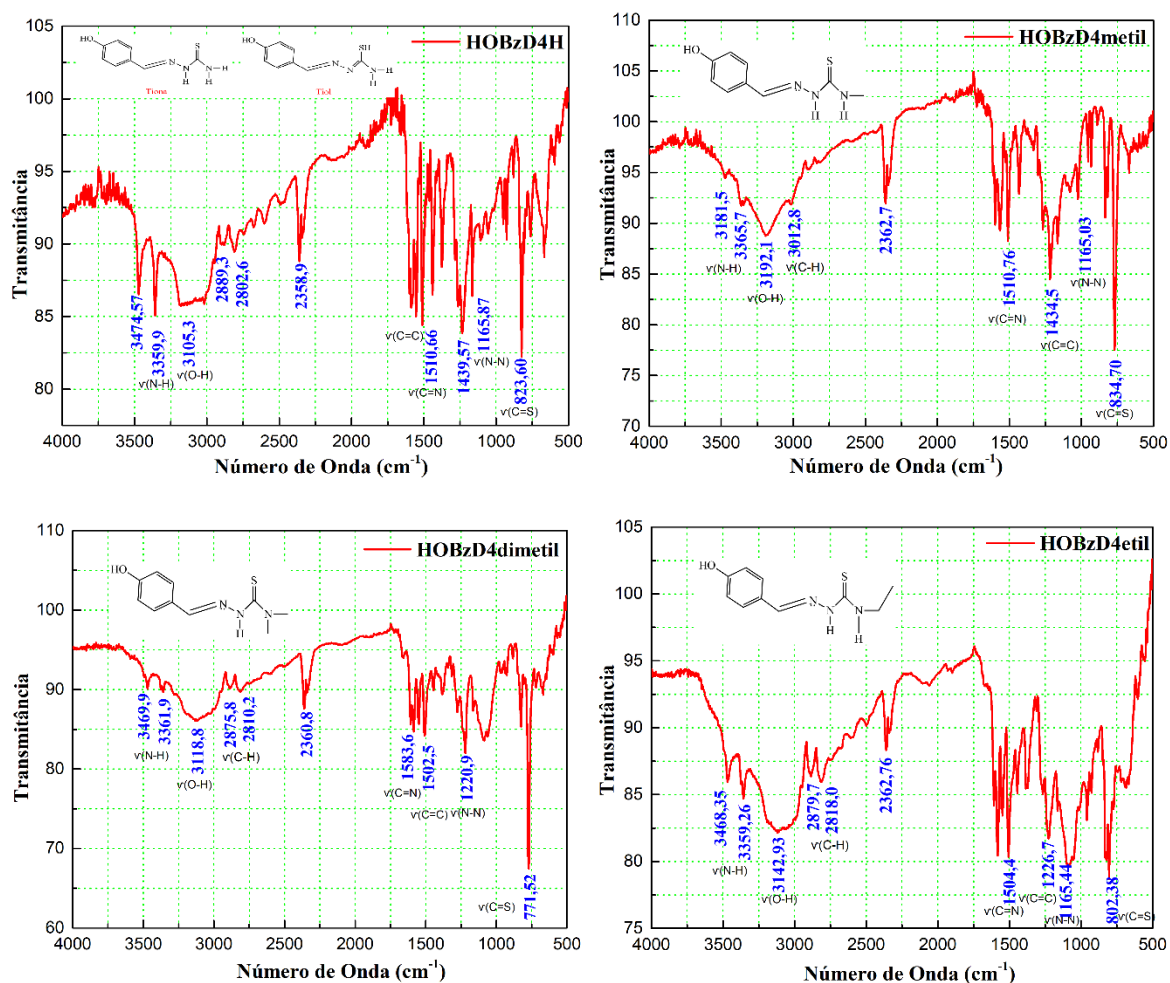


Figura 13: Espectro de Infravermelho obtido para os ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil.

Na Figura 14, são apresentados os espectros para os complexos sintetizados (HOBzD4HNi, HOBzD4metilNi, HOBzD4dimetilNi e HOBzD4etilNi) no estado sólido em ATR-FTIR na região de 500 a 4000 cm^{-1} para a interpretação dos espectros discutidos abaixo. Os resultados obtidos nos espectros confirmaram as estruturas para cada composto, sendo que destacada a ausência das bandas referentes as terminações contendo a ligação $\nu(\text{N-H})$ hidrazínica e a ligação $\text{R}_1\text{N-H}$ terminal, e também a ligação $\nu(\text{O-H})$, mostrando que estas ligações passaram por uma realocação de seus átomos ao se ligarem ao íon metálico. Além disso é possível destacar novas em torno de 2000 a 1500 cm^{-1} referente a interação do metal com o ligante, conforme pode ser observado na Figura 14. Em conclusão, pode ser observado a partir dos espectros que o ligante coordena-se aos íons metálicos Ni de forma neutra, SNO

tridentado, com tioamida-S, azometina-N e hidroxil-OH como átomos doadores. A estequiometria do metal para o ligante é de 1:2 nos complexos com Ni(II). O ambiente do ligante forma uma geometria octaédrica distorcida ao redor do íon Ni(II).

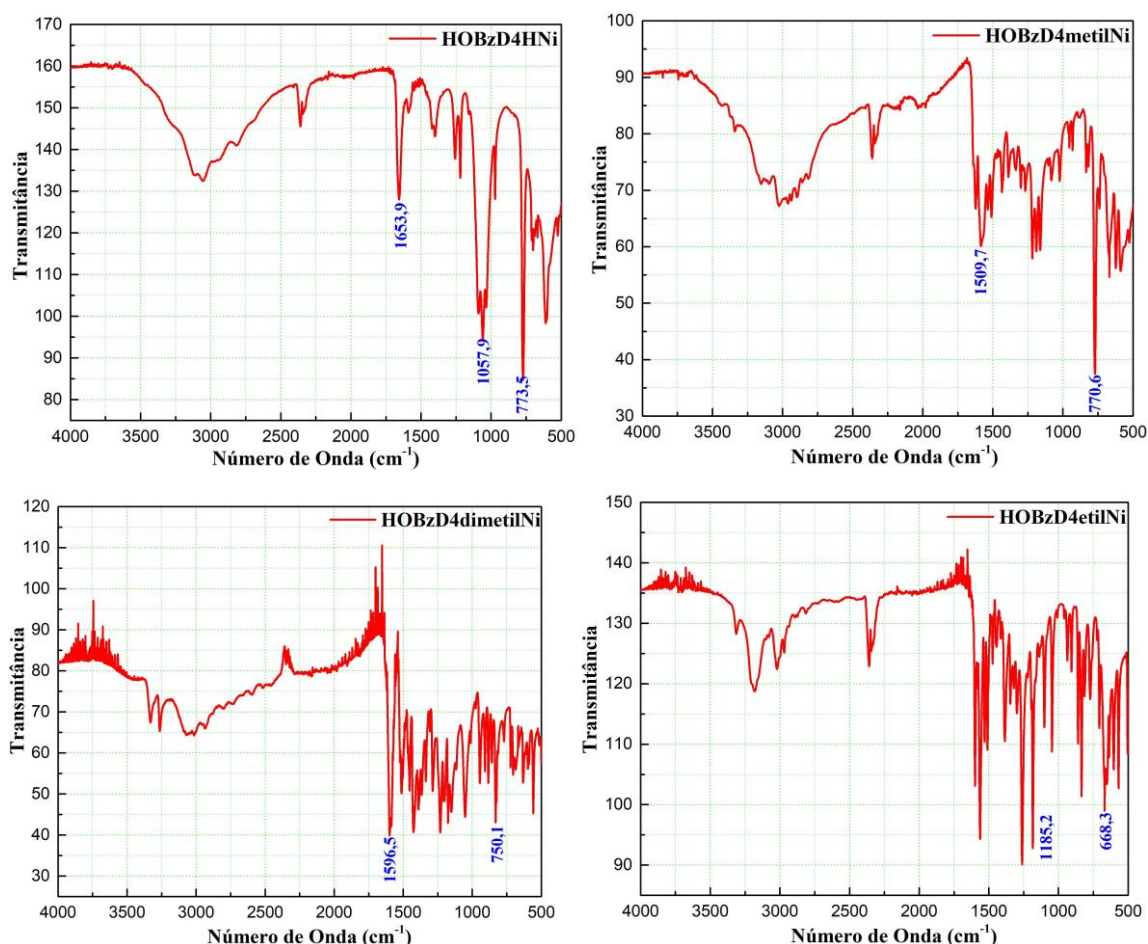


Figura 14: Espectro de Infravermelho obtido para os complexos HOBzD4HNi, HOBzD4metilNi, HOBzD4dimetilNi e HOBzD4etilNi.

5.1.3 Análise por Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H

Os espectros de RMN foram obtidos na região de 0-16 ppm para todos os compostos à temperatura ambiente e em soluções de DMSO- d_6 calibrada para o Tetrametilsilano (TMS). Cada espectro revelou dois desdobramentos, sendo estes referentes ao DMSO do solvente e a água presente nas amostras. A Figura 15 mostra os espectros dos precursores TSZ e HOBz para a comprovação e comparação com as estruturas dos ligantes.

As análises dos espectros dos precursores TSZ e HOBz revelaram o padrão dos desdobramentos para cada hidrogênio presente nas amostras. Os espectros de RMN ^1H do precursor TSZ, mostrou um singleto na faixa de 8.63 ppm relativo ao N-Hhidrazínico e outro na faixa de 4.51 relativo ao N-H do NH_2 ligado ao N- NH_2 considerado o hidrogênio mais

blindado devido ao efeito da eletronegatividade entre os ligantes. Também foram registrados dois desdobramentos em 7.55 ppm e 7.23 referentes ao N-H da ligação S-N-H₂. Para o precursor HOBz os espectros de RMN ¹H revelaram em 10.61 ppm o desdobramento para o hidrogênio menos blindado referente ao deslocamento químico do H-O. O hidrogênio aldeído é deslocado em 9.79 ppm por causa da anisotropia do grupo carbonila (C=O). Já os hidrogênios ligados ao anel aromático tem um deslocamento químico maior, sendo encontrados neste trabalho para o HOBz em 7.77 ppm e 6.94 ppm. Estes deslocamentos para os hidrogênios do anel aromático são desblindados pelo campo anisotrópico gerado pelos elétrons do sistema π do anel.

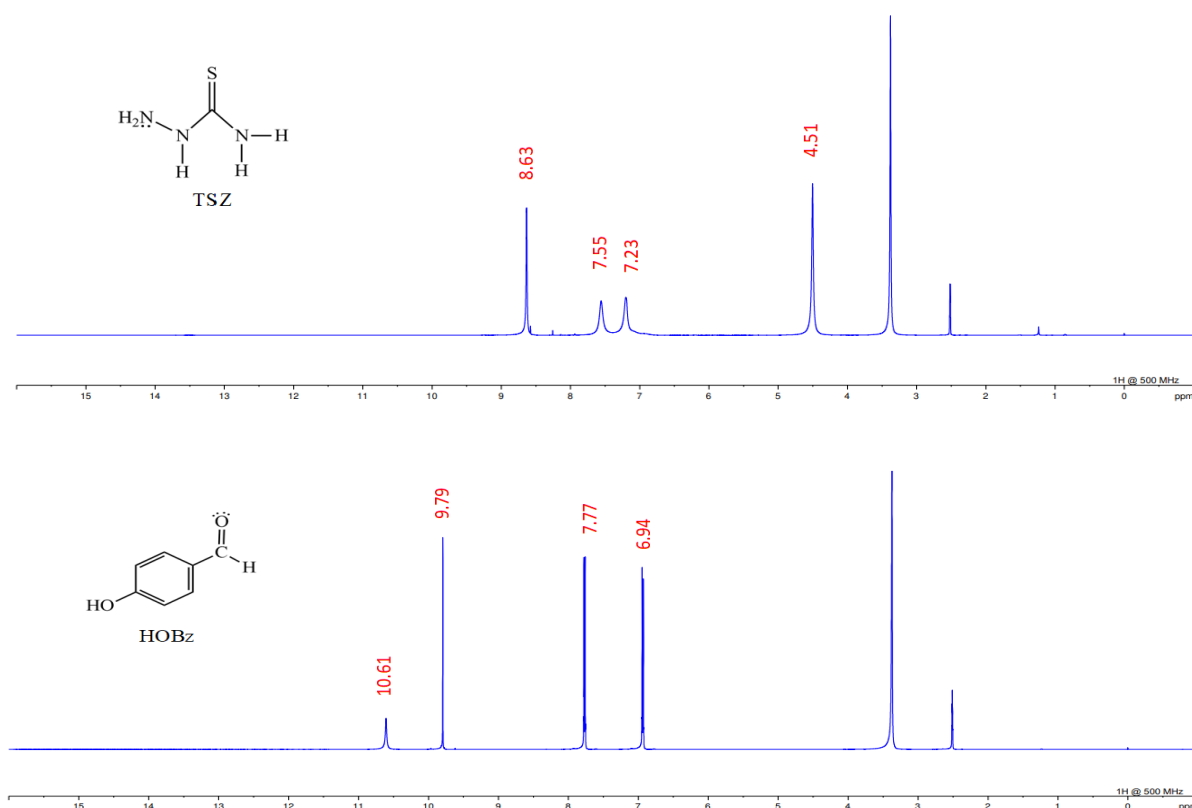


Figura 15: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H para os precursores TSZ e HOBz em DMSO-d⁶.

A Figura 16 mostra os espectros dos ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil, respectivamente, obtidos da mesma forma que para os precursores. As análises dos espectros revelaram a formação dos compostos esperados pela análise feita anteriormente pelo UV e FTIR confirmando a estrutura dos compostos orgânicos, conforme serão discutidos a seguir.

Os ligantes registraram picos de singletos largos na região de 11 ppm referentes a ligação O-H da hidroxila presente em todos os compostos. Um pico de singlete é encontrado em torno de 9.80 ppm e 9.90 ppm correspondente ao hidrogênio da ligação Ar-CH=N que é desblindado por causa da anisotropia do anel aromático e da ressonância, que remove a

densidade eletrônica do nitrogênio e altera a sua hibridização. Na região em torno de 7.95 ppm e 8.08 ppm são um singlete do hidrogênio da ligação N-NH-C=S que caracteriza bem a formação das tiossemicarbazonas em cada estrutura, já que faz uma união da estrutura do TSZ com a estrutura do HOBz. Dois dubletos destacam a presença do grupo aromático em cada ligante, sendo encontrados na região de 7.63 ppm e 6.81 ppm para o HOBzD4H, de 7.62 ppm e 6.81 ppm para o HOBzD4metil, 7.42 ppm e 6.82 ppm para o HOBzD4dimetil e de 7.63 ppm e 6.81 ppm para o HOBzD4etil.

A região correspondente ao grupo aromático se encontra mais deslocada para o ligante HOBzD4dimetil devido a presença do seu isômero formado ao mesmo tempo durante a síntese deste composto. A presença do isômero multiplicou o número de picos no espectro de RMN do HOBzD4dimetil por isso a presença de outros hidrogênios no espectro de RMN para este ligante. Ainda podemos destacar que a presença de um isômero ocorreu devido a reação termodinâmica na formação do ligante. Entretanto, a formação do mesmo não prejudica a análise do processo redox do composto que foi desenvolvida neste trabalho, já que ambos participam da reação.

Além disso, os demais picos encontrados em cada espectro dizem respeito a substituição no nitrogênio terminal da estrutura dos ligantes sintetizados. Para o espectro do ligante HOBzD4H foram obtidos dois singletos largos em 8.06 ppm e 7.82 ppm para os hidrogênios ligados no nitrogênio terminal da estrutura (NH₂), confirmando assim a formação da primeira tiossemicarbazona proposta para este trabalho que deu origem aos demais ligantes.

O espectro do ligante HOBzD4metil registrou um singlete largo na região 8.36 ppm referente ao hidrogênio localizado no nitrogênio terminal da ligação N-H e um pico isolado em 3.01 ppm referente ao hidrogênio que forma um tripleto do grupo metila. Já para o espectro do ligante HOBzD4dimetil são encontrados dois picos na região de 3.27 ppm e 3.22 ppm dos hidrogênios do grupo dimetila. Estes dois picos encontrados para o ligante HOBzD4dimetil correspondem aos dois tripletos que estão associados a incorporação de dois radicais metila em sua estrutura. Vale destacar que neste ligante alguns picos se encontram sobrepostos devido ao seu isômero formado. Por fim, podemos destacar a formação dos picos dos desdobramentos do hidrogênio para o ligante HOBzD4etil, que se encontram na região de 8.40 ppm para a ligação N-H do nitrogênio terminal, no deslocamento do hidrogênio para a ligação -CH₃ em 3.61 ppm e em 1.15 ppm para o deslocamento -CH₂- formando a etila da estrutura.

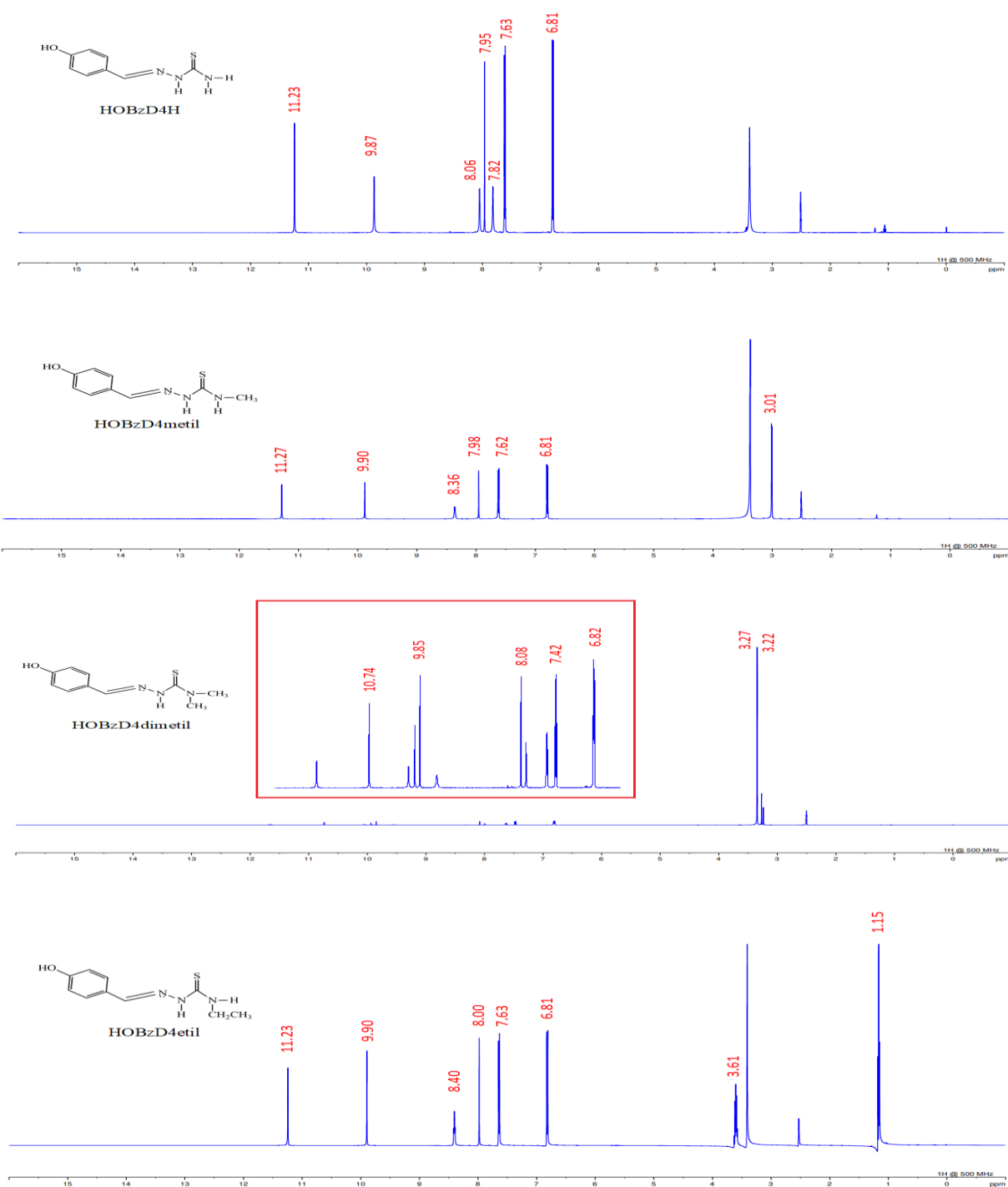


Figura 16: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H para os ligantes HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4dimetil e HOBzD4etil em DMSO-d_6 .

Desta forma, conforme a análise dos dados obtidos pelas técnicas de caracterização de compostos orgânicos por UV, IV e RMN, podemos confirmar a síntese dos ligantes esperados para este trabalho. A partir destes dados foi possível dar continuidade ao trabalho com a formação dos complexos. Entretanto, não foi possível obter os dados de RMN dos complexos formados, devido ao efeito do metal Ni no equipamento. Após a caracterização destes compostos, foi realizada a caracterização dos eletrodos DDB para a aplicação em estudos

voltamétricos para entender o processo redox de tais compostos utilizando a diferença de morfologia e estrutura dos eletrodos DDB para obter os melhores resultados.

5.2 Caracterizações Morfológicas, Estruturais e Eletroquímicas dos Eletrodos DDB

Os eletrodos DDB, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, foram produzidos pelo grupo do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), situado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Estes eletrodos foram produzidos em cinco lotes de amostras com diferentes níveis de concentração dopante (1000 ppm de boro, 2000 ppm de boro, 3000 ppm de boro, 5000ppm de boro, 8000 ppm de boro) por um tempo de deposição de 16h. Os eletrodos foram construídos pela deposição de filmes DDB em substrato de silício sob as seguintes condições: temperatura de 820°C, pressão de 50 torr, distância de filamento à superfície do substrato de 3mm contendo uma mistura gasosa de 200sccm com 2% de metano para 98% de hidrogênio com um fluxo de dopagem de 50 sccm.

5.2.1 Análise Morfológica dos Eletrodos DDB Obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV dos eletrodos DDB mostraram que os filmes de diamante cresceram completamente fechados e homogêneos em toda a extensão do substrato, sem a presença de fissuras, rachaduras e delaminações, conforme mostra as imagens superficiais das amostras que estão apresentadas na Figura 17.

As amostras estudadas com a elevação da dopagem de boro na mistura de crescimento evidenciaram que há uma mudança significativa no tamanho do grão de diamante. As imagens ilustram que, à medida que o boro foi adicionado, a microestrutura continuamente muda de cristalitoitos grandes e bem definidos com facetas finas e lisas (Figura 17a, 17b, 17c e 17d) para uma microestrutura formada por pequenos cristalitoitos que também possuem facetas finas e lisas (Figuras 17e), frequentemente denominada como filmes microcristalitoinos (SARDINHA *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2022).

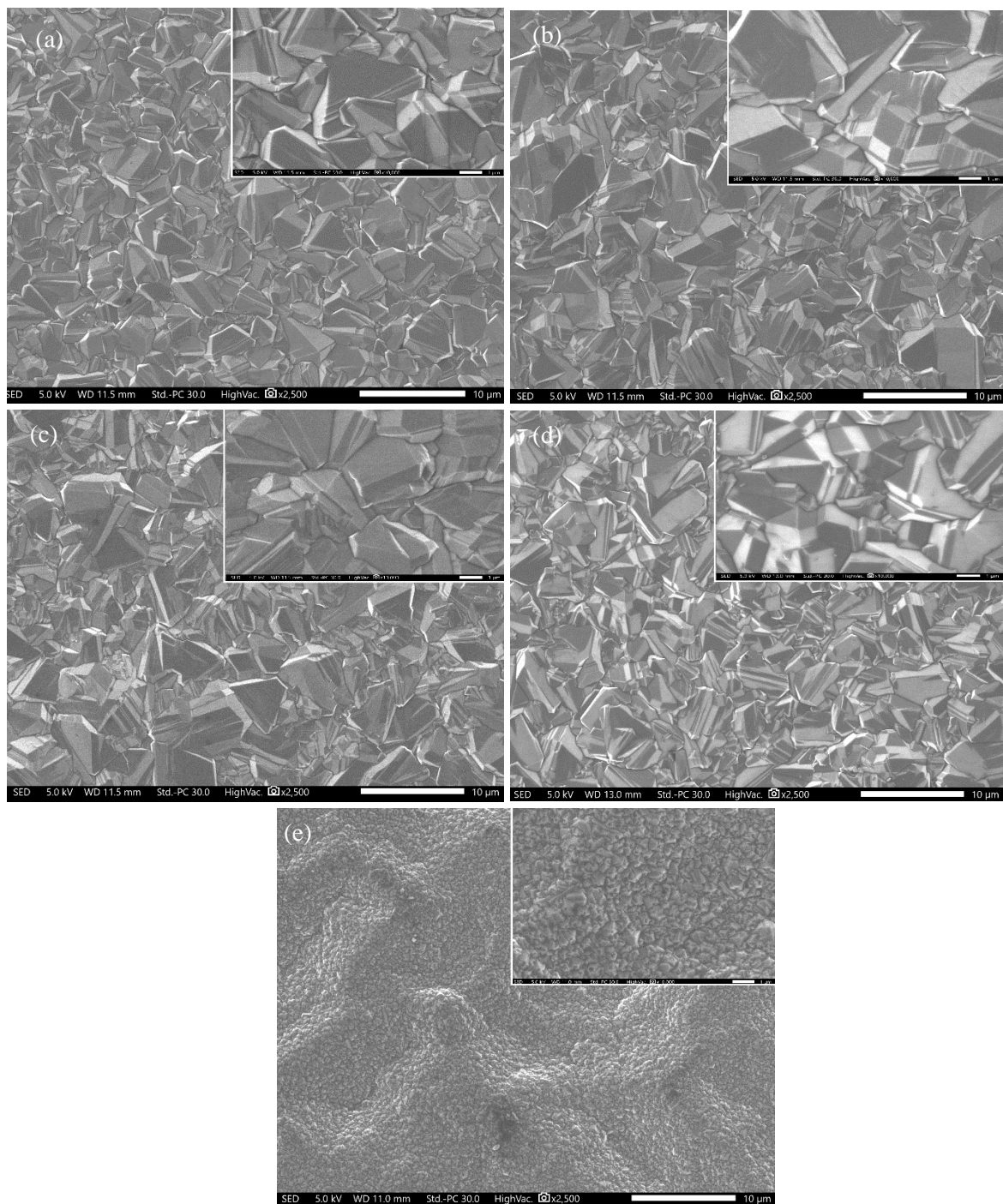


Figura 17: Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes de diamante crescido sobre substrato de silício com ampliação de 2500x e 10000x para os eletrodos DDB com diferentes níveis de dopagens: (a) 1000 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 3000 ppm, (d) 5000 ppm e (e) 8000 ppm.

As micrografias, apresentadas na Figura 17, permitiram observar que com um aumento do nível de dopagem, os eletrodos apresentaram uma diminuição do tamanho de grão, no qual o filme formado na superfície do eletrodo de 8000 ppm apresentou uma formação de cristalitoitos menores em comparação com o filme obtido na superfície dos demais eletrodos, demonstrando que o teor de boro influencia a morfologia dos filmes estudados.

Conforme Sardinha et al. (2017), tal observação da diminuição dos cristalitoitos de diamante já era esperada, pois filmes de diamante microcristalitoinos dopados com boro proporcionam uma diminuição da taxa de crescimento e do tamanho de grão com o aumento do nível de boro, devido ao dopante introduzir defeitos na rede do diamante.

De acordo com Bogdanowicz et al. (2021), o boro afeta a formação do núcleo durante a primeira etapa do crescimento. Consequentemente, altos níveis de dopagem promovem uma baixa taxa de crescimento em comparação com os valores obtidos usando baixos níveis de dopagem. Com isso, foi possível dividir os eletrodos em dois grupos, sendo os filmes de baixa dopagem (1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm e 5000 ppm) caracterizados pelo cristalito com tamanhos de cristalitoitos relativamente uniformes de $\sim 2,33 \mu\text{m}$.

Já o filme de 8000 ppm difere significativamente dos anteriores, pois contém cristalitoitos consideravelmente menores ($<1 \mu\text{m}$). A literatura reporta (AZEVEDO *et al.*, 2013; SARDINHA *et al.*, 2017; GIL *et al.*, 2022) que para filmes microcristalitoinos o nível de dopagem de boro na faixa de 500 ppm a 5000 ppm não influencia significativamente o tamanho dos cristalitoitos, mas tem um impacto na proporção dos cristalitoitos para dopagens maiores (a partir de 8000 ppm), devido ao aumento do teor de boro estar relacionado a fase amorfa que é atribuído à formação de hidretos de boro, que privam o hidrogênio da fase gasosa, alterando assim de forma significativa a relação carbono-hidrogênio.

Essas características morfológicas descritas a partir da observação do MEV, nos permitem comparar as imagens dos eletrodos e afirmar que com a diminuição dos cristalitoitos podemos obter uma superfície com diferentes rugosidades. A rugosidade do filme é um fator importante na eletroquímica, pois, como foi verificado por Pleskov et al. (2021), eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis. Além disso, o aumento da rugosidade implica também em aumento da eletroativa do eletrodo que resulta na elevação da resposta em corrente do mesmo (PLESKOV *et al.*, 2021; GIL *et al.*, 2022).

Para a comprovação da análise morfológica dos eletrodos e o tipo de microscopia avaliada, os eletrodos DDB foram submetidos a análise estrutural, conforme será descrito no próximo tópico.

5.2.2 Análise Estrutural

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

5.2.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores

Na Figura 18 são mostrados os espectros RAMAN das amostras, realizados com os filmes deste trabalho numa faixa de 250 a 2000 cm^{-1} , onde é possível observar as mesmas contribuições para os filmes, sendo estes dependentes do nível de dopagem. Foram encontradas três bandas referentes a incorporação de boro no filme de diamante, mudando apenas a intensidade em cada filme, que está relacionado ao nível de dopagem. Tais bandas são encontradas em 750,15 cm^{-1} , sendo responsável pela presença de boro nos filmes de diamante em substrato de silício. Já as bandas em 1029,12 cm^{-1} e 1120,16 cm^{-1} são correspondentes aos fônons de primeira e segunda ordem do silício, presentes devido à espessura dos filmes permitir a radiação alcançar o substrato de silício (SCHWARZOVÁ *et al.*, 2017; BALUCHOVA *et al.*, 2019).

Segundo estudos realizados com os filmes de diamante dopado com boro (SARDINHA *et al.*, 2017), o pico do diamante em 1332 cm^{-1} é bem evidente e intenso nas amostras com menores dopagens (1000 ppm, 2000 ppm e 3000 ppm), o que é característico dos filmes microcristalinos, comprovado pela morfologia mais facetada destes filmes. Já para a amostra contendo a maior dopagem, o pico do diamante se desloca para valores menores, chegando por volta de 1310 cm^{-1} e 1297 cm^{-1} para filmes crescidos com 5000 ppm e 8000 ppm. Segundo Schwarzová *et al.* (2017), o pico do diamante deslocado para menor comprimento de onda pode estar relacionado com impurezas no interior dos cristalitos responsáveis pelo comportamento de condutividade metálica e também pode estar relacionado com a tensão intrínseca expansiva, tomada no processo de obtenção dos filmes devido à diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o filme e substrato (SOUZA *et al.*, 2014). No filme com maior dopagem ainda é observável um alargamento do pico proveniente da sobreposição da banda D da grafite (1344,8 cm^{-1}), comportamento normalmente observado em filmes contendo morfologia com cristalitos menores para as excitações Raman na região do visível (SOUZA *et al.*, 2013). Além disso, no espectro do filme com maior dopagem (8000 ppm), a banda em 1550 cm^{-1} , correspondente a banda G, é mais intensa, mostrando uma quantidade maior de carbono sp^2 , fazendo com que este filme possua características mais gráficas (AYRES *et al.*, 2016).

De uma forma geral, esses resultados confirmam as discussões anteriores referentes a morfologia. A banda em 500 cm^{-1} tem sido associada a modos vibracionais locais de aumento da concentração de pares de boro (AZEVEDO *et al.*, 2013) e a banda em 1225 cm^{-1} foi atribuída à excitação de um estado de fônon do diamante, sendo relacionado a dopagem com

boro (SCHWARZOVÁ *et al.*, 2017). As bandas 500 e 1225 cm^{-1} são conhecidas por caracterizar a dopagem dos filmes com boro, tornando-se mais proeminentes conforme a dopagem aumenta, conforme observado nas amostras deste trabalho. Estas bandas têm sido assunto de debate, e são associadas a real incorporação do boro na rede cristalitoina do diamante ou com a presença de lacunas na rede cristalitoina (ŠELEŠOVSKÁ *et al.*, 2018; BALUCHOVA *et al.*, 2019). Um pico em 1270,74 cm^{-1} foi obtido em espectros Raman de filmes de diamante e corresponde às ligações do tipo sp^3 vinculadas ao carbono amorfo (BOGDANOWICZ *et al.*, 2013). O fato é que a presença do dopante no filme aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalitoina, sendo estes maiores com o maior nível de dopagem e facilmente identificáveis pelas bandas em 500 cm^{-1} e 1225 cm^{-1} .

A banda em torno de 500 cm^{-1} , que também pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, e que pode causar alguma distorção na rede do diamante foi estudada por Migliorini *et al.* (2015). É possível relacionar o comportamento desta banda com a identificação do nível de dopagem, estimando a quantidade de átomos de boro, aplicando-se a Equação 2 em que ω é a parte Lorentziana do pico 500 cm^{-1} do espectro Raman que sofreu deconvolução.

$$\mathbf{B/cm^3 = 8,44 \times 10^{30} \exp (-0,048 \omega)} \quad (\text{Equação 2})$$

A Figura 19 mostra como exemplo o ajuste do espectro Raman entre 250 a 900 cm^{-1} da amostra de DDB de 5000 ppm, qu reflete o mesmo comportamento para as demais amostras. Neste espectro a banda em 500 cm^{-1} é deconvoluída nas curvas Lorentziana e Gaussiana em amarelo e azul, que somadas geram a curva em vermelho.

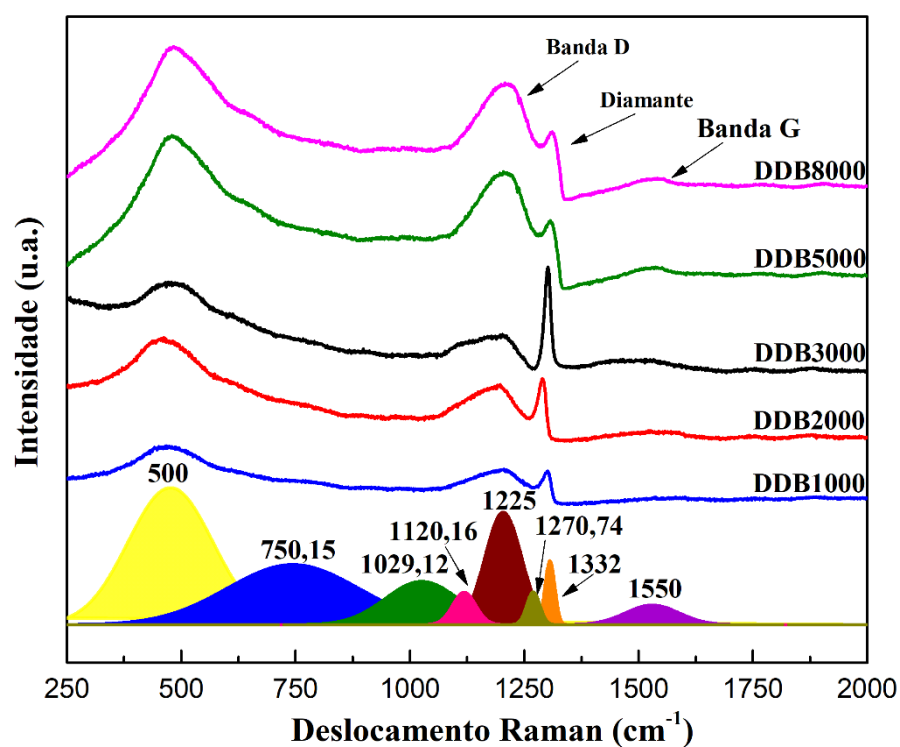


Figura 18: Espectros Raman dos filmes DDB em função da diferença do nível dopagem

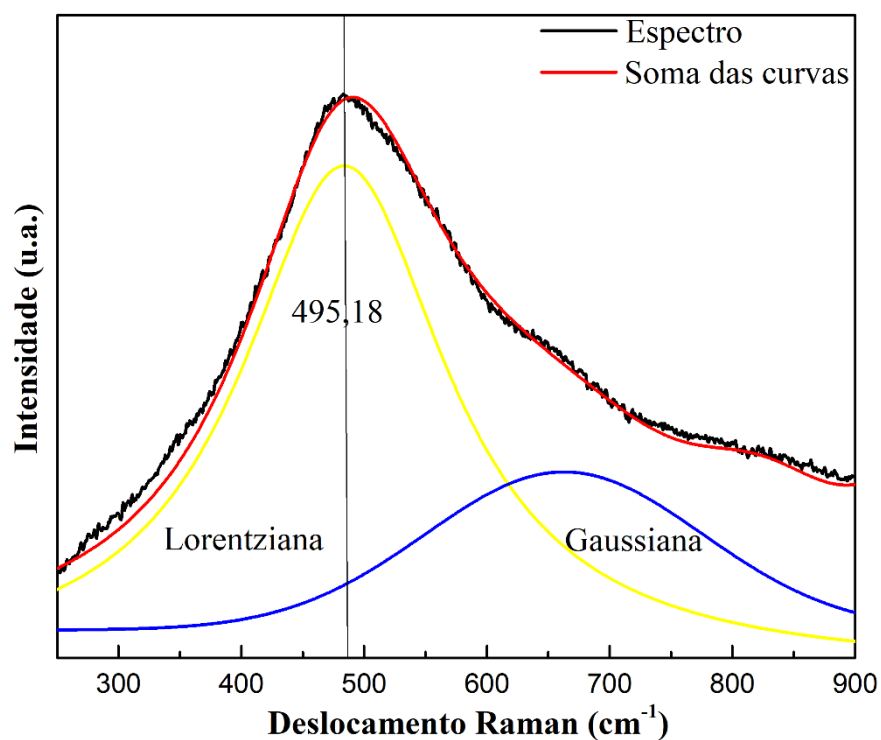


Figura 19: Ajuste do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme DDB de 5000 ppm, mostrando o centro da Lorentziana em 495,18 cm^{-1} .

Aplicando-se a Equação 2 nas amostras deste trabalho foi possível estimar o número de portadores de boro incorporados aos filmes, correspondente ao boro intersticial. A Figura 20 mostra o número de portadores para os filmes com variação do nível de dopagem, sendo o

número de portadores maior no filme com maior nível de dopagem. Desta forma, observou-se que todas as mostras possuíam quantidade de boro incorporada diferentes, sendo de $2,42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para o filme de 8000 ppm, de $1,14 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para o filme de 5000 ppm, de $5,52 \times 10^{20}$ para o filme de 3000 ppm, de $2,59 \times 10^{20}$ para o filme de 2000 ppm e de $1,34 \times 10^{20}$. De acordo com a Santos et al. (2019), quando o boro é introduzido no filme com dopagem da ordem de $10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ o diamante apresenta propriedades de um semiconductor (sendo conhecido como “hopping”) e quando são incorporadas altas dopagens de boro $[B] > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ o diamante assume um comportamento metálico (WANG *et al.*, 2015). Com isso, é possível enquadrar o número de portadores com o tipo de transporte eletrônico que ocorre (ASHCHEULOV *et al.*, 2013; MIGLIORINI *et al.*, 2015; SCHWARZOVA *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021) e confirmar que o filme de 8000 ppm possui maior quantidade de boro substitucional incorporado à rede do diamante.

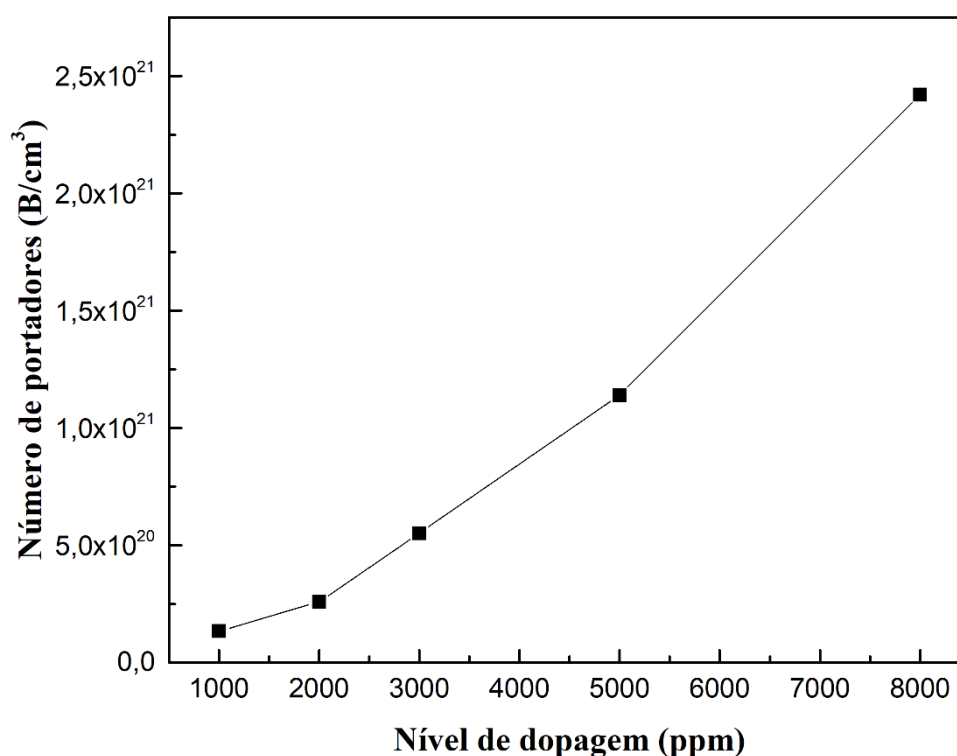


Figura 20: Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela Equação 2 por variações no nível de dopagem.

No estudo destas amostras o nível de dopagem variou, no qual houve uma mudança de algumas ordens de grandeza no número de portadores, ocasionada pela variação na quantidade de boro substitucional incorporada a rede do diamante. Assim, levando-se em conta o tipo de transporte eletrônico, em geral todos os filmes se enquadram em um transporte realizado por efeito “hopping”, pois os filmes possuem em torno de $10^{20} \text{ B/cm}^{-3}$.

De acordo com a espectroscopia Raman as classificações quanto aos tipos de filme foram confirmadas, baseado nas análises dos espectros, as amostras apresentaram características microcristalitoínas, mas com a variação da dopagem também houve uma mudança na qualidade do filme DDB, comprovando a análise obtida anteriormente pelo MEV.

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

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

Os Difrátogramas de Raios X obtidos para este trabalho foram coletados com os ângulos 2θ no intervalo de 40° e 80° . Os difratogramas foram analisados com a base de dados JCPDS-PDF 03-0858, JCPDS-PDF 32-1383, JCPDS-PDF 73-0472 e alguns artigos (WATANABE *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2012; SILVA, 2014; SARDINHA *et al.*, 2017; SCHWARZOVÁ *et al.*, 2017). Através dos espectros de Raios X, mostrados na Figura 21, é possível observar claramente os picos em 2θ igual a $44,7^\circ$ e 76° correspondentes às difrações do plano cristalitoográfico do diamante (111) e (220), confirmando a presença desta fase no material. Além da fase do Si relacionada aos picos (220) e (311) e ao SiC (331). Entretanto, a variação da intensidade entre os picos pode estar relacionada à morfologia superficial do filme, conforme será discutido a seguir.

Segundo Souza (2011), é possível observar uma diferença na intensidade dos picos do diamante (111) e (220) a partir da diferença no nível de dopagem dos filmes, na qual são destacadas quando tais filmes são crescidos com uma variação da faixa de dopagem (2000 ppm a 30000 ppm). Ao observar os espectros dos filmes podemos perceber que a intensidade dos picos do diamante são praticamente equivalentes, isso se deve ao nível de dopagem muito próximo destes eletrodos, fazendo com que a diferença de intensidade entre os picos que caracterizam o diamante nas amostras seja praticamente imperceptível. Com isso, podemos notar pelos Difrátogramas de Raios X (DRX) que os eletrodos possuem praticamente a mesma intensidade referente ao plano (111), com a exceção do eletrodo de 3000 ppm, o que caracteriza a superfície bem facetada dos seus cristalitoitos observadas nas imagens MEV, se destacando

como mais microcristalino as amostras com baixos níveis de dopagem. Além disso, Dettlaff et al. (2021) também destacam a relação do tamanho dos cristalitos com o plano (220) do diamante, segundo o qual um aumento na intensidade deste pico aumenta o processo de renucleação que pode favorecer a formação de outros planos cristalitoográficos. Desta forma, o eletrodo mais dopado (8000 ppm) manteve a cristalinidade, conforme comprovado pelo pico do diamante (111) e também observado pelo Raman, mas modificou o tamanho do grão devido a influência do pico (220) em sua amostra, sendo também comprovado anteriormente pelo MEV tal mudança na morfologia.

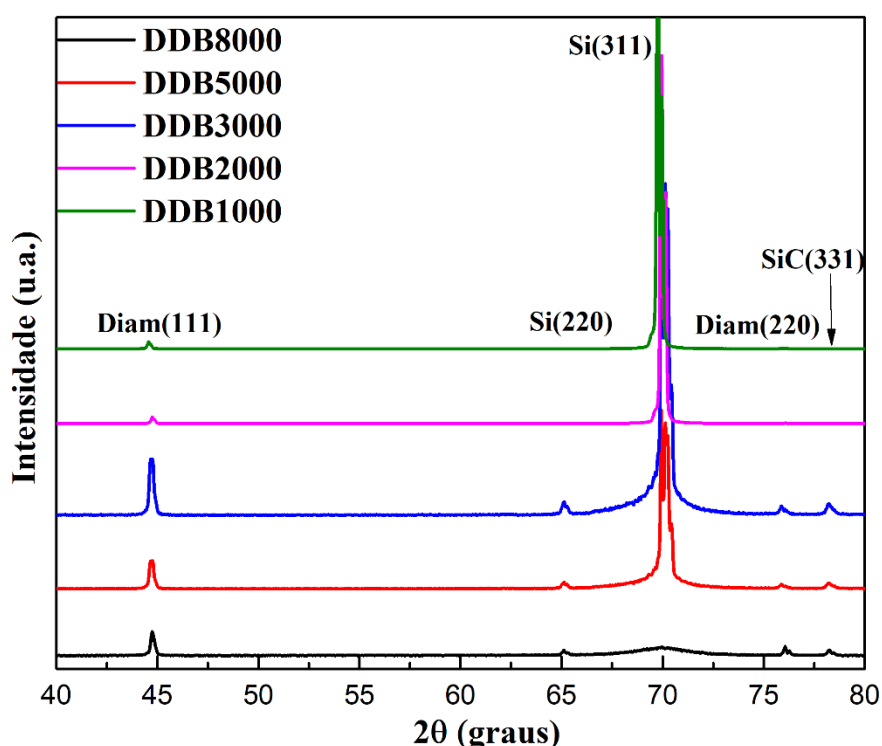


Figura 21: Difratomogramas de raios X obtidos dos filmes DDB com nível de dopagem 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm

A Figura 22 mostra a relação entre os picos dos planos cristalográficos (111) e (220), onde pode-se notar a maior presença do plano (111) nos filmes com tamanhos de cristalitos maiores, como no caso do eletrodo de 1000 ppm que, apesar de ter uma intensidade baixa dos planos ao comparar com os demais eletrodos, apresenta maior influência na intensidade do pico (111) em relação a intensidade do pico (220) que é quase nula, isso se deve ao tamanho dos seus cristalitos que pela predominância tendem para a morfologia microcristalina. Segundo os espectros de DRX (Figura 21), a intensidade do plano cristalito (220) foi maior para o eletrodo de 8000 ppm, enquanto que a do plano (111) caiu suavemente com a diminuição do nível de

dopagem. Assim a mudança na relação $I_{(111)}/I_{(220)}$ mostrada no gráfico abaixo ocorre devido principalmente a mudança na intensidade no plano cristalino (220), que estão relacionados com filmes que tendem para uma morfologia com cristalitos menores (ARANTES *et al.*, 2014; SARDINHA *et al.*, 2017).

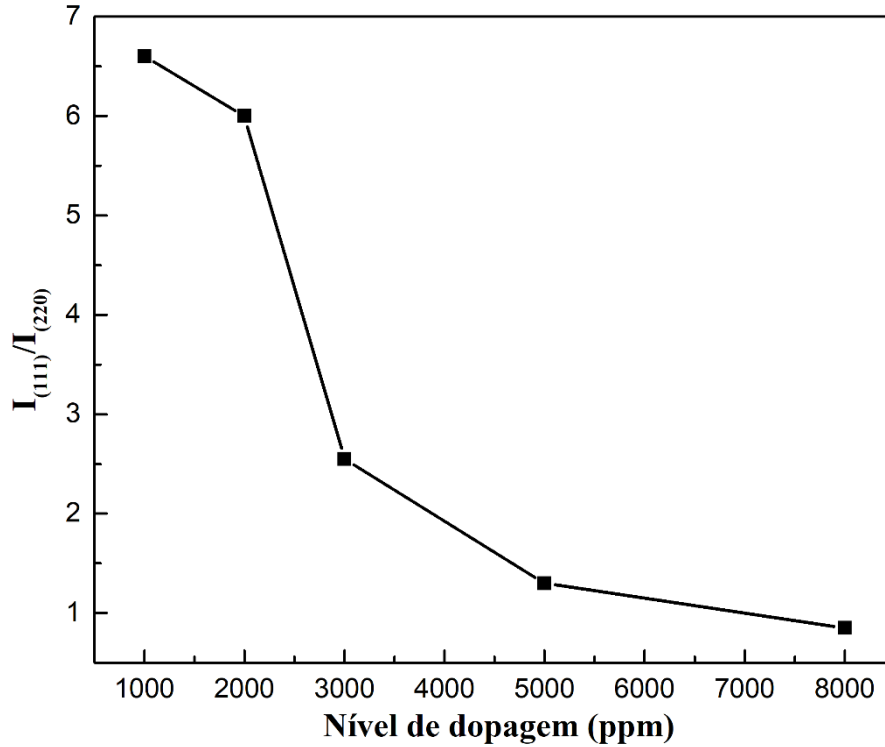


Figura 22: Gráfico da relação das intensidades dos picos $I_{(111)}/I_{(220)}$ em função da diferença no nível de dopagem.

Para comprovar a mudança no tamanho dos cristalitos para os eletrodos, podemos determinar o tamanho médio dos cristalitos a partir do DRX utilizando as informações referentes aos planos cristalitoográficos (111) e (220). Segundo Shi *et al.* (2016) e Santos *et al.* (2019), as pequenas partículas ou cristalitos produzirão domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isto se traduz em um alargamento observável da linha de difração de Raios X.

Considerando que este alargamento seja causado pelo tamanho limitado dos cristalitos, pode-se usar a fórmula de Scherrer para determinar o tamanho médio dos cristalitos na direção normal aos planos (hkl) (CROMPTON, 2015; REHACEK *et al.*, 2020). A Equação 3 mostra a fórmula utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos.

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 3})$$

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

Na Figura 23 é apresentado o gráfico do tamanho médio dos cristalitos pela diferença no nível de dopagem. Estes foram obtidos no plano (111) pela fórmula de Scherrer, Equação 3, através do DRX das amostras, conforme explicado anteriormente. Como já apontavam as características morfológicas, o tamanho dos cristalitos caiu com o aumento da dopagem, isto já esperado segundo a literatura (HE *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2016; SARDINHA *et al.*, 2017; BALUCHOVA *et al.*, 2019), se mantendo praticamente constante entre as dopagens de 1000 ppm e 3000 ppm por causa da baixa dopagem entre os filmes. Assim, podemos classificar os filmes como microcristalinos, mas com variação no tamanho do grão devido ao aumento do nível de dopagem ter provocado a contribuição de outros planos cristalitoográficos, sendo o tamanho médio de cristalitos de 16,42 nm para o eletrodo de 1000 ppm, de 16,59 nm para o eletrodo de 2000 ppm, de 17,32 nm para o eletrodo de 3000 ppm, de 15,45 nm para o eletrodo de 5000 ppm e de 10,5 nm para o eletrodo de 8000 ppm.

Além disso, foi possível observar na Figura 21 que as amostras apresentaram os picos relacionados aos planos do silício em 65,12° (220) e 69,94° (311). Como abordado anteriormente, o DRX apresenta a característica de alta profundidade de penetração de Raios X em materiais carbonosos, sendo possível chegar até o substrato dependendo da espessura do filme de DDB. Como os eletrodos apresentaram baixo nível de dopagem, foi possível encontrar algumas fases correspondentes ao silício, substrato utilizado para este tipo de eletrodo. Todos os eletrodos apresentaram duas fases do silício, variando somente a intensidade entre os picos. Essa variação foi devido a mudança na espessura do filme, sendo o plano (311) menos intenso para o eletrodo de 8000 ppm e mais intenso para o eletrodo de 1000 ppm. Tal mudança na espessura ocorre devido ao aumento do nível de dopagem tornar o diâmetro do filme maior, fazendo com que os Raios X penetrem menos na amostra e obtenham menos informações do substrato (XU *et al.*, 2018). Desta forma, podemos classificar os eletrodos de 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm e 5000 ppm com os filmes mais finos em comparação com o eletrodo de 8000 ppm.

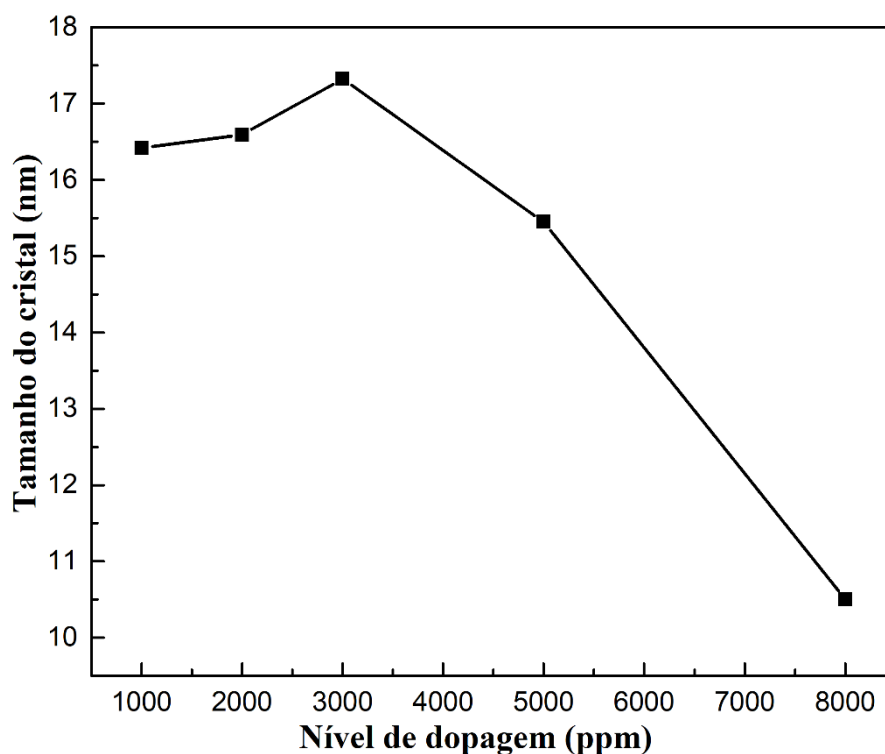


Figura 23: Gráfico do tamanho médio dos cristalitos estimado pela equação 3 para o plano cristalográfico (111) do diamante por diferença no nível de dopagem

Também pode ser observado nos difratogramas um pico em $78,3^\circ$ associado ao carbeto de silício (SiC). A fase do SiC (331) sempre existiu entre o diamante e o substrato de Si, sendo classificada como camada intermediária. O SiC se forma durante o crescimento do filme, sendo relacionado a difusão no Si durante os primeiros estágios do crescimento. No DRX (Figura 21), podemos observar que os dois filmes utilizados apresentam a mesma influência do SiC (331) em sua estrutura, já que possuem intensidades equivalentes deste plano. Com isso, os espectros apresentam baixa influência do SiC devido à baixa intensidade deste pico, além de os mesmos não apresentarem variações na intensidade dos picos ao mudar o nível de dopagem.

Os difratogramas de Raios X confirmam que as fases presentes nos filmes apresentam forte dependência com o nível de dopagem dos filmes. Na medida em que finos filmes de diamante passam pela transição de uma morfologia microcristalina com cristalitos maiores para uma com cristalitos menores. Os difratogramas indicam que as variações no nível de dopagem alteram a intensidade de uma série de fases, que contribuem para a mudança na morfologia do diamante.

5.2.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos DDB

As análises eletroquímicas da janela de potencial de trabalho e curvas de reversibilidades foram obtidas por meio da técnica de Voltametria Cíclica (VC). Nestas curvas

foram aplicados os critérios de reversibilidade buscando avaliar a resposta cinética obtida, e assim caracterizar os cinco tipos de eletrodos.

5.2.3.1 Janela de Potencial

A determinação da janela de potencial dos eletrodos é um parâmetro que define a região que permite a detecção de reações de oxi-redução, as quais foram obtidas conforme a metodologia (tópico 4.5.3.2) deste trabalho, mostrando que os eletrodos DDB permitem a detecção de substâncias que possuem potenciais bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Estes resultados para os eletrodos DDB também tem sido comprovado por outros trabalhos na literatura (MIGLIORINI *et al.*, 2014; BRAGA *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2015; SARDINHA *et al.*, 2017; ONFRAY *et al.*, 2018; NIEDZIAŁKOWSKI *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2020; RUS *et al.*, 2021).

A Figura 24 mostra as janelas de potenciais das amostras, com a seta indicando o sentido de varredura. A janela de potencial é obtida aplicando-se uma diferença de potencial ao eletrodo com objetivo de obter a resposta em intensidade de corrente. Os eletrodos DDB apresentam uma vantagem intrínseca que é o fato de os processos de oxidação e redução da água ocorrerem em altos potenciais ampliando assim a faixa de trabalho (SARDINHA *et al.*, 2017). Já o trecho onde a corrente tende a ser zero, entre essas duas reações é denominado de janela de potencial (variação de potencial). Observa-se que em todos os voltamogramas foram obtidas janelas diferentes, sendo que os potenciais de redução e oxidação da água ocorrem em aproximadamente -1,8V e +2,8V vs Ag/AgCl para o eletrodo DDB de 1000 ppm, de -0,7V e +2,3V para o de 2000 ppm, de -1,8V e +1,8V para o de 3000 ppm, de -1,7V e +1,5V e para o de 5000 ppm e de -1,8V e +1,5V para o de 8000 ppm

Com isso, podemos destacar que os filmes aqui trabalhados estão de acordo com os eletrodos encontrados na literatura, apresentando uma janela de potencial em torno de 2V e 3V, na qual podemos destacar que para a obtenção destes resultados se faz necessário considerar dois processos que atuam na condução destes filmes. O primeiro diz respeito a dopagem dos filmes, que para os filmes estudados a dopagem foi variada com o objetivo de entender melhor a importância do dopante para a condução eletroquímica dos eletrodos, e o segundo aspecto, diz respeito aos filmes que possuem em sua morfologia cristalitos menores que auxiliam na condução dos filmes (ŠELEŠOVSKÁ *et al.*, 2018; REHACEK *et al.*, 2020). Desta forma, os eletrodos das cinco amostras possuem vantagens e desvantagens associadas ao aumento da dopagem, sendo que de um lado ocorre a diminuição da janela de potencial e de outro lado o

tamanho dos cristalitos pode favorecer a condução dos eletrodos. Além disso, é possível destacar que não há grande variação no intervalo de dopagem de 3000 ppm a 8000 ppm.

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

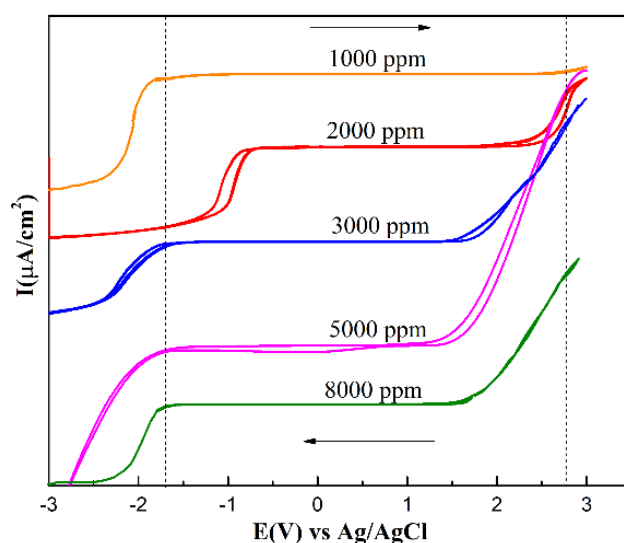


Figura 24: Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} em função da diferença de dopagem.

5.2.3.2 Área Ativa e Cinética de Reversibilidade dos Eletrodos DDB

Segundo Nie et al. (2016), um dos critérios de reversibilidade consiste na diferença entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}), devendo esta diferença ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível.

Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão (SHI *et al.*, 2016). A velocidade de varredura, ou seja, o quanto de potencial é aplicado em um segundo, pensando-se em uma aplicação do eletrodo, depende da cinética da reação que está sendo estudada. É preciso lembrar que o comportamento dos eletrodos aqui estudados, estão sendo avaliados para uma única espécie, o ferrocianeto ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, muito utilizada na caracterização de filmes de diamante (BALDAN *et al.*, 2013; ZANG *et al.*, 2013).

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

Neste trabalho foram utilizadas velocidades de varredura de 5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV s^{-1} para avaliar a resposta dos eletrodos obtidos com diferentes morfologias e estruturas a partir da diferença dopagem dos mesmos, sendo mostrado na Figura 25 os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos DDB pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de -0,2V a 0,9V para os eletrodos de 1000 ppm e 3000 ppm, de -0,2V a 1V para os eletrodos de 2000 ppm e 5000 ppm, e de -0,5V a 1,2V para o eletrodo de 8000 ppm.

Analizando as curvas de reversibilidade das amostras que são mostradas abaixo, pode-se notar que em todas estas, os picos referentes às reações de oxidação e redução estiveram presentes, reação esta que envolve a troca de um elétron ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^-$). Além disso, a partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico a eletroatividade do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 1), encontrando uma área de: 0,21 cm^2 para o eletrodo DDB de 1000 ppm, de 0,62 cm^2 para o DDB de 2000 ppm, de 0,73 cm^2 para o DDB de 3000 ppm, de 1,17 cm^2 para o eletrodo DDB de 5000 ppm e de 1,31 cm^2 para o eletrodo DDB de 8000 ppm. Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em comparação com a área geométrica (0,24 cm^2). Este resultado pode ser justificado a partir das análises das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV, tais como a predominância dos cristalitoitos de diamante microcristalitoinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalitoográfica (111), segundo a análise estrutural realizada pelo DRX. Estas características favorecem a rugosidade dos filmes, o que resulta em uma eletroatividade maior do que a área geométrica dos mesmos.

Analizando os voltamogramas cíclicos da Figura 25, pode-se notar que em todas estas, os picos referentes às reações de oxidação e redução estiveram presentes, reação esta que envolve a troca de um elétron ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^-$). Além disso, a partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico, a eletroatividade do eletrodo foi calculada

utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 1), encontrando uma área de: 0,21 cm² para o eletrodo DDB de 1000 ppm, de 0,62 cm² para o DDB de 2000 ppm, de 0,73 cm² para o DDB de 3000 ppm, de 1,17 cm² para o eletrodo DDB de 5000 ppm e de 1,31 cm² para o eletrodo DDB de 8000 ppm. Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em comparação com a área geométrica (0,24 cm²). Este resultado pode ser justificado a partir das análises das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV, tais como a predominância dos cristalitos de diamante microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalitoográfica (111), segundo a análise estrutural realizada pelo DRX. Estas características favorecem a rugosidade dos filmes, o que resulta em uma eletroatividade maior do que a área geométrica dos mesmos.

A partir das curvas de reversibilidade foram calculados os valores de ΔE_p em função das velocidades de varredura, como mostrado na Figura 26. Avaliando-se as amostras quanto aos critérios de reversibilidade (NIE *et al.*, 2016), podemos ver que todas as amostras apresentam comportamento quase-reversível, pois o valor de ΔE_p varia com a velocidade de varredura e os valores aproximam-se de 60 mV a velocidades de varredura menores. Porém as amostras de 3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm apresentaram um melhor comportamento por possuírem os menores valores de ΔE_p em altas velocidades de varredura. Valores estes bem menores que nas demais amostras, estando em torno de 49 mV para o eletrodo de 3000 ppm, 56 mV para o eletrodo de 5000 ppm e em torno de 27 mV para o eletrodo de 8000 ppm para a máxima velocidade de varredura que é 100 mV/s.

Já os filmes de 1000 ppm e 2000 ppm apresentaram um pior desempenho, pois os valores de ΔE_p começaram a aumentar a partir das baixas velocidades de varredura, ficando cada vez mais distantes de 60mV, sendo encontrado valores de 87 mV e 89 mV para a velocidade de varredura de 100 mV/s. No geral, o aumento do valor de ΔE_p em função da velocidade de varredura e o fato do mesmo ficar próximo a 60 mV em velocidades de varredura menores indicam um comportamento de eletrodo quase-reversível e com valor de ΔE_p constante o eletrodo indica um comportamento reversível, como os eletrodos utilizados neste trabalho apresentaram valores do ΔE_p bem baixos, chegando no máximo a 58 mV em velocidades de varredura menores, foram então classificados como reversíveis ou quase-reversíveis, segundo a literatura (BRAGA *et al.*, 2015; SARDINHA *et al.*, 2017)

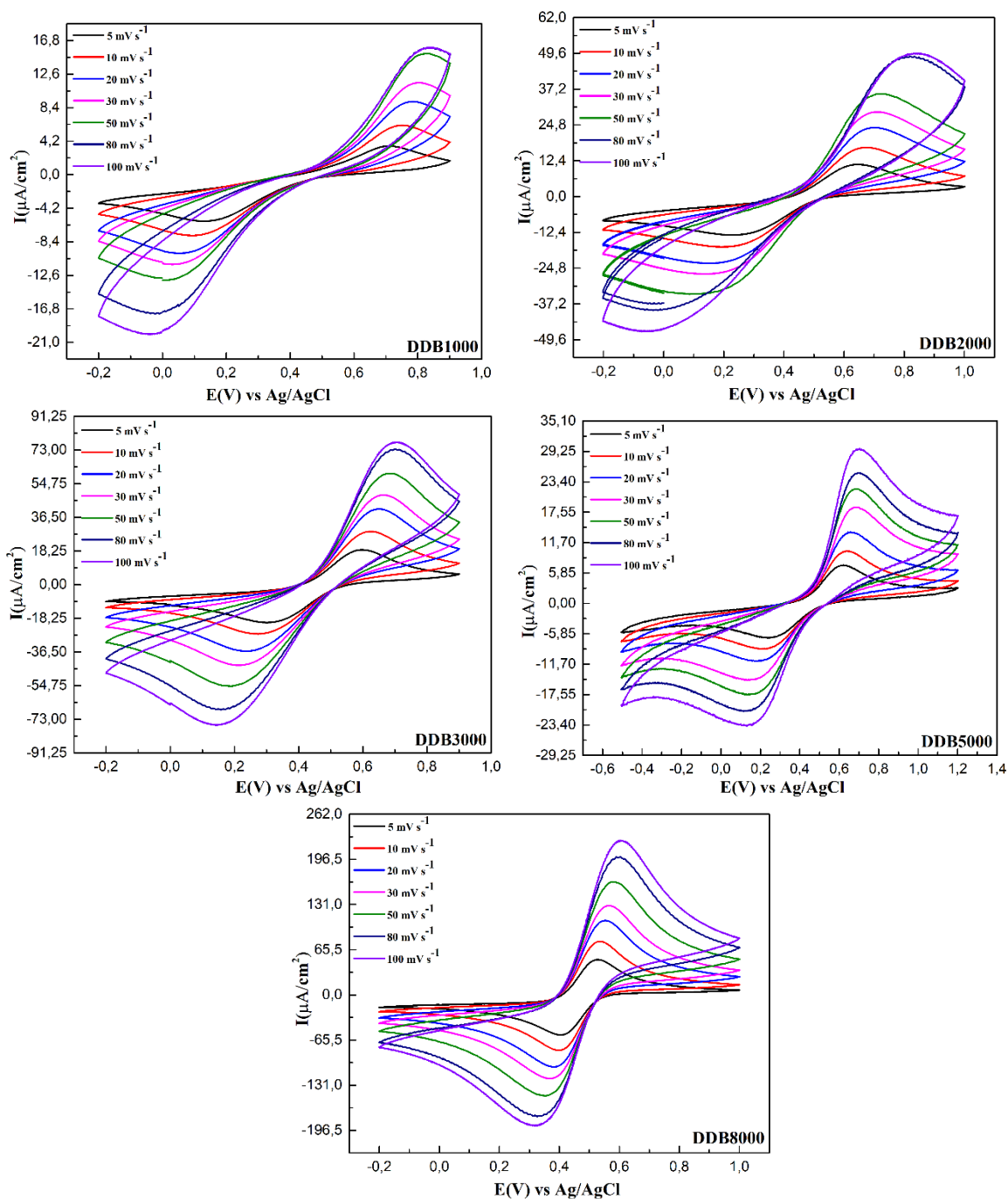


Figura 25: Voltamogramas do sistema redox em solução de ferrocianeto (Fe(CN)_6^{3-}) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s para cinco tipos de eletrodos.

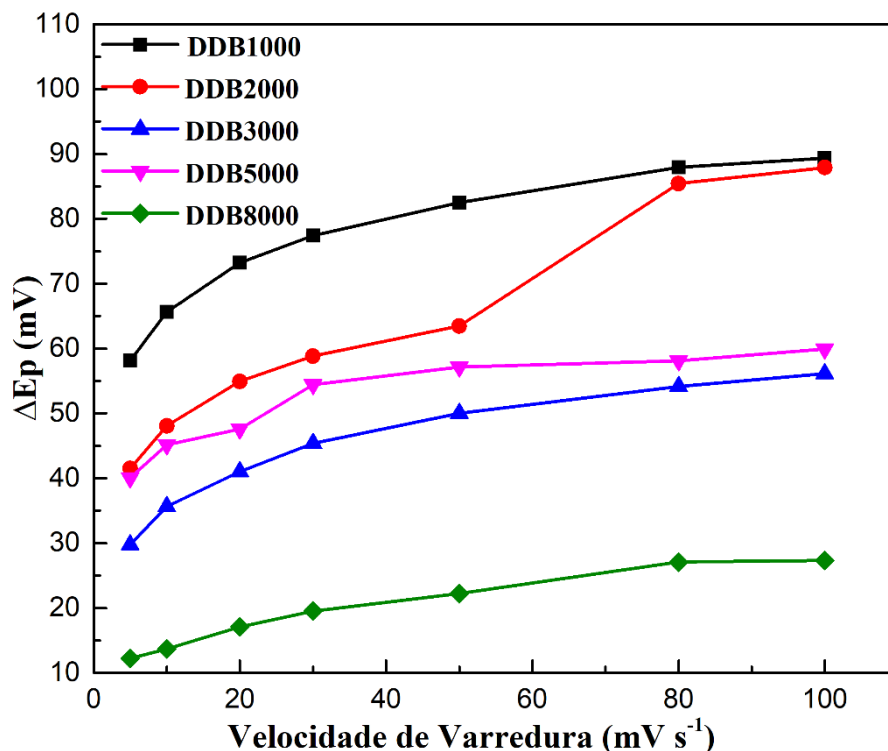


Figura 26: Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{p,c} - E_{p,a}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 mV s⁻¹) para diferentes níveis de dopagem.

Outro critério de reversibilidade aplicado a estes eletrodos é apresentado na Figura 27. O comportamento reversível é caracterizado quando I_p aumenta com $v^{1/2}$ de forma proporcional. Analisando a Figura 27, podemos observar que isto ocorre na maioria das amostras, com uma única exceção para o eletrodo de 1000 ppm que não obteve um crescimento linear como os demais eletrodos.

A partir da inclinação da reta obtida da Figura 27, foi obtido o coeficiente angular de cada reta para ajudar no cálculo dos valores da eletroatividade, ou seja, a área do eletrodo onde ocorrem as reações de oxi-redução, explicada anteriormente pela equação de Randles-Sevcik (equação 1). É preciso ressaltar que a equação 1 é empregada em processos reversíveis, que tendem a ocorrer em velocidades de varredura baixas (SARDINHA *et al.*, 2017). Esta equação só pôde ser aplicada neste trabalho para altas velocidades de varredura devido ao excelente comportamento linear obtido na Figura 27, onde a inclinação da reta é praticamente a mesma em baixas e altas velocidades de varredura. A equação foi aplicada para cada reta referente a cada eletrodo. A literatura reporta que o aumento da inclinação da reta fornece um maior valor de eletroatividade.

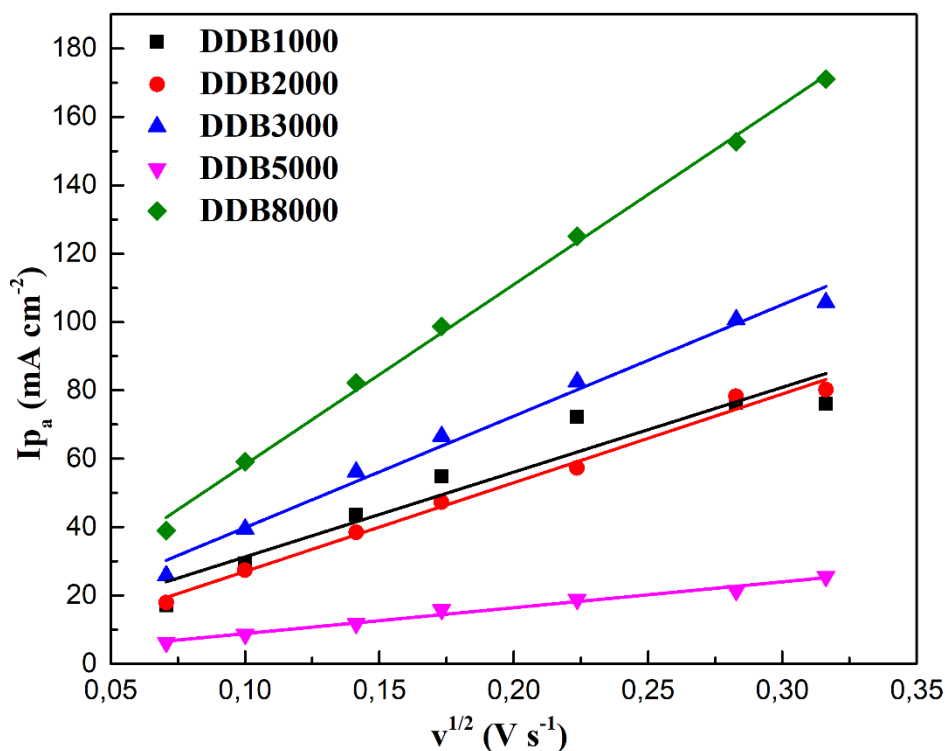


Figura 27: Corrente de oxidação (I_{p_a}) por raiz quadrada da velocidade de varredura das cinco amostras de DDB a partir da diferença no nível de dopagem.

Os maiores valores de eletroatividade, se considerarmos a diferença no nível de dopagem, acontecem em dois filmes com maior dopagem (3000 ppm e 8000 ppm) e que possuem tamanhos de cristalitoitos diferentes e com diferentes quantidades de carbono sp^2 (lembrando que este um bom condutor elétrico). O eletrodo de 1000 ppm apresentou eletroativa menor, mas relativamente próxima ao eletrodo de 2000 ppm devido este filme microcristalitoino apresentar ainda em sua estrutura um bom número de portadores de boro, analisado por meio da espectroscopia Raman. Já no eletrodo de 3000 ppm por apresentarem uma dopagem intermediária com morfologias microcristalitoinas bem definida, se destacando em sua superfície uma combinação de maiores tamanhos de cristalitoitos, os mesmos oferecem os valores de eletroativa entre os eletrodos trabalhados, além da reversibilidade deste eletrodo. Esta análise sugeriu uma dependência das características morfológicas e estruturais com a eletroativa dos eletrodos.

De maneira geral, o aumento no número de portadores favoreceu o aumento da eletroativa para as amostras mais dopadas (3000 ppm, 5000 ppm e 8000 ppm). Assim, pode-se concluir que nos filmes com menores dopagens o comportamento do boro substitucional influenciou a eletroatividade do eletrodo. E no caso dos filmes com maiores dopagens o que favoreceu o aumento na eletroatividade foi a combinação de fatores morfológicos e estruturais.

Estas características se destacaram na aplicação dos eletrodos, já que os critérios de reversibilidade estão ligados não somente ao tamanho de grão, que favorece a rugosidade dos eletrodos aplicados, mas também a quantidade de defeitos que o dopante boro pode acarretar na rede cristalitina do filme de diamante, ao efeito do dopante na janela de potencial e a corrente de fundo.

5.2.3.3 Estudo do Processo Redox das Tiossemicarbazonas Utilizando Eletrodos DDB com Diferentes Dopagens

As propriedades eletroquímicas dos ligantes (HOBzD4H, HOBzD4metil, HOBzD4etil, HOBzD4dimetil) e seus complexos com Ni(II) (HOBzD4HNi, HOBzD4metilNi, HOBzD4etilNi, HOBzD4dimetilNi) foram investigadas em sistemas eletrolíticos dissolvidos em DMSO na presença de 0,1 mol.L⁻¹ do KCl como eletrólito suporte (20/80 v/v) à temperatura ambiente. Os resultados eletroquímicos obtidos dos ligantes e seus complexos estão de acordo com as estruturas propostas e eles estão baseados na mudança da estrutura do tipo N-S, conforme os complexos de base de Schiff na literatura (LEDWITH *et al.*, 1975; RANA *et al.*, 2002; KANDAZ *et al.*, 2002; KAYA *et al.*, 2015).

As Base de Schiff geralmente são reduzidas em potenciais mais negativos (menores que - 1,50 V) e oxidados em potenciais mais positivos (em torno de + 1,50 V) (DUMAN *et al.*, 2010; ADHIKARI *et al.*, 2023). Entretanto, o estudo realizado para os ligantes deste trabalho mostrou que os compostos possuíam potenciais negativos em torno de - 1,3 V e potenciais positivos em torno de + 1,3 V, o que favoreceu o processo redox dentro da faixa de trabalho dos eletrodos de 1000 ppm, de 3000 ppm e de 8000 ppm. Pode-se destacar que não basta simplesmente ter uma boa cinética de reversibilidade para o estudo de compostos orgânicos. É necessário verificar, primeiramente, se o analito em estudo está dentro da faixa de trabalho do eletrodo escolhido e se o eletrodo tem uma baixa corrente de fundo para ser aplicado no estudo. Em geral, é necessário usar as influências da dopagem do filme para construir um eletrodo com morfologia e estrutura controladas para uma aplicação específica. A Figura 28(a) mostra a resposta eletroquímica de cada eletrodo ao ligante HOBzD4H. Vale destacar que quando acontece a substituição do nitrogênio terminal por outros radicais (metil, etil, dimetil), os picos de redução dos ligantes deslocam-se ligeiramente para potenciais mais negativos. Todos os complexos deram reações redox semelhantes.

A melhor resposta eletroquímica foi para os eletrodos de 3000 ppm e 8000 ppm, devido a influência da morfologia com crescimento de cristalitoitos que tendem para

cristalitoitos microcristalitoinos orientados aleatoriamente em forma de pirâmide, que tem de preferência orientação cristalitoográfica (111). Essas características morfológicas favorecem a rugosidade do filme, sendo caracterizada por cristalitoitos maiores para o filme de 3000 ppm e por cristalitoitos menores para o filme de 8000 ppm. A rugosidade é um fator importante na eletroquímica, pois eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis (KRAFT *et al.*, 2007; HUTTON *et al.*, 2013; MACPHERSON *et al.*, 2015). O aumento da rugosidade implica também no aumento da eletroatividade e na resposta de corrente do eletrodo (DHILLON *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2017). Análise estrutural de ambos os eletrodos revelou a contribuição das fases diamantadas presentes no material e do efeito do dopante o que confere características semicondutoras a ambos os filmes.

O voltamograma cíclico do ligante HOBzD4H (Figura 28a) foi registrado na faixa de $-2,0$ V a $+2,0$ V em 20% DMSO/80% KCl a uma taxa de varredura de $0,05$ V s^{-1} e exibe um pico de redução irreversível em $-1,2$ V e dois picos de oxidação irreversíveis em $+1,04$ V e $+1,48$ V. O pico de redução irreversível em $-1,2$ V é tipicamente característico da ligação dupla azometina em ligantes tiossemicarbazona (CEYLAN *et al.*, 2020).

O voltamograma cíclico do complexo com Ni^{2+} , registrado na janela de potencial de $-2,0$ V a $+2,0$ V (Figura 28b e 28c), apresentou picos de oxidação em $+0,98$ V e picos de redução em $-0,32$ V e $-1,28$ V. Quando comparado ao ligante, acredita-se que a resposta anódica obtida em $+0,98$ V seja devido à oxidação de Ni^{2+}/Ni^{3+} e a resposta catódica obtida em $-0,32$ V seja devido à redução de Ni^{3+}/Ni^{2+} (ALTIPARMAK *et al.*, 2021; MOHAMMED *et al.*, 2024). O outro pico do complexo está relacionado à redução baseada na estrutura da tiossemicarbazona.

Ao comparar os resultados obtidos pelos eletrodos de 3000 ppm e 8000 ppm, foi identificado que o eletrodo de 3000 ppm apresentou a melhor resposta. A Figura 6c provou que os resultados para HOBzD4H e HOBzD4HNi com o eletrodo de 8000 ppm subtraíram a resposta de oxidação para o ligante e complexo devido à sua janela de potencial não ser extensa o suficiente para capturar todos os sinais dos compostos analisados. Por outro lado, o eletrodo de 3000 ppm apresentou vantagens em relação aos outros eletrodos deste trabalho, como ampla janela de trabalho, baixa corrente de fundo e se apresentou como um bom material em relação aos critérios de reversibilidade. Embora este último não tenha sido considerado o melhor eletrodo entre os três para aplicação eletroquímica, comprovado através de caracterizações, foi o eletrodo mais adequado para o estudo de compostos orgânicos derivados de TSC e seu complexo com Ni^{2+} .

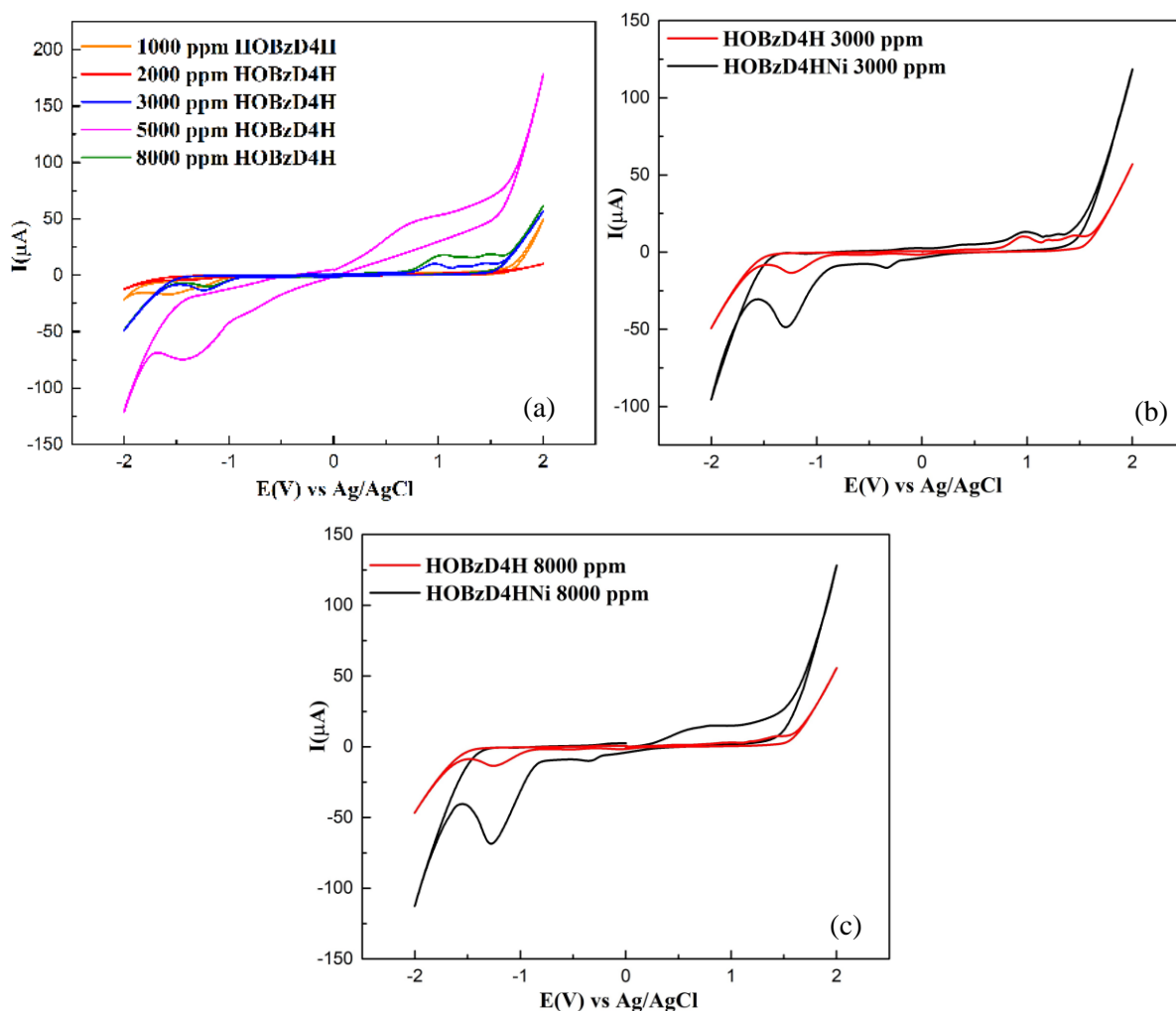


Figura 28: (a) Resposta da VC para o ligante HOBzD4H a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl, variando os eletrodos DDB; (b) Resposta VC para o ligante HOBzD4H e seu complexo Ni²⁺ a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl usando o eletrodo de 3000 ppm; (c) Resposta VC para o ligante HOBzD4H e seu complexo Ni²⁺ a 0,05 V s⁻¹ em DMSO/KCl usando o eletrodo de 8000 ppm

Os demais complexos dos ligantes HOBzD4metil, HOBzD4etil, HOBzD4dimetil ilustraram respostas voltamétricas semelhantes, variando em pequena escala com a mudança do ligante, sendo encontrados processos de reação de redução quase reversível em 0,37V para HOBzD4metilNi, em 0,80V para HOBzD4etilNi, e em 0,67V para HOBzD4dimetilNi. Tais variações nas respostas voltamétricas são justificadas pela mudança das estruturas de cada complexo, que segundo Kotian et al. (2021), os ligantes coordenam-se aos íons Ni de forma neutra, SNO tridentado, com tioamida-S, azometina-N e hidroxil-OH como átomos doadores. A estrutura desta complexação sofre alterações de resposta redox quando o nitrogênio terminal do ligante modifica suas terminações. Entretanto, a troca do nitrogênio terminal nos ligantes para o radical metil, etil ou dimetil, apenas muda o processo redox ligeiramente.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho foi realizado em duas etapas. Os resultados obtidos na etapa inicial, consistiu em uma caracterização dos compostos orgânicos obtidos e seus complexos com o Ni. O resultado desta primeira etapa confirmou as estruturas propostas para este trabalho. A segunda parte deste trabalho consistiu na caracterização dos eletrodos DDB, destacando como melhores eletrodos para aplicação os de 3000 ppm e 8000 ppm. Os filmes de diamante obtidos neste trabalho tiveram uma boa microestrutura e alta qualidade cristalina. Estas qualidades foram comprovadas através das técnicas de caracterização utilizadas. Este resultado se deve a influência da morfologia e estrutura destes filmes que se destacaram para aplicação de compostos orgânicos, com um diferencial na quantidade de portadores de boro em sua estrutura, possuindo uma janela de potencial favorável dentro do limite dos compostos estudados e uma baixa corrente de fundo. Por fim, os eletrodos com diferentes dopagens foram aplicados no estudo redox dos compostos tiossemicarbazonas e seus complexos com o Ni. A resposta do estudo redox confirmou como melhor eletrodo para aplicação destes compostos orgânicos o eletrodo de 3000 ppm, devido a influência das suas características morfológicas e estruturais que levaram a construção de um eletrodo de baixa dopagem com uma ótima resposta eletroquímica. Com isso, conclui-se com estes resultados que os filmes de diamante dopados com boro de baixa dopagem constituem um material alternativo para compor eletrodos de trabalho na análise de compostos orgânicos com o auxílio da técnica de Voltametria Cíclica, sendo necessário estudar a faixa de trabalho que se deseja trabalhar para selecionar a melhor dopagem para a obtenção do sinal eletroquímico.

7 REFERÊNCIAS

ABOLFAZL, S., WHITE J., KASSEL W. S., PIRO N. A. X-ray crystal structural and spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of two asymmetric bis(thiosemicarbazone) ligands and the investigation of relationship between the N(4)-substituent and the electrochemical behavior. **Polyhedron**. v. 121, p. 236-244, 2017.

ABOUELLEEF E M., GOMA E A., SALEM M A., SOUD M R., GHOBASHY M A. Cyclic voltammetry analysis of mercuric chloride redox reactions with orange G dye. **Journal of Molecular Liquids**. v 414, 126171-126195, 2024.

ADAM W., BAUER C., BERDERMANN E., BERGONZO P., BOGANI F., BORCHI E., BRAMBILLA U., BRUZZI M., COLLEDANI C., CONWAY J., DABROWSKI W., DELPIERRE P., DENEUVILLE U., DULINSKI W., EIJK B. V., FALLOU U., FIZZOTTI F., FOULON, FRIEDL M., ZOELLER M. Review of the development of diamond radiation sensors. Nucl. Instrum. **Methods Phys. Res.** v. 434, n.1, p. 131–145, 1999.

AGENGUI L., ABDELHEDI R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**. v. 161, p. 167-172, 2010.

AGOSTINHO S., BARCIA O. E., CORDEIRO G. G.O., D'ELIA E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.570, p.91–94, 2014.

ARGUELLES MC, TOURÓN-TOUCEDA P., CAO R., GARCÍA-DEIBE A. M., PELAGATTI P., PELIZZI C., ZANI F. Complexes of 2-acetyl-γ-butyrolactone and 2-furancarbaldehyde thiosemicarbazones: antibacterial and antifungal activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 103, p. 35-42, 2009.

ALEXEEV, A. M.; ISMAGILOV, R. R.; OBRAZTSOV, A. N. Structural and morphological peculiarities of needle-like diamond crystallites obtained by chemical vapor deposition. **Diamond & Related Materials**. v.87, p. 261–266, 2018.

ALTINTOP M., ATLI O., ILGIN S., DEMIREL R., ÖZDEMİR A., KAPLANCIKLI Z. A. Synthesis and biological evaluation of new naphthalene substituted thiosemicarbazone derivatives as potent antifungal and anticancer agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 108, p. 406-414, 2016.

ALBUQUERQUE M., GOULART C., AMORIM A. P., OLIVEIRA M., ECHEVARRIA A. Novas Formulações de Tiossemicarbazonas e Extrato Vegetal de *Talinum triangulare* com Potencial Atividade Anticorrosão. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n.4, p. 734-745, 2013.

AMERYCKX A., THABAULT L., POCHET L., LEIMANIS S., POUPAERT J. H., WOUTERS J., JORIS B., BAMBEKE F. V., FRÉDÉRIC R. 1-(2-Hydroxybenzoyl)-thiosemicarbazides are promising antimicrobial agents targeting D-alanine-D-alanine ligase in bacterio. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v.180: 6532-6552, 2018.

ARANCIBIA, R. Palladium (II) and platinum (II) complexes containing organometallic thiosemicarbazone ligands: synthesis, characterization, X-ray- structures and antitubercular evaluation. **Inorgánicos Comunications Química**. v. 55, p. 139-142, 2015.

ARANTES, M. T.; SARDINHA, A.; BALDAN, R.M.; CRISTOVAN, H. F.; FERREIRA, G. N. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped Diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v.128, p.132–140, 2014.

ARGUELLES, M. et. al. Synthesis the thiosemicarbazone. **J. Inorg. Biochem**, v. 58, p. 157-162, 2009.

ASHCHEULOV, P. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. **European Physical Journal B**, v. 86, n.443, 2013.

AYRES Z., COBB S. J., NEWTON M. E., MACPHERSON J. V. Quinone electrochemistry for the comparative assessment of sp^2 surface content of boron doped diamond electrodes. **Electrochemistry Communications**. v. 72, p. 59-63, 2016.

AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 74, n. 4, p. 599-604, 2013.

AZHARI S.J., MLAHI M. R., MOSTAFA M. M. Comparative studies between 4-allyl-, 4-phenyl- and 4-ethyl-1-(2-hydroxybenzoyl) thiosemicarbazides and the synthesis, characterization and DFT calculations of binary and ternary complexes derived from 4-ethyl (L1) and 2,20-dipyridyl. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.150:949-958, 2015.

BALUCHOVA S., TAYLOR A., MORTET V., SEDLÁKOVÁ S., KLIMŠA L., KOPEČEK J., HÁK O., SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ K. Porous boron doped diamond for dopamine sensing: Effect of boron doping level on morphology and electrochemical performance. **Electrochimica Acta**. v. 327, p. 135-145, 2019.

BALUCHOVA S., DAÑHEL A., DEJMKOVÁ H., OSTATNÁ V., FOJTA M., SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ K. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**. v. 19, p. 4-156, 2019.

BALDAN M. R., AZEVEDO A. F., COUTO A. B., FERREIRA N. G. Cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond with different sp^2 content: Morphological, structural, and impedance spectroscopy characterizations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 74, p. 1830–1835, 2013.

BANSOD, B.; KUMAR, T.; THAKUR, R.; RANA, S.; SINGH, I. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v.94, p.443-455, 2017.

BARRIOS J., CANO A., BECERRIL J. E., JIMÉNEZ B. Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 776, p. 148–151, 2016.

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

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Quim. Nova**. v. 27, n. 3, p. 461-471, 2004.

BERGONZO P., BONGRAIN A., SCORSONE E., BENDALI A., ROUSSEAU L., LISSORGUES G., MAILLEY P., LI Y., KAUFFMANN T., GOY F., YVERT B., SAHEL J. A., PICAUD S. 3D shaped mechanically flexible diamond microelectrode arrays for eye implant applications: the MEDINAS project. **IRBM**. v. 32, n. 2, p. 91–94, 2011.

BERNHARDT, P. Iron Chelators of the Dipyridylketone Thiosemicarbazone Class: Precomplexation and Transmetalation Effects on Anticancer Activity. **Journal of Medicinal Chemistry**. v. 52, n. 2, p. 407–415, 2009.

BOGDANOWICZ R., RYL J. Structural and electrochemical heterogeneities of boron-doped diamond surfaces. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 31, p. 1125-1135, 2022.

BOGDANOWICZ R., FABIAŃSKA A., GOLUNSKI L., SOBASZEK M., GNYBA M., RYL J., DAROWICKI K., OSSOWSKI T., JANSSENS S. D., HAENEN K., SIEDLECKA E. M. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/*BDD* thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**. v.39, p. 82-88, 2013.

BRAGA N., CAIRO C. A. A., ALMEIDA C. E., BALDAN S. R., FERREIRA N. G. Temperature influence on the interlayer and surface morphology of diamond coating on 3D porous titanium substrates. **Diamond and Related Materials**. v.18, p.1065-1069, 2009.

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

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

BROWN G., DENNING D. W., GOW N. A., LEVITZ S. M., NETEA . G. , BRANCO T. C. Hidden killers: human fungal infections. **Sci. Transl. Med**. v. 4, p. 165-170, 2012.

CERAGIOLI, H. J. Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD). Tese de Doutorado. **Universidade Estadual de Campinas** - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, 2001.

CLEMATIS D., PANIZZA M. Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 30, p. 1-9, 2021.

CHENG Y., LU Y., HUANG G., GUO Y., XI L., WANG S., TIAN F. Infrared and mechanical properties of the oxygen-doped non-hydrogenated diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition. **Infrared Physics & Technology**. v. 102, p. 102-113, 2019

COBB S., AYRES Z. J., MACPHERSON E. J. V. Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century. **Annual Review of Analytical Chemistry**. n. 11, p. 20.1-20.22, 2018.

COBB S., LAIDLAW F. H., OESTE G., WOOD G., NEWTON M. E., MACPHERSON J. V. Assessment of acid and thermal oxidation treatments for removing sp² bonded carbon from the surface of boron doped Diamond. **Carbon**. V. 20, p. 3024-3037, 2020

CHOI Y., LEE J., KIM J., LEE V. Effect of Argon Addition on Properties of the Boron-Doped Diamond Electrode. Korean **J. Mater. Res.** v. 28, n. 5, p. 1-7, 2018.

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

DENG M., ZHANG X., FANG K., GAI Z., ZHOU Y., YANG Y. Correlation of residual stress on piezoresistive properties of boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**. v. 150, 1116-1177, 2024.

DETTLAFF A., SOBASZEK M., KLIMCZUK T., BOGDANOWICZ R. Enhanced electrochemical kinetics of highly-oriented (111)-textured boron-doped diamond electrodes induced by deuterium plasma chemistry. **Carbon**. V.174, p. 594-604, 2021.

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

DHARMASIVAM D., KAYA B., WIJESINGHE T P., RICHARDSON V., HARMER J R. Differential transmetallation of complexes of the anti-cancer thiosemicarbazone, Dp4e4mT: effects on anti-proliferative efficacy, redox activity, oxy-myoglobin and oxy-hemoglobin oxidation. **Chemical Science**. v15, 3, 974-990, 2024.

DONG X, WANGA H, ZHANG H, LI H, HUANGF Z, WANGA Q, LI X. Copper-thiosemicarbazone complexes conjugated-cellulose fibers: Biodegradable materials with antibacterial capacity. **Carbohydrate Polymers**. v.294:119-139, 2022.

DJURDJIĆ S, VUKOJEVIĆ V., JEVTIC S., PERGAL M. V., PETKOVIĆ B. B., STANKOVIĆ D. M. Herbicide Clomazone Detection Using Electroanalytical Approach Using Boron Doped Diamond Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v.13, p. 2791 – 2799, 2018.

ELGRISHI N., ROUNTREE K. J., MCCARTHY B. D., ROUNTREE E. S., EISENHART T. T., DEMPSEY J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**. v. 95, p. 197-206, 2018.

ELGRISHI N., BONTEMPELLI G., TONIOLO R. Methods and Instruments | **Linear Sweep and Cyclic Voltammetry**. v 2, 27-41, 2025.

FARIAS, R. L. Síntese e Caracterização da (3,4-metilenodioxi) acetofenona Tiossemicarbazona. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Sergipe, 2013.

FANG K, ZHANG X, DENG M, GAI Z, ZHANG M, YANG V. Effect of boron doping levels on the piezoresistive properties of boron-doped diamond films prepared by HFCVD. **Váccum**. v 231, Parte A , 1137-1168, 2025.

FERNANDEZ E., ALCANTAR-PEÑA J. J., LEE G., BOULOM A., PHAN H., SMITH B., NGUYEN T., SAHOO S., RUIZ-ZEPEDA F., GURMAN P., MARTINEZ-PEREZ C. A., YACAMAN M. ., KATIYAR R. S., AUCIELLO O. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications. **Thin Solid Films**, v. 603, p.62-68, 2016.

FERREIRA H., CONRADIE C. M., CONRADIE J. Cyclic voltammetry data of polypyridine ligands and Co(II)-polypyridine complexes. **Data in Brief**, v. 22, p. 436–445, 2019.

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

FLOREA C V., BUICĂ O G., PANDELE M A., ONAȘ A M., VOICU M E., HANGANU A., TECUCEANU V., VASILE G G., DEVAN C., STAN R., RAICOPOL M D. Dual-function sensing platform for Hg(II) based on a redox-active thiosemicarbazone receptor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**.v 961,118245-118251, 2024.

FORSTER, R. Voltammetry Overview. **Encyclopedia of Analytical Science**. p. 1-10, 2018

FRANÇA R., OLIVEIRA H., PEDROSA V. A., CODOGNOTTO L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural Waters using a Diamond electrode. **Diamond and Related Materials**. v. 27, p. 54-59, 2012.

GANESAN K., GARRETT D. J., AHNOOD A., SHIVDASANI M. N., TONG W., TURNLEY A., FOX K., MEFFIN H., PRAWER S. An all-diamond, hermetic electrical feedthrough array for a retinal prosthesis. **Biomaterials**. v. 35, n. 3, p.908–915, 2014.

GHOSH B., ADAK P., NASKAR S., PAKHIRA B., MITRA P., DINDA R., CHATTOPADHYAY S. K. Ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones: Synthesis, X-ray crystal structures, spectroscopy, electrochemistry, DFT studies and fluoride sensing properties. **Inorganica Chimica Acta**. v. 459, p. 1–14, 2017.

GIL J., CUEVAS-YAÑEZ E., FRONTANA-URIBE B. A. Recent advances on boron doped diamond (BDD) electrode as cathode in organic and inorganic preparative electrotransformations. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 34, p. 101-1010, 2022.

GLISONI R. J., CUESTAS M. L., MATHET V. L., OUBIÑA J. R., MOGLIONI A. G., SOSNIK A. Antiviral activity against the hepatitis C virus (HCV) of 1-indanonethiosemicarbazones and their inclusion complexes with hidroxypropyl- β -cyclodextrin. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 47, p. 596-603, 2012.

GÓMEZ AVILA J., HEREDIA A. C., CRIVELLO M. E., GARAY F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of an EC reaction mechanism complicated by the adsorption of the reagent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, n. 1, p. 117–124, 2019.

GÜVELİ S., OZDEMİR N., KOCA A., BAL T. Spectroscopic, electrochemical and X-ray diffraction studies on nickel(II)-complexes of acetophenone thiosemicarbazones substituted six-carbon groups. **Inorganica Chimica Acta**. v. 443, p. 7–14, 2016.

HAIDAR M., DIRANY A., SIRÉS I., OTURAN N., OTURAN M. A. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. **Chemosphere**. v. 91, n. 9, p. 1304–1309, 2013.

HALLS J., BOURNE R. W., WRIGHT K. J., PARTINGTON L. I., TAMBA M. G., ZHOU Y., RAMAKRISHNAPPA T., MEHL J. H., KELLY S. M., WADHAWAN J. D. Electrochemistry of organometallic lyotropic chromonic liquid crystals. **Electrochemistry Communications**. v. 19, p. 50–54, 2012.

HE Y., DONG U., HUANG W., TANG X., LIU H., LIN H., HONGDONG L. Investigation of boron-doped diamond on porous Ti for electrochemical oxidation of acetaminophen pharmaceutical drug. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 759, p. 2, p. 167-173, 2015.

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

HONG S.P., KIM J.H., JEONG T. H., LEE K., PARK Y.C., KIM Y., KIM Y. H. Microstructural evolution of diamond thin film grown on a silicon substrate via a surface-wave plasma system: Identification of intermediated phase. **Applied Surface Science**. v. 680, 1610-1614, 2025.

HOSSEINI-YAZDI S. A., HOSSEINPOUR S., AKBAR KHANDAR A., KASSEL W. S., PIRO N. A. Copper(II) and nickel(II) complexes with two new bis(thiosemicarbazone) ligands: synthesis, characterization, X-ray crystal structures and their electrochemistry behavior. **Inorganica Chimica Acta**. v. 310, p.1562-1570, 2014.

HOSSEINPOUR S., HOSSEINI-YAZDI S. A., WHITE J., SCOTT KASSEL W., PIRO N. A. X-ray crystal structural and Spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of two asymmetric bis(thiosemicarbazone) ligands and the investigation of relationship between the N(4)-substituent and the electrochemical behavior. **Polyhedron**, v. 32, p. 54-61, 2016.

HUSSAIN M., JAWARIA R., SHAFIQ Z., ABBAS G., NASEER M. M. Ferrocene-based thiosemicarbazones: Solvent effect on thiol-thione tautomerism and conformational polymorphism. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 846, p. 121-128, 2017.

JIA X., LIU Q., WANG S., ZENG B., DUG., ZHANG C., LI Y. Synthesis, cytotoxicity, and *in vivo* antitumor activity study of parthenolide semicarbazones and thiosemicarbazones. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**. v. 28, n. 13, p. 115-123, 2020.

JOSHI P., RILEY P., GOUD K. Y., MISHRA R. K., NARAYAN R. Recent advances of boron-doped Diamond electrochemical sensors toward environmental applications. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 32, p. 100-120, 2021.

JOSHI P, RILEY P, GOUD KY, MISHRA RK, NARAYAN R. Recent advances of boron-doped Diamond electrochemical sensors toward environmental applications. **Current Opinion in Electrochemistry**. 32:100-120, 2022.

KLAYMAN D., LIN A. J. Thiocarbonyl-Activated Transamination. A Facile Synthesis Of N4-Mono And N4 ,N4 - Disubstituted Thiosemicarbazones. **The New Journal for Organic Synthesis**, v. 16, n. 2, p. 79-83, 1984.

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

KAYA B., SMITH H., CHEN Y., AZAD M G., RUSSELL T M., RICHARDSON V., BERNHARDT V P., DHARMASIVAM M., RICHARDSON D R. Targeting lysosomes by design: novel N-acridine thiosemicarbazones that enable direct detection of intracellular drug localization and overcome P-glycoprotein (Pgp)-mediated resistance. **Chemical Science**. v 15, 37, 15109-15124, 2024.

KHAN S., SALAM S. A., HAQUE R., MAJID A., ASIF M. Synthesis, cytotoxicity, and long-term single dose anti-cancer pharmacological evaluation of dimethyltin(IV) complex of N(4)-methylthiosemicarbazone (having ONS donor ligand). **Cogent Biology**, v. 2, p. 115-128, 2016.

KOTIAN A., KAMAT V., NAIK K., KOKARE D. G., KUMARA K., LOKANATH N. K., REVANKAR V. K. Hydroxyacetone derived N4-methyl substituted thiosemicarbazone: Syntheses, crystal structures and spectroscopic characterization of later first-row transition metal complexes. **Journal of Molecular Structure**. V.1224, p.123-134, 2021.

KOMAI I. N., VIANNA L. S., JÚDICE W. A. Avaliação e caracterização de compostos derivados De vanilina-morfolina- etiltiossemicarbazona e Complexo de paládio como potenciais inibidores de Cisteíno proteases de leishmania mexicana. **Revista Científica da UMC**. V.6: 2525-2541, 2021.

KUANG, P. Electrochemical reduction of nitrate on boron-doped Diamond electrodes: Effects of surface termination and boron-doping level. **Chemosphere**. v .251, p. 126-129, 2020.

KURT Y., KOCA A., AKKURT M., ÜLKÜSEVEN B. Iron(III) and nickel(II) complexes of O,N,N,O-chelating benzophenone thiosemicarbazone: Electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry. **Inorganica Chimica Acta**. v. 388, p. 148–156, 2012.

LAM, K.; GEIGER, W. E. Synthesis and anodic electrochemistry of cymanquine and related complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.817, p. 15–20, 2016.

LI S., WANG I., HU M., LI M., LIU X., SU T., YU K., HAN F. The first principle study and experimental of boron synergistic sulfur doping in Diamond. **Materials today Communications**. v. 24, p. 101-109, 2020.

LI K., KANG X., GOU L. Mechanical behavior of BDD films after different heat treatments. **Surface and Coatings Technology**. v 427, 127780-127793, 2021.

LI H., WANG X., LI Z., MA L., DENG Z., WANG R., JIAO Z., CHEN C., ZHOU K., WEI Q. 3D boron-doped diamond electrode with a designed staggered network structure for enhancing electrochemical oxidation process. **Separation and Purification Technology**. v 354, 129531-129549, 2025.

LIMA, I. J. Síntese e análise cristalitoográfica de compostos de ouro com semicarbazonas e tiosemicarbazonas. **Dissertação (Mestrado em química)**. Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2013.

MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped Diamond in electrochemical research. **Royal Society of Chemistry**. DOI: 10.1039/c4cp04022h, 2014.

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

MATESANZ, A. Unprecedented Pt(II) complex of the asymmetric 2,6-diacetylpyridine bis(N-4-substituted thiosemicarbazone) ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 27, p.5-8, 2013.

MEDEIROS L., MATSUSHIMA J. T., BALDAN S., FERREIRA N. G. Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures: Morphological, structural and electrochemical study. **Thin Solid Films**. v.520, n. 16, p.5277-5283, 2013.

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

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

MIGLIORINI, F. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**. v. 65, p. 5-12, 2016.

MIRCESKI, V.; SKRZYPEK, S.; STOJANOV, L. Square-wave voltammetry. **ChemTexts**, v. 4, n. 4, p. 17, 2018.

MOHAMMED M O., ALKUBAISI H M M., HAJ N Q. Synthesis, Identification, and anti-cancer Evaluation of Some heterocyclic Chitosan-Thiosemicarbazones compounds and their nickel (II) complexes. **Results in Chemistry**. v 12, 101859-101874, 2024.

NAKANO, Y. et. al. Impact of nitrogen doping on homoepitaxial diamond (111) growth. **Diamond and Related Materials**. v. 125, p. 108-115, 2022.

NIEDZIAŁKOWSKI, P. et. al. Comparison of the paracetamol electrochemical determination using borondoped diamond electrode and boron-doped carbon nanowalls. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 126, p. 308-314, 2019.

ONFRAY, C. et. al. Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. *Chemosphere*. v. 206, p. 709-717, 2018.

OLIVEIRA, R. B. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European journal medicinal chemistry*. v. 43, p.1983-1988, 2008.

OLIVEIRA, C. G. Síntese e caracterização de complexos de metais da primeira série do bloco d com Tiossemicarbazonas para investigar o seu potencial contra o *Mycobacterium tuberculosis*. 133f. Dissertação (Mestrado em ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos- SP, 2013.

OLIVEIRA, G. et. al. Sensitive Voltammetric Detection of Chloroquine Drug by Applying a Boron-Doped Diamond Electrode. *Journal of Carbon Research*. v. 6, n. 75, p. 1-12, 2020.

OSANAI, H. et. al. Effects of annealing temperature on the mechanical, optical, and electrical properties of hydrogenated, nitrogen-doped diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*. v. 745, p. 139-145, 2022.

PACHECO, W. et. al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*. v. 5, p. 516-537, 2013.

PAIVA, R. Antifungal activities of thiosemicarbazones and semicarbazones against mycotoxigenic fungi. *Ciênc. Agrotec. Lavras*, v.38, n. 6, p. 531-537, 2014.

PALMA-GOYES, R. et. al. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*. v. 81, n. 1, p. 26–32, 2010.

PAHONTU, E. et. al. *Cell. Mol. Med Chem*, v. 19, p. 865-870, 2015.

PASSOS, D. C. S. Ação biológica in vitro de tiossemicarbazonas derivadas de canfeno e limoneno em células de melanoma humano. 72f. Tese (Doutorado em biologia). Universidade Federal de Goiás. Goiânia-GO, 2013.

PAWAR, S. et. al. Zinc thiosemicarbazone complexes: Single source precursors for alkylamine capped ZnS nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*. v. 463, p. 7–13, 2017.

PECKOVÁ, K. et. al. Influence of boron content on the *morphological*, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v.243, p. 170-182, 2017.

PERVEZ, H. et. al. Synthesis and biological evaluation of some N (4)-aryl-substituted 5-fluoroisatin-3-thiosemicarbazones. *Med. Chem.*, v. 22, p. 5878-5889, 2013.

PEDERZOLLI, F. R. CHALANZA, T.; CAPRE, L. 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-yl-idene) thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate. *Acta Crystallogr Sect e Struct*, v. 67, n.7, p. 1804-1810, 2011.

PINGAEW, R.; PRACHAYASITTIKUL, S.; RUCHIRAWAT, S.; *Molecules*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 23, p. 986-991, 2010.

PINTO, C. et. al. Reuse of wool dyeing wastewater after electrochemical treatment at a BDD anode. *Journal of Water Process Engineering*. v. 49, p. 102-110, 2022.

PLESKOV, Y. et. al. The compacts of boron-doped synthetic diamond: Methods for the increasing of their electrochemical activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 888, p. 110-120, 2021.

PRABHAKARAN, R. et. al. Topoisomerase II inhibition activity of new square planar Ni(II) complexes containing N-substituted thiosemicarbazones: Synthesis, spectroscopy, X-ray crystallography and electrochemical characterization. *Inorganica Chimica Acta*. v. 374, p. 647–653, 2011.

REHACEK V, HOTOVY I, MARTON MIKOLASEK MM, MICHNIAK P, VINCZEB A, KROMKA A, VOJS M. Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for electroanalytical applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 862:114-120, 2020.

RODRIGUEZ A., SALAZAR-SCHETTINO P. M., BAUTISTA J. L., HERNÁNDEZ-LUIS F., TORRENS H., GUEVARA-GÓMEZ Y., CANSECO P., BUCIO TORRES S. M., CABRERA-BRAVO M., MARTINEZ C. M., PÉREZ-CAMPOS E. In vitro antiparasitic activity of new thiosemicarbazone in strains of trypanosoma crusy. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 87, p. 23-29, 2014.

RUS I., PUSTA A., TERTIS M., BARBALATA C., TOMUTA L., SANDULESCU R., CRISTEA C. Gemcitabine Direct Electrochemical Detection from Pharmaceutical Formulations Using a Boron-Doped Diamond Electrode. **Pharmaceuticals**. v. 14, n. 912, p. 1-14, 2021.

SAFAIE P., ESHAGHI A., BAKHSHI S. R. Oxygen doping effect on the wettability of diamond-like carbon thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 471, p. 410-414, 2017.

SANTOS, M. Eletrodos de Micro e Nanodiamante Dopados com Boro Aplicados na Degradação do Composto Orgânico Bentazona. **Rev. Virtual Quim**. V. 11, n. 6, p. 1659-1681, 2019.

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

SALAM M A, HAQUE R A. Diorganotin(IV) complexes of 3,5-dichloro-2-hydroxybenzaldehyde-*N*(4)-ethylthiosemicarbazone: Synthesis, spectral characterization and crystal structure. **Inorganica Chimica Acta**.v. 435: 103-108, 2015.

SAVIR S., LIEW J. W., VYTHILINGAM I., LIM Y.A., TAN C., SIM K., LEE V., SIM M. J., TAN K. W. Nickel(II) Complexes with Polyhydroxybenzaldehyde and O,N,S tridentate Thiosemicarbazone ligands: Synthesis, Cytotoxicity, Antimalarial Activity, and Molecular Docking Studies. **Journal of Molecular Structure**. v. 1242, p. 130-145, 2021.

SAPNA K., SHARMA N. K., KOHLI E. S. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of copper (ii) complexes of semicarbazone and thiosemicarbazone of m- hydroxy

benzaldehyde and p-hydroxy benzaldehyd. **Oriental Journal of Chemistry**. v. 28, n. 2, p. 969-974, 2012.

SCOVILL JP. A Facile Synthesis Of Thiosemicarbazidesand Thiosemicarbazones By Thetransamination Of 4- Methyl-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazide. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**. V. 60, p. 1-2, 2007.

SCHWANDER, M.; PARTES, K. A. review of diamond synthesis by CVD processes. **Diamond & Related Materials**. v. 20, p.1287–1301, 2011.

SCHWARZOVA K., VOSÁHLOVÁ J., BAREK J., ŠLOUFOVÁ I., PAVLOVA E., PETRÁK V., ZAVÁZALOVÁ J. Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 243, Pages 170-182, 2017.

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

SCOVILL JP. A Facile Synthesis Of Thiosemicarbazidesand Thiosemicarbazones By Thetransamination Of 4- Methyl-4-Phenyl-3-Thiosemicarbazide. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 60, p.1-2, 1991.

ŠELEŠOVSKÁ R., KRÁNKOVÁ B., ŠTĚPÁNKOVÁ M., MARTINKOVÁ P., JANÍKOVÁ L., CHÝLKOVÁ J., VOJS M. Influence of boron content on electrochemical properties of boron-doped diamond electrodes and their utilization for leucovorin determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 821, p. 2–9, 2018.

ŞEN B., KUBRA KALHAN H., DEMIR V., GÜLER E. E., KAYALI A. H., SUBAŞI E. Crystal structures, spectroscopic properties of new cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and palladium(II) complexes derived from 2-acetyl-5-chloro thiophene thiosemicarbazone: Anticancer evaluation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 550-559, 2019.

SHARMA D., JASINSKI J. P., SMOLINSKI V. A., KAUR, M. Synthesis and structure of complexes (NiII, AgI) of substituted benzaldehyde thiosemicarbazones and antitubercular activity of NiII complex. **Inorganica Chimica Acta**. v. 499, p. 119-127, 2019.

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

SHARMA D, JASINSKI JP, SMOLINSKI VA, KAURB M, PAUL K, SHARMA R. Synthesis and structure of complexes (NiII, AgI) of substituted benzaldehyde thiosemicarbazones and antitubercular activity of NiII complex. **Inorganica Chimica Acta**.499:119-127, 2020.

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

SHEN B., CHEN S., FANG-HONG S. Effect of deposition temperature on properties of boron-doped diamond films on tungsten carbide substrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.28, p.729–738, 2018.

SHVYD'KO Y. High-reflectivity high-resolution X-ray crystal optics with diamonds. **Nat. Phys.** v.6, n.3, p. 196–199, 2010.

SHIMAOKA T., KANEKO J. H., TSUBOTA M., SHIMMYO H., WATANABE H., CHAYAHARA A., UMEZAWA H., SHIKATA E. S. High-performance diamond radiation detectors produced by lift-off method. **Europhys. Lett.** v.113, n. 6, p.62001, 2016.

SINNIAH S., SIM K.S., WENG S., TAN K. W. Structural and cytotoxic studies of cationic thiosemicarbazones. **Journal of Molecular Structure**. v. 17, p. 30177-30183, 2017.

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

SOARES, M. et. al. Thiosemicarbazones as Inhibitors of Tyrosinase Enzyme. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**. v. 17, p. 30544-30549, 2017.

SOARES R. O., ALMEIDA M. A., MARINS-GOULART C., CHAVES O. A., ECHEVARRÍA A., OLIVEIRA M. Evaluation of thiosemicarbazone and semicarbazone as potential agents anti- trypanosome cruzi. **Experimental parasitology**. v. 129, p. 381-387, 2011.

SOARES M., ALMEIDA M. A., MARINS-GOULART C., CHAVES O. A., ECHEVARRÍA A., OLIVEIRA M. Thiosemicarbazones as Inhibitors of Tyrosinase Enzyme. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 17, p. 30544-30549, 2017

SOLIMAN, G. M. Nanoparticles as safe and effective delivery systems of antifungal agents: Achievements and challenges. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 523, p. 15–32, 2017.

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

SOUSA-PEREIRA D., GOULART C. M., DOS REIS C. M., ECHEVARRIA A. Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarbazona 4-N-(p-metóxfenil) Substituídas. **Rev. Virtual Quim.** v. 5, n. 4, p. 770-785, 2013.

SOUZA F., AZEVEDO A. F., GILES C., SAITO E., BALDAN M. R., FERREIRA N. G. The Effect of Boron Doping Level on The Morphology and Structure of Ultra/Nanocrystalline Diamond Films. **Chemical Vapor Deposition (Print)**, v. 18, p. 159-165, 2013.

SOUZA F., TEODORO T. Q., VASCONCELOS V. M., MELHORIAS F. L., GOMES P.C. L., FERREIRA N. G., BALDAN S. R., HAIDUKE R. L.A., LANZA M. R. V. Electrochemical oxidation of imazapyr with *BDD* electrode in titanium substrate. **Chemosphere**, v.117, p. 596-603, 2014.

SOUZA, F. F. A.; AZEVEDO, A.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro: Propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. **Novas edições acadêmicas**, 2015.

TANG C., FERNANDES A. J. S., JIANG X. F., PINTO J. L., SIM H. Effect of methane concentration in hydrogen plasma on hydrogen impurity incorporation in thick large-grained polycrystalline diamond films. **Journal of Crystal Growth**. v.426, p.221-227, 2015.

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

TRIBIDASARI A., WICAKSONO W. P., SAEPUDIN E., RISMETOV B., EINAGA Y. Anodic stripping voltammetry of gold nanoparticles at boron-doped diamond electrodes and its application in immunochromatographic strip tests. **Talanta**. v. 134, p. 136-143, 2015.

TRNKOVA L. Elimination voltammetry as an innovative tool of electroanalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v 905, 115961-115983, 2022.

ULLAH M., RANA A. M., MEHTAB U., FAROOQ M. Study of structural, electronic and optical properties of co-doped CeO₂ using the density functional theory (DFT) method. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 130, p. 105-112, 2015.

UMIT M., DOĞAN M., MUĞLU F., TASLIMI P., TÜZÜN B., YAKAN H., BAL H., GÜZEL E., GÜLÇİN I. Determination of biological studies and molecular docking calculations of isatin-thiosemicarbazone hybrid compounds. **Journal of Molecular Structure**. v. 1264, n. 15, p. 133249-133258, 2022.

WANNINAYAKE N., QIANXIANG A., ZHOU R., HOQUE A. D., HERRELL S., GUZMAN M. I., RISKO C., KIM D. Y. Understanding the effect of host structure of nitrogen doped ultrananocrystalline diamond electrode on electrochemical carbon dioxide reduction. **Carbon**. v. 157, p. 408-419, 2020.

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

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

WANG J., CHEN H., WAN L. F., UM C. Y., LIU Y. F., CHENG S. H., WANG Q. L., LI L. A., LI H. D. Ohmic and Schottky contacts of hydrogenated and oxygenated boron-doped single-crystal diamond with hill-like polycrystalline grains. **Chin. Phys. B**. v. 30, n. 9, p. 96803-96809, 2021.

WOERNER E. et. al. CVD-diamond optical lenses. **Diam. Relat. Mater.** v.10, n. 3, p. 557–60, 2001.

XU, Y., , CHIGAN . Z., LI J. Q., DING H. H., SUN L. Y., LIU L., HUB Z., YANG K. W. Hydroxamate and thiosemicarbazones: Two highly promising scaffolds for the development of SARS-CoV-2 antivirals. **Bioorganic Chemistry**. v. 124, p. 105-111, 2022.

XU J., NATSUI K., NAOI S., NAKATA K., EINAGA Y. Effect of doping level on the electrochemical reduction of CO₂ on borondoped diamond electrodes. **Diamond & Related Materials**. v. 86, p. 167–172, 2018.

XU X., MAKARAVICIUTE A., PETTERSSON J., ZHANG S., NYHOLM L., ZHANG Z. Revisiting the factors influencing gold electrodes prepared using cyclic voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 283, p. 146–153, mar. 2019.

YANG W., TAN J., CHEN Y., LI Z., LIU F., LONGO H., WEI Q., LIU L., MA L., ZHOU K., YU Z. Relationship between substrate type and BDD electrode structure, performance and antibiotic tetracycline mineralization. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 890, p.1-7, 2022.

YAZDI, S. et. al. Estudo de DFT computacional em complexos de bis(tiossemicarbazona) simétricos de níquel: Absorção eletrônica e potenciais redox. **Poliedro**. v.160, p. 35-41, 2019.

YEE E. BRANDL M. B., PRETO D., VITTORIO O., KUMAR N. Synthesis of isoflavene-thiosemicarbazone hybrids and evaluation of their anti-tumor activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**. v. 27, p. 2454–2458, 2017.

ZANIN, H. G. Desenvolvimento de um reator para o crescimento de filmes diamantíferos tubulares. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, **Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação**, p.1–69, 2008.

ZHANG R., PU J., YANG Y., GUO L., WANG J. Probing the frictional properties of sulfur-doped diamond-like carbon films under high vacuum by first-principles calculations. **Applied Surface Science**. v. 481, p. 1483-1489, 2019.

ZHANG X., QI F., WANG S., JIRONG C., HUANG J. Synthesis, structure, in silico ADME evaluation and in vitro antioxidant of (E)-N-(4-ethylphenyl)-2-(isomeric methylbenzylidene)thiosemicarbazone derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 1199, p. 126972, 2020.