



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.28.17.52-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO CRESCIDOS
SOBRE TITÂNIO, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTE TÊXTIL**

Fernanda Lanzoni Migliorini

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 24 de fevereiro de 2011 .

URL do documento original:

<[http://urlib.net/ 8JMKD3MGP7W/3945RG8](http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3945RG8) >

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.28.17.52-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO CRESCIDOS
SOBRE TITÂNIO, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTE TÊXTIL**

Fernanda Lanzoni Migliorini

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra.
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 24 de fevereiro de 2011 .

URL do documento original:

<[http://urlib.net/ 8JMKD3MGP7W/3945RG8](http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3945RG8) >

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M588p Migliorini, Fernanda Lanzoni .
Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil / Fernanda Lanzoni Migliorini. – São José dos Campos : INPE, 2011.
xxiv+97 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.28.17.52-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
Orientador : Dra. Neidenêi Gomes Ferreira.

1. Diamante. 2. Eletrodos. 3. Titânio. 4. Degradação . I. Título.

CDU 544.6.076.2

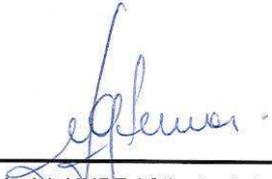
Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em**

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



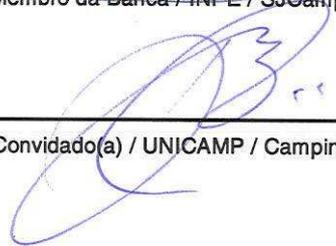
Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Rodney Bertazoli



Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): Fernanda Lanzoni Migliorini

São José dos Campos, 24 de fevereiro de 2011

*A meus pais Onivaldo e Jaqueline, pelo apoio,
incentivo, amor e otimismo nos momentos
difíceis. Por tudo...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem o qual nada seria possível, e por ter me dado força, discernimento para superar todos os obstáculos;

A meus pais e a meus irmãos, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando, me incentivando e principalmente me amando;

Ao Kauê, pelo amor, compreensão e incentivo nos momentos difíceis;

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo DIMARE, por ter me proporcionado as condições para que o trabalho pudesse ser realizado;

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, por ter me proporcionado as condições para que uma parte experimental de eletroquímica pudesse ser realizada;

À Dra. Neidenei Gomes Ferreira pela oportunidade, confiança, orientação segura e pelos ensinamentos que me proporcionaram um valioso crescimento profissional e principalmente pelos conselhos de vida;

Ao Dr. Marcos R. V. Lanza, por possibilitar acesso ao laboratório e aos equipamentos e acima de tudo, por sua orientação, confiança e amizade;

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan por todas as discussões sobre o desenvolvimento do trabalho, colaboração e sua amizade;

À Neila por todos os conhecimentos transmitidos sobre crescimento de diamante em substratos de titânio, eletroquímica e principalmente pela sua amizade,

Às amigas Suellen e a Tanare pela grande ajuda em várias medidas, por todas as discussões e observações pertinentes e principalmente pela amizade, incentivo e pelos momentos de descontração que passamos juntas;

À amiga Andréa por toda a ajuda no trabalho, pela cumplicidade, amizade sincera e comprometida;

À Marcela por toda ajuda nos crescimentos dos filmes e por sua amizade;

Aos amigos de sala pela troca de experiências e por todos os bons momentos;

À Lúcia Brison, do LAS, pelas imagens MEV deste trabalho. À Úrsula e ao Eduardo pelas medidas de Raios x;

Aos amigos e funcionários do LAS e da USP, que de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

À CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Os recentes avanços nos processos de tratamentos de águas em efluentes industriais têm levado ao desenvolvimento de métodos chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses processos podem ser definidos como um método de oxidação da fase aquosa baseado em espécies intermediárias ou altamente reativas como o radical hidroxila levando à destruição do poluente. Paralelamente, o avanço na ciência dos materiais tem levado a um grande espectro de materiais para aplicação em POA, onde a mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos é uma tecnologia relativamente nova para tratamento de efluentes com a vantagem de não utilizar agentes químicos. A proposta deste trabalho foi desenvolver eletrodos de diamante com diferentes níveis de dopagem, e diferentes tempos de deposição, crescidos sobre substratos de titânio, pela técnica da deposição química na fase gasosa (“*Chemical Vapor Deposition*”- CVD), utilizando um reator de filamento quente. Esses eletrodos foram aplicados na degradação eletroquímica do corante reativo alaranjado 16 (RO16), que é muito utilizado na indústria têxtil. Filmes de diamante/titânio dopados e altamente aderentes foram obtidos com sucesso. A caracterização morfológica e estrutural desses materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difração de raios-X mostrou filmes de alta qualidade para os diferentes níveis de boro estudados. A eficiência dos eletrodos para a degradação eletroquímica do corante reativo RO16 foi investigada pelas técnicas de espectroscopia UV/VIS, análises de Carbono Orgânico Total (COT), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Cromatografia de Íons. Os resultados da degradação eletroquímica do corante mostraram que o eletrodo de dopagem intermediária e de maior tempo de deposição apresentou a melhor eficiência na degradação da molécula do corante RO16 mineralizando 50% da matéria orgânica presente nas soluções analisadas. Esses resultados mostram a forte influência no controle da produção dos eletrodos de diamante quanto a sua condutividade e qualidade para as diferentes aplicações propostas para esse material.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON DOPED DIAMOND
ELECTRODES GROWN ON TITANIUM, APPLIED TO TEXTILE DYE
DEGRADATION**

ABSTRACT

Recent advances in water treatment process for industrial effluents have led to the development of methods called Advanced Oxidation Processes (AOP). These processes can be defined as an oxidation method of aqueous phase based in intermediate species or highly reactive hydroxyl radical, resulting to the pollutant destruction. Likewise, advances in material science have led to a large spectrum of materials for application in AOPs, where the electrochemical mineralization of organic pollutants is a relatively new technology for wastewater treatment without the chemical agent presences. The purpose of this study was to develop diamond electrodes with different doping levels, and different deposition times, grown on titanium substrates by the Chemical Vapor Deposition - CVD technique, using a hot filament reactor. These electrodes were applied on the dye reactive orange 16 (RO16) electrochemical degradation, which is widely used in textile industry. Diamond/titanium doped films with high adherence have been obtained successfully. The morphological and structural characterization of these materials by Scanning Electron Microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray Diffraction showed high quality diamond films for the different boron levels studied. The electrode efficiency for electrochemical degradation of reactive dye RO16 was investigated by UV/VIS analyses, Total Organic Carbon (TOC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Ion Chromatography. The dye electrochemical degradation results showed that the electrode with intermediate doping and largest time deposition presented the best performance in the degradation of the RO16 dye molecule mineralizing 50% of the material present in the analyzed organic solutions. These results showed the strong influence in the control of the diamond electrode production concerning to its conductivity and quality for the different applications of such material.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1- Fórmula Estrutural do corante reativo alaranjado 16 (RO16).	8
Figura 3.1 -Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. 20	20
Figura 3.2 - Célula eletroquímica	22
Figura 3.3 - (A) Aplicação do potencial-step em um ensaio cronoamperométrico; (B) comportamento da corrente com o tempo e (C) da corrente com $t^{-1/2}$ segundo a equação de Cottrell.....	32
Figura 4.1 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 7 h: A) 5.000 mg L ⁻¹ , B) 15.000 mg L ⁻¹ e C) 30.000 mg L ⁻¹	34
Figura 4.2 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 24 h: A) 5.000 mg L ⁻¹ , B) 15.000 mg L ⁻¹ e C) 30.000 mg L ⁻¹	34
Figura 4.3 - Espectro Raman de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 7 h de deposição.....	36
Figura 4.4 - Espectro Raman de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 7 h de deposição.....	37
Figura 4.5 - Exemplos de ajuste do pico de 500 cm ⁻¹ por uma componente Lorentziana e uma Gaussiana, para as amostras de 5.000, 15.000 e 30.000 mg L ⁻¹ para os crescimentos de 7 h.	39
Figura 4.6 - Exemplos de ajuste do pico de 500 cm ⁻¹ por uma componente Lorentziana e uma Gaussiana, para as amostras de 5.000, 15.000 e 30.000 mg L ⁻¹ para os crescimentos de 24 h.	40
Figura 4.7 - Espectro Raios X de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 7 h de deposição.....	42
Figura 4.8 - Espectro Raios X de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 24 h de deposição.....	43

Figura 4.9 - Voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L ⁻¹ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 7 h.	45
Figura 4.10 - Voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L ⁻¹ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 24 h.	46
Figura 4.11 - Voltamogramas cíclicos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl + 1 mmol L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 7h.....	47
Figura 4.12 - Voltamogramas cíclicos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl + 1 mmol L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 24h.....	48
Figura 4.13 - Ensaio cronoamperométricos do tipo <i>potential-step</i> , em função do tempo de deposição dos filmes de 7h.	49
Figura 4.14 - Ensaio cronoamperométricos do tipo <i>potential-step</i> , em função do tempo de deposição dos filmes de 24h.	50
Figura 4.15 - Dependência da I com $t^{-1/2}$ a partir da Equação de Cottrell para o eletrodo de 5.000 mg L ⁻¹ (A)15.000 mg L ⁻¹ (B)e 30.000 mg L ⁻¹ (C) com um tempo de deposição de 7h.	51
Figura 4.16 - Dependência da I com $t^{-1/2}$ a partir da Equação de Cottrell para o eletrodo de 5.000 mg L ⁻¹ (A)15.000 mg L ⁻¹ (B)e 30.000 mg L ⁻¹ (C) com um tempo de deposição de 24h.	52
Figura 5.1 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisas a 25 mA cm ⁻² com os eletrodos (A) 5.000 mg L ⁻¹ (B)15.000 mg L ⁻¹ e (C) 30.000 mg L ⁻¹ , entre 300 e 600 nm, em função do tempo de eletrólise.....	56
Figura 5.2 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisas a 200 mA cm ⁻² com os eletrodos (A) 5.000 mg L ⁻¹ (B)15.000 mg L ⁻¹ e (C) 30.000 mg L ⁻¹ , entre 300 e 600 nm, em função do tempo de eletrólise.....	57
Figura 5.3 - Imagens das soluções do RO16 eletrolisas a 25 mA cm ⁻² com os eletrodos (A) 5.000 mg L ⁻¹ (B)15.000 mg L ⁻¹ e (C) 30.000 mg L ⁻¹ , em função do tempo de eletrólise.	59

Figura 5.4 - Imagens das soluções do RO16 eletrolisas a 200 mA cm^{-2} com os eletrodos (A) 5.000 mg L^{-1} (B) 15.000 mg L^{-1} e (C) 30.000 mg L^{-1} , em função do tempo de eletrólise.	59
Figura 5.5 - Espectros de absorção das soluções do RO16 em diferentes concentrações.	60
Figura 5.6 - Relação entre a absorbância máxima e a concentração de soluções de diferentes concentrações do RO16.	61
Figura 5.7 - Curvas de decaimento da concentração ($\lambda = 388 \text{ nm}$) para as eletrólises com os eletrodos (A) 5.000 mg L^{-1} (B) 15.000 mg L^{-1} e (C) 30.000 mg L^{-1}	62
Figura 5.8 - Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante RO16 a partir da eletrooxidação utilizando os eletrodos de diferentes dopagens.....	64
Figura 5.9 - Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente dos ânodos em estudo.	65
Figura 5.10 - Cromatogramas das amostras do corante RO16 obtidos com uma densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes dopagens (A) 5.000 mg L^{-1} , (B) 15.000 mg L^{-1} e (C) 30.000 mg L^{-1} para: (1) tempo 0 min, (2) tempo 10 min e (3) tempo 90 min.	67
Figura 5.11 - Área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada em cada tratamento com os eletrodos de diferentes dopagens....	68
Figura 5.12 - Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de diferentes dopagens (5.000 , 15.000 e 30.000 mg L^{-1}).	71
Figura 5.13 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisas a 25 mA cm^{-2} com o eletrodo de dopagem intermediária com um tempo de deposição de 24h, em função do tempo de eletrólise.....	74
Figura 5.14 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisas a 200 mA cm^{-2} com o eletrodo de dopagem intermediária com um tempo de deposição de 24h, em função do tempo de eletrólise.....	75
Figura 5.15 – Imagens das soluções do RO16 eletrolisadas: (A) 25 mA cm^{-2} e (B) 200 mA cm^{-2} , para o eletrodo de 24 h de deposição eletrodos e (C) 25 mA cm^{-2} e (D) 200 mA cm^{-2} , para o eletrodo de 7 h de deposição eletrodos, em função do tempo de eletrólise.....	76

Figura 5.16 - Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante RO16 a partir da eletrooxidação utilizando os eletrodos de diferentes dopagens.	77
Figura 5.17 – Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente dos ânodos em estudo.	78
Figura 5.18 – Cromatogramas das amostras do corante RO16 obtidos com uma densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes dopagens (A) 7 h de deposição, (B) 24 h de deposição para: (1) tempo 0 min, (2) tempo 10 min e (3) tempo 90 min.	79
Figura 5.19 – Área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada em cada tratamento com os eletrodos de diferentes tempos de deposição.	80
Figura 5.20 – Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de diferentes tempos de deposição.	82

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1: Potencial redox de alguns agentes	9
Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta neste trabalho.	24
Tabela 4.1- Valores dos cálculos de área em função das diferentes dopagens para os eletrodos crescidos durante 7h e 24 h.....	53
Tabela 5.1: Concentração dos íons nitrato formados nas diferentes densidades de corrente para os ânodos em estudo.....	70
Tabela 5.2: Concentração dos íons nitrato formados nas diferentes densidades de corrente para os eletrodos em função do tempo de deposição.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB-210	- Corante Ácido Preto 2010
AO-7	- C.I Ácido Alaranjado 7
CI	- Carbono Inorgânico
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	- Carbono Orgânico Dissolvido
COT	- Carbono Orgânico Total
CR	- Corante Vermelho Congo
CT	- Carbono Total
CVD	- Deposição química a vapor
DDB	- Diamante dopado com boro
DIMARE	- Grupo de Diamante e Materiais Relacionados
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	- Processos Oxidativos Avançados
RO16	- Corante Reativo Alaranjado 16
VC	- Voltametria Cíclica
VM	- Corante Violeta de Metila

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área
Å	-	Ångström
Ag/AgCl/Cl ⁻	-	Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata
C	-	Concentração
CE	-	Consumo Energético
D _O	-	Coeficiente de difusão da espécie eletroativa
E	-	Potencial
E_{cell}	-	Potencial de Célula
E_f	-	Potencial Final
E_i	-	Potencial Inicial
E_{inv}	-	Potencial de Inversão
F	-	Constante de Faraday
I	-	Corrente Elétrica
K_{app}	-	Velocidade Aparente
n	-	Número de elétrons
sccm	-	Centímetro cúbico por minuto

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Efluentes Têxteis	7
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	8
2.3 Compósito Diamante/Titânio	9
2.4 Eletroquímica do diamante na degradação de corantes.....	12
2.5 Mecanismos da reação de degradação proposto por Comninellis.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 Eletrodos.....	19
3.2 Célula eletroquímica.....	21
3.3 Soluções Eletroquímicas.....	23
3.5 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos eletrodos de Diamante Dopado com Boro	24
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	25
3.5.3 Difratomia de Raios-X	26
3.6 Técnicas utilizadas no desenvolvimento do estudo da degradação do corante Reativo Alaranjado16	27
3.6.1 Espectrometria no UV/Visível.....	27
3.6.2 Carbono Orgânico Total - COT.....	27
3.6.3 Métodos Cromatográficos	28
3.6.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	28
3.6.3.2 Cromatografia de Íons	29
3.7 Técnicas Eletroquímicas.....	29
3.7.1 Voltametria Cíclica (VC)	30
3.7.2 Cronoamperometria.....	30

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DDB.	33
4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB	33
4.2 Caracterização Eletroquímica e Cálculo de Área ativa dos eletrodos de DDB em diferentes níveis de dopagem	44
5. APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE RO16.....	55
5.1. Influência da dopagem dos eletrodos DDB na degradação eletroquímica do corante ro16.....	55
5.2 Estudo da degradação eletroquímica do corante RO16 com o eletrodo de DDB com um tempo de deposição de 24 h.....	73
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado é fruto de um importante trabalho de colaboração entre o grupo do Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza, do Instituto de Química da USP, Campus de São Carlos, e do Grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Esta colaboração foi essencial para o desenvolvimento do trabalho experimental, pois o grupo do Prof. Marcos é reconhecido por desenvolver várias pesquisas na área de Química, principalmente em Eletroquímica e Processos Oxidativos Avançados (POA). O grupo DIMARE é reconhecido pela sua vasta experiência em trabalhos relacionados à deposição e ao estudo de diamante pela técnica de deposição química a vapor (CVD- “Chemical Vapor Deposition”).

Atualmente a poluição ambiental pode ser considerada como um dos grandes problemas mundiais. Os principais fatores que a tornam cada vez mais grave é o mau uso dos recursos ambientais, a falta de consciência ambiental, a falta de informação dos malefícios do uso de substâncias que causam o agravamento do problema, o desmedido crescimento populacional, o aumento da atividade industrial, entre outros [1]. Devido a todos esses fatores é possível ressaltar alterações catastróficas na qualidade do solo, do ar e da água. Nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança no sentido de preservação das espécies e do próprio planeta. Inúmeros estudos científicos estão sendo utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias ambientalmente corretas. Através de alguns programas educativos que levam a um início de conscientização ambiental e algumas mudanças na legislação, uma melhora no conjunto como todo já tem sido proposto [2].

Um dos assuntos de muito interesse é o tratamento de efluentes tóxicos. Isto ocorre devido à grandiosidade de impactos ambientais que são causados quando ocorre uma má administração dos mesmos. Deste modo as empresas no geral, estão buscando alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes para o destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção [3]. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um destaque especial, por gerar grandes volumes de efluentes, os

quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais são sintéticos e resistentes à degradação natural além de possuírem caráter mutagênico e carcinogênico [4]. A preocupação com a qualidade do ambiente atingido por esses efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração e de degradação, o que constitui um dos grandes desafios enfrentados nos dias de hoje. Os despejos gerados por estas indústrias variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, maquinários, processos e técnicas, tudo isso aliado à crescente demanda do consumidor. Esses despejos e resíduos gerados são tóxicos aos seres vivos da região aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características dos cursos d' água [5], podendo comprometer os recursos hídricos em grandes centros urbanos próximos às indústrias têxteis.

Novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação destes compostos orgânicos em efluentes têxteis devido aos danos causados pelos mesmos ao meio ambiente. Os tratamentos convencionais na maioria das vezes não são capazes de degradar esses compostos de forma eficiente e, assim, tem aumentado a busca por tecnologias efetivas para destruí-los. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais.

Em relação aos processos de tratamento de resíduos industriais, existem aqueles tradicionais e ainda muito utilizados, como adsorção em carvão ativado, tratamento biológico, incineração, entre outros. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser considerados parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, custos de construção e operação, espaços requeridos e impactos no meio receptor [6].

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos [7,8]. Este método pode ser uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Diferentes métodos para a geração desses radicais têm sido propostos, tais como, utilização de agentes químicos como peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, ozônio, entre outros, irradiação ultravioleta e oxidação eletroquímica. [9]. O alto grau de contaminação associado ao uso de agentes químicos e irradiação ultravioleta os tornam não atraentes para a utilização destes no tratamento de águas industriais em larga escala. Portanto, os métodos eletroquímicos têm grandes vantagens em relação aos reagentes químicos comumente empregados, pois utilizam como principal agente o fluxo de elétrons, considerados reagentes limpos que podem ser facilmente adicionados ou removidos, além de ser uma técnica versátil, segura, de fácil operação e dependendo do potencial aplicado, não há formação de produtos indesejáveis que formam os resíduos.

Assim, o interesse em estudar eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) para geração de radicais hidroxilas aumentou consideravelmente, graças às vantagens que estes eletrodos apresentam. Dentre elas, alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho ($\sim 2,5\text{V}$) para a maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reprodutível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica. Diante das vantagens apresentadas, filmes de diamante têm sido considerados um dos materiais mais promissores para serem aplicados em eletrossíntese e em eletroanálise no tratamento de efluentes [9-13].

Considerando os aspectos descritos acima, a proposta deste trabalho é investigar a influência da variação da concentração de boro nos eletrodos de diamante CVD para sua aplicação eletroquímica na degradação do corante reativo alaranjado 16 (RO16). Foram também avaliados eletrodos com diferentes tempos de crescimento aplicados na

degradação. Este corante foi escolhido por ser biologicamente refratário, resistente a degradação e muito utilizado na indústria têxtil.

Esta dissertação apresenta no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica realizada ao longo do curso de mestrado sobre os aspectos fundamentais dos processos envolvidos na degradação do RO16 e dos aspectos fundamentais que envolvem o crescimento de diamante dopado com boro sobre substratos de titânio. Além disso, é apresentada uma revisão da aplicação de eletrodos de diamante em POA bem como o mecanismo desse processo proposto na literatura.

O Capítulo 3 se dedica a descrever o processo experimental empregado, tanto no estudo das melhores condições para o crescimento dos filmes DDB, como na degradação eletroquímica do corante RO16. É apresentada também neste capítulo uma breve descrição das técnicas utilizadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes bem como das técnicas espectroscópicas e analíticas que envolveram o estudo das degradações eletroquímicas.

No Capítulo 4 é apresentado o estudo das caracterizações dos filmes de DDB com diferentes níveis de dopagem através de medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de Espectroscopia de Espalhamento Raman e de Difractometria de Raios X. Através dessas técnicas foi possível avaliar a qualidade do filme bem como a influência da variação do tempo de crescimento. Os valores de dopagem foram estimados a partir dos espectros Raman com boa reprodutibilidade. Neste capítulo também é apresentado todo o estudo de caracterização eletroquímica realizado nos eletrodos. São apresentados resultados de janela de potencial, e um estudo do cálculo de área ativa pelo método de Cottrell.

O capítulo 5 apresenta a aplicação dos eletrodos DDB na degradação eletroquímica do corante RO16. São apresentadas as degradações utilizando eletrodos crescidos durante 7 h em três níveis de dopagem e em seis diferentes densidades de corrente. Como a dopagem intermediária de 15.000 ppm apresentou a melhor eficiência, nesta condição também foi estudada a degradação para um filme crescido em 24 h. Todo esse estudo foi acompanhado a partir de técnicas como Espectrometria UV/Visível, medidas de

Carbono Orgânico Total (COT), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Cromatografia de Íons.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste estudo é produção de eletrodos de diamante com diferentes níveis de dopagem para serem aplicados na degradação do corante reativo RO16.

Dentro desse objetivo estudou-se:

- Os melhores parâmetros de crescimento para os filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem.
- Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante sobre substratos de titânio para diferentes níveis de dopagem para avaliar a influência das diferentes concentrações de boro sobre os filmes.
- Estudos da influência do tempo de deposição na morfologia e estrutura dos filmes de diamante dopados com boro.
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos pela técnica de janela de potencial.
- Estudos da área eletroquímica utilizando a metodologia de Cottrell.
- Degradação eletroquímica do corante utilizando uma célula de temperatura controlada.
- Acompanhamento e monitoração dos processos de degradação utilizando técnicas como Espectrometria UV/Visível, medidas de COT, CLAE e Cromatografia de Íons.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Efluentes Têxteis

Os corantes têxteis se caracterizam por apresentarem composição química variada, baixa degradabilidade por processos biológicos, elevada carga orgânica e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente [14,15].

Os problemas ambientais associado aos efluentes têxteis são bem conhecidos. A presença de corante pode ser facilmente detectada, mesmo em concentrações baixas onde são praticamente invisíveis. Quando esses efluentes são lançados nas águas, podem provocar graves problemas, como por exemplo, alteração da coloração natural dos rios, resultando além de graves problemas estéticos, a redução de alguns processos fotossintéticos [16,11]. Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e ao tempo de exposição, como, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias [11]. O grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com caráter mutagênico e carcinogênico [4]. Deste modo, resíduos de corantes podem ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo, sendo que a maioria desses problemas é devido à natureza das moléculas orgânicas que compõem os corantes.

Os corantes utilizados pela indústria têxtil podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc.) ou pelo método de fixação na fibra têxtil (reativos, diretos, azóicos, ácidos, dispersos, etc.) [11]. Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido.

O corante utilizado nos processos eletroquímicos deste trabalho é classificado como reativo. Este tipo de corante é amplamente utilizado na indústria têxtil, devido a sua boa

estabilidade durante a lavagem e por apresentar procedimento simples de tingimento, sendo a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão [17]. Entretanto, esses corantes são altamente solúveis em água e ainda apresentam baixos níveis de fixação nas fibras, sendo em boa parte perdidos no efluente. Neste contexto, suas moléculas são formadas a partir de um sistema de anéis aromáticos ligados por pelo menos um grupo cromóforo (-N=N-), principal responsável pela cor do tingimento [18]. Na Figura 2.1, tem-se a fórmula estrutural do RO16, que foi o corante utilizado nos ensaio de degradação desse trabalho.

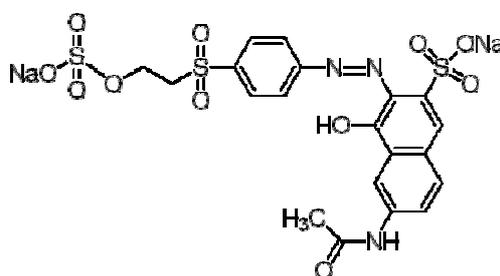


Figura 2.1- Fórmula Estrutural do corante reativo alaranjado 16 (RO16).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se mostrado uma tecnologia eficiente no tratamento de contaminantes, sendo largamente empregados no tratamento de águas de subsolo e de superfície contaminadas, efluentes industriais e água potável. Estes processos são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixa concentração.

Os POA são considerados tecnologias que podem degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. São processos à temperatura ambiente que utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução, que então atacam e destroem os compostos-alvo. A maioria dos POA envolve a geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que é um agente oxidante muito efetivo (Tabela 2.1) [19-21].

Tabela 2.1: Potencial redox de alguns agentes

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36

Fonte: TITUS et al. (2004).

Como se pode observar, o potencial de oxidação para o radical $\bullet\text{OH}$ é superior aos potenciais de oxidação de outros oxidantes comumente utilizados, como cloro e dióxido de cloro. O sucesso da utilização dos processos oxidativos avançados deve-se a sua alta eficiência e versatilidade, uma vez que os compostos podem ser totalmente mineralizados, diminuindo sua reatividade e tornando-os inofensivos do ponto de vista ambiental. Além disso, os POA se destacam pela sua flexibilidade de aplicação a uma grande variedade de problemas relacionados com contaminantes em água.

2.3 Diamante/Titânio

O diamante é um material que possui excelentes propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas. Essa classe de materiais vem sendo intensamente estudada pelo grupo DIMARE desde 1991, pois devido apresentar propriedades específicas possibilita sua exploração e seu uso em diversas aplicações. Como o diamante, o titânio (Ti) tem sido estudado como um material atrativo para diversas aplicações. O titânio é um elemento de transição com excelentes propriedades físico-químicas como, baixa massa específica, dúctil, possui excelente resistência à corrosão, além de ser um material

economicamente viável [22]. Assim, recobrando-se o Ti com materiais como filmes de diamante pode-se melhorar estas propriedades e aumentar suas aplicações nas áreas industrial, aeroespacial, biológica e eletroquímica.

As deposições de diamante sobre os substratos de titânio foram realizadas em um reator de filamento quente, pela técnica da deposição química na fase gasosa (CVD). A mistura dos gases normalmente é composta de hidrogênio, com pequenas porcentagens de hidrocarbonetos, sendo o metano o mais utilizado. Essa mistura gasosa é ativada através de um método de ativação, que no caso foi utilizado o método de filamento quente. Essa ativação consiste no processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, e também na dissociação dos hidrocarbonetos, e este estado de ativação é caracterizado por uma mistura gasosa fora do equilíbrio termodinâmico [23]. A temperatura da região de ativação varia de um método para outro, porém ela é maior que 1700 °C. A temperatura elevada, como essa, o gás ativado é extremamente reativo e contém altas concentrações de radicais. Esta mistura está sempre em fluxo dentro do reator, chegando ao substrato por um conjunto de processos de transporte. Os radicais e espécies estáveis sobre o substrato definem o meio que interage com a superfície de crescimento de diamante e através de processos químicos, como adsorção e dessorção química fazem o acoplamento das reações de superfície e da fase gasosa [23]. Na Figura 2.2 é mostrado um esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir da fase gasosa.

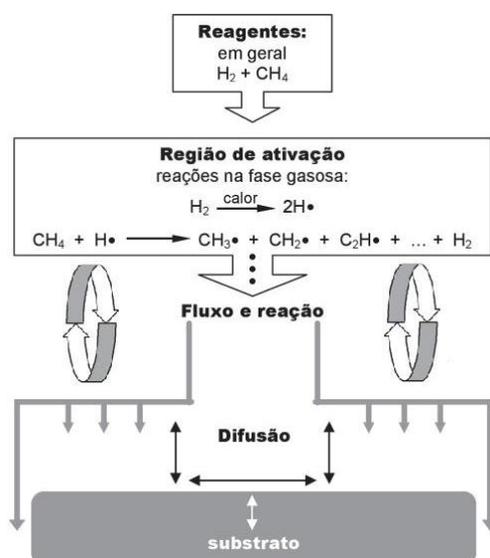


Figura 2.2 – Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.

A aderência dos filmes de diamante sobre substratos de titânio pode ser prejudicada devido a alguns fatores como, por exemplo, a natureza da interface formada entre o filme e o substrato durante o crescimento do filme. Isto ocorre devido o hidrogênio e o carbono serem espécies que podem facilmente se difundir no volume do titânio, devido a este ser um material muito reativo, podendo criar camadas intermediárias composta principalmente pelas fases de hidreto de titânio e carbetto de titânio [24-26]. Outro fator crítico para crescimento nesses substratos é a temperatura. Primeiro porque influência na formação das camadas intermediárias e estes compostos atuam diretamente na modificação da microestrutura da superfície do substrato e do filme depositado. E segundo por que contribui para o surgimento de uma grande tensão térmica residual na interface filme/metal, devido à diferença nos coeficientes de dilatação térmica do diamante e do titânio, o que pode causar a delaminação do filme [27]. A qualidade dos filmes e adesão e ainda suas propriedades estruturais dependem diretamente dos parâmetros de crescimento, portanto a compreensão de tais condições de crescimento ainda é objeto de estudo na literatura [28].

Para aplicação dos filmes diamante/Ti é necessário considerar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos de diamante, em geral, depende do nível de dopagem [29,30]. O diamante em seu estado natural é considerado um semicondutor de banda larga ($E_g = 5,5$ eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como, alta temperatura, voltagem e radiação [31]. Filmes de diamante possuem propriedades eletrônicas que vão desde o isolante em baixas dopagens, para o semicondutor ou até comportamento de um semimetálico, em altos níveis de dopagem [32]. 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 [33], 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 têm sido observados para filmes de diamante, cuja dopagem tem sido realizada durante o processo de crescimento. Portanto, o estudo do nível de dopagem é importante neste trabalho, pois a qualidade e o controle da concentração adequada de portadores de carga podem, simultaneamente, melhorar a qualidade do cristal e reduzir a resistividade dos filmes de diamante [34].

2.4 Eletroquímica do diamante na degradação de corantes

Os estudos sobre eletroquímica do diamante iniciaram-se há mais de quinze anos, com o primeiro artigo publicado nessa área, por Pleskov e colaboradores [35]. Depois disso, pesquisas começaram no Japão, Estados Unidos, França, Suíça e outros países, sendo que nos últimos anos o número de publicações aumentou consideravelmente. Filmes de diamante tem sido objeto de aplicações e pesquisa fundamental em eletroquímica, abrindo um novo campo, conhecido como eletroquímica de eletrodos de diamante. Na

literatura são encontrados vários trabalhos sobre o comportamento de eletrodos de diamante dopado com boro na degradação de efluentes contendo porcentagens de corantes.

Panizza e colaboradores [8] desenvolveram um estudo comparativo realizado entre eletrodos de DDB, óxido ternário Ti-Ru-Sn, eletrodo de platina e eletrodo de dióxido de chumbo para a oxidação do corante vermelho de metila. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que na região de desestabilidade do eletrólito suporte são formados na superfície dos eletrodos materiais poliméricos resultando na desativação dos mesmos. Enquanto no eletrodo de óxido ternário Ti-Ru-Sn e nos de platina não foi possível restaurar a sua atividade inicial de polarização, o dióxido de chumbo e os ânodos de DDB puderam ser reativados por meio de eletrólises na região de potencial de decomposição do eletrólito devido à eletrogeração de radicais hidroxilas. A eletrólise em massa mostrou que a completa remoção de cor e do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) só foram obtidas utilizando os eletrodos de dióxido de chumbo e de DDB, enquanto que os eletrodos de Ti-Ru-Sn óxido ternário e de platina só permitiram uma oxidação parcial do corante vermelho de metila.

Costa e colaboradores [36] reportaram a oxidação eletroquímica do corante ácido Preto 210 (AB-210) utilizando eletrodos de DDB, onde as soluções contendo o corante foram investigadas sob diferentes condições de pH. O melhor desempenho para a oxidação AB-210 ocorreu em uma solução de fosfato alcalino. Isto é devido provavelmente a agentes oxidantes como radicais fosfato e íons peroxodifosfato, que podem ser produzidos eletroquimicamente devido ao bom rendimento do ânodo, DDB, principalmente na solução alcalina. As eletrólises realizadas na solução de fosfato e na presença de íons cloreto resultaram em uma rápida mudança de COD e da cor em condições ácidas e neutras, porém em uma solução de fosfato alcalino, um melhor desempenho em termos de remoção COT foi obtido na ausência de cloreto. Além disso, compostos organoclorados foram detectados em todas as eletrólises realizadas na presença de cloreto. A eletrooxidação do AB-210 com DDB utilizando fosfato como eletrólito suporte mostrou-se interessante, pois as espécies oxidantes geradas a partir de

íons fosfato foram capazes de degradar completamente o corante, sem produzir compostos organoclorados, altamente tóxicos.

Carvalho e colaboradores [37], investigaram a degradação do corante têxtil, o C.I ácido alaranjado 7 (AO-7) utilizando eletrodos de DDB. As eletrólises neste trabalho foram realizadas utilizando 2 eletrólitos suportes NaCl e Na₂SO₄. Os testes de oxidação foram realizados nestes eletrólitos suportes e em diferentes densidades de corrente. As amostras foram coletadas em intervalos pré-selecionados e foram realizadas medidas de absorvância, DQO, COT e testes de CLAE. Os resultados mostraram uma eliminação quase total dos poluentes e uma remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) superior a 70%.

Elahmadi e seus colaboradores [38] degradaram resíduos sintéticos aquosos contendo corante Vermelho Congo (CR) por dois processos de oxidação avançada: oxidação eletroquímica utilizando ânodos de DDB e ozonização em condições alcalinas. Para as mesmas concentrações, eletrólises galvanostáticas levaram a total remoção do COD e do COT, sendo que no processo de ozonização foi possível uma remoção de 85% e 81%, respectivamente. Análises qualitativas UV-vis mostraram comportamentos diferentes das moléculas de CR para ozonização e a oxidação eletroquímica. Foi observada durante a ozonização uma descoloração rápida, enquanto a persistência da cor até o final das eletrólises galvanostáticas foi visto durante o processo com DDB, evidenciando diferentes mecanismos envolvidos nos dois processos de oxidação: a destruição simultânea de grupos azóicos é sugerida durante o processo de ozonização, mas a destruição consecutiva desses grupos é proposta durante a degradação com os eletrodos DDB. No entanto, o estudo energético mostrou que o DDB é mais eficiente e mais econômico do que ozonização, e também em termos de mudança de COT. Estes resultados foram explicados pelo fato de que durante o uso com o eletrodo de DDB, outros oxidantes fortes são eletrogerados a partir da oxidação do eletrólito, tais como persulfatos e também a direta oxidação do CR e seus derivados que complementam a oxidação mediada por radicais hidroxilas realizando a total mineralização dos produtos orgânicos.

Andrade e seus colaboradores [39] compararam o desempenho de eletrodos de Ti-Pt / β PbO₂ e de DDB na eletrooxidação de efluentes contendo 85 mg L⁻¹ do corante Reativo Alaranjado 16, utilizando um reator tipo filtro-prensa. As eletrólises foram realizadas num fluxo de 7 L min⁻¹, em diferentes densidades de correntes (10-70 mA cm⁻²), e na ausência e presença de íons cloreto (NaCl). Na ausência de NaCl independentemente do eletrodo usado, obteve a descoloração total da água tratada. O desempenho do eletrodo de DDB foi melhor em relação ao eletrodo Ti-Pt / β PbO₂, a descoloração total foi obtida através da aplicação de apenas 1.0 Ah L⁻¹ contra uma de 2.0 Ah L⁻¹, para o eletrodo de Ti-Pt / β PbO₂. Na presença de NaCl, com a eletrogeração de cloro ativo, o tempo total necessário para remoção de cor foi significativamente diminuída. Por outro lado, a mineralização total do corante na presença de NaCl foi obtida apenas quando se utilizou o eletrodo DDB (para 1.0 Ah L⁻¹), para o eletrodo Ti-Pt / β PbO₂, a mineralização máxima atingida foi de 85% (para 2.0 Ah L⁻¹). Para a descoloração total do efluente contendo corante, o consumo de energia por unidade de massa de oxidação do corante foi apenas 4,4 kWh kg⁻¹ para 1,9 kWh kg⁻¹, usando os eletrodos Ti-Pt / β PbO₂ e os DDB, respectivamente. Os resultados obtidos por esses pesquisadores mostraram que o eletrodo DDB provou ser um melhor ânodo para degradação eletrooxidativa do corante, tanto na presença ou ausência de íons cloreto.

Hamza e seus colaboradores [40] realizaram um estudo comparativo utilizando ânodos de DDB e de Platina (Pt) na degradação eletroquímica do corante Violeta de Metila (VM) em soluções aquosas ácidas e neutras em uma célula eletroquímica sob condições galvanostáticas. Os corantes são completamente descolorizados e mineralizados usando o DDB, mas ambos os processos se tornam muito mais lento quando se utiliza a Pt. A taxa de descoloração segue uma cinética de pseudo-primeira ordem e aumenta com o aumento da densidade de corrente. O efeito do pH, densidade de corrente, a concentração na taxa de degradação, a mineralização dos compostos orgânicos e o consumo de energia utilizando o eletrodo DDB também foram examinadas. Os ácidos carboxílicos gerados como o maléico, fumárico, fórmico, oxálico e oxâmico foram detectados e quantificados via CLAE. Estes compostos persistiram na solução eletrolítica com o uso dos eletrodos DDB quase até ao final do processo de

mineralização. O nitrogênio do VM é principalmente perdido em íon nitrato, que é mais rapidamente liberado no estágio final da degradação.

Recentemente, Panizza e colaboradores [7], realizaram um estudo através de um processo combinado de duas etapas que consiste na coagulação eletroquímica com ânodos de ferro e a oxidação eletroquímica com ânodos de DDB para análises de uma amostra real de efluente. Os efeitos dos parâmetros operacionais, tais como densidade de corrente, tempo de eletrólise e pH na, remoção de demanda química de oxigênio DQO e consumos de energia durante a eletrocoagulação foram exploradas. Os resultados experimentais revelaram que em pH 6,4, tempo de eletrólise de 6 min e densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} , o método de eletrocoagulação foi capaz de remover 75% de COD com baixo consumo de energia, cerca de $0,14 \text{ kWh m}^{-3}$. A completa remoção do COD do efluente foi realizada utilizando o processo combinado onde o composto orgânico residual proveniente da eletrocoagulação foi degradado por oxidação eletroquímica aplicando uma corrente de 10 mA cm^{-2} . O consumo de energia e o tempo de eletrólise para a mineralização completa das amostras reais do efluente foram 12 kWh m^{-3} e 100 min, respectivamente.

Através dos trabalhos descritos acima, pode-se observar que nos últimos anos este método eletroquímico tem recebido um grande desenvolvimento para a sua utilização no tratamento de águas residuais. Portanto, essa técnica oferece abordagens promissoras para a prevenção de problemas de poluição de efluentes industriais.

2.5 Mecanismos da reação de degradação proposto por Comninellis

Comninellis [41,42] explicou o comportamento de diferentes eletrodos na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, considerando dois casos extremos: os “chamados” eletrodos ativos e os não-ativos.

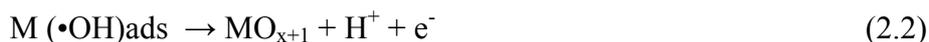
Exemplos típicos dos chamados eletrodos ativos são: IrO_2 , Pt , RuO_2 e para os chamados não ativos são exemplos eletrodos de PbO_2 , SnO_2 e DDB. A proposta deste modelo

assume que a reação inicial em ambos os tipos de ânodos (genericamente designados por M) começa com a descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas (Equação 2.1):



Tanto a reatividade eletroquímica e química do heterogêneo $M(\bullet OH)$ são dependentes da natureza do material do eletrodo. Para os eletrodos ativos a superfície do ânodo interage fortemente com os radicais OH. Após a descarga de água, os radicais hidroxilas gerados participam da oxidação uma vez que são adsorvidas fortemente na superfície do ânodo e formam óxidos superiores (MO_{x+1}). Esses óxidos atuam na degradação dos compostos orgânicos, de forma seletiva, entretanto, são menos eficientes do que os radicais OH.

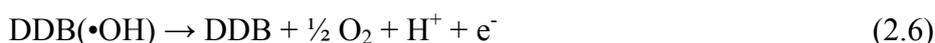
Os óxidos superiores podem ser decompostos a oxigênio molecular (Equação 2.4), por meio das seguintes reações:



Essa oxidação é parcial e seletiva. A espécie MO_{x+1} é continuamente regenerada e estes eletrodos apresentam baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento do oxigênio (Equação 2.4).

Já um eletrodo classificado como não-ativo não participa da reação anódica direta envolvendo os compostos orgânicos e não fornece qualquer sítio ativo para a sua adsorção em meio aquoso. Ele apenas age como um substrato inerte e como um coletor para a remoção de elétrons.

O mecanismo para os eletrodos de diamante inicia-se com descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas (Equação 2.5) que são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio (Equação 2.6).



A natureza exata das interações entre os radicais hidroxila gerados eletroliticamente (Equação 2.5) e a superfície do eletrodo não são conhecidos, porém considera-se que esses radicais hidroxila são fisicamente adsorvidos na superfície do BDD.

A oxidação de compostos orgânicos é mediado pelos radicais hidroxila (Equação 2.7), que pode resultar em produtos de reação totalmente oxidados, como por exemplo o CO_2 .



Nesta reação esquemática, R é a fração do composto orgânico, que precisa de um átomo de oxigênio para ser transformado em elementos oxidados. Existe uma competição entre a reação de oxidação dos compostos orgânicos (Equação 2.7) com a reação de descarga anódica destes radicais para evolução de oxigênio (Equação 2.6), que estão diretamente relacionadas com a interação dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. De maneira geral, quanto mais fraca a interação entre radicais hidroxilas e a superfície do eletrodo, menor é a atividade eletroquímica para a evolução de oxigênio e maior é a reatividade química para oxidação de compostos orgânicos. Desta forma, o eletrodo de diamante é considerado um ânodo de alto poder de oxidação, pois possui fraca interação entre DDB-radicaís hidroxilas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Eletrodos

Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Ti nas dimensões 2,5 x 2,5 cm. Para melhorar a densidade de nucleação, foi realizado, um pré-tratamento da superfície do Ti, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal foi aumentar a rugosidade do eletrodo. A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação, aumento da taxa de nucleação e a melhora da ancoragem mecânica. Na seqüência, a superfície 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.

Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica de CVD em reator de filamento quente, ilustrado na Figura 3.1. Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa padrão constituída por 99% de H₂ e 1% de CH₄ em um fluxo total dos gases de 200 sccm (centímetro cúbico por minuto- "*standard centimeter cubic minute*"). A temperatura e pressão no reator foram mantidas em 650 °C e 40 Torr, respectivamente. A distância entre o filamento e o substrato foi de 5 mm, e o tempo de deposição foi de 7 e 24 h.

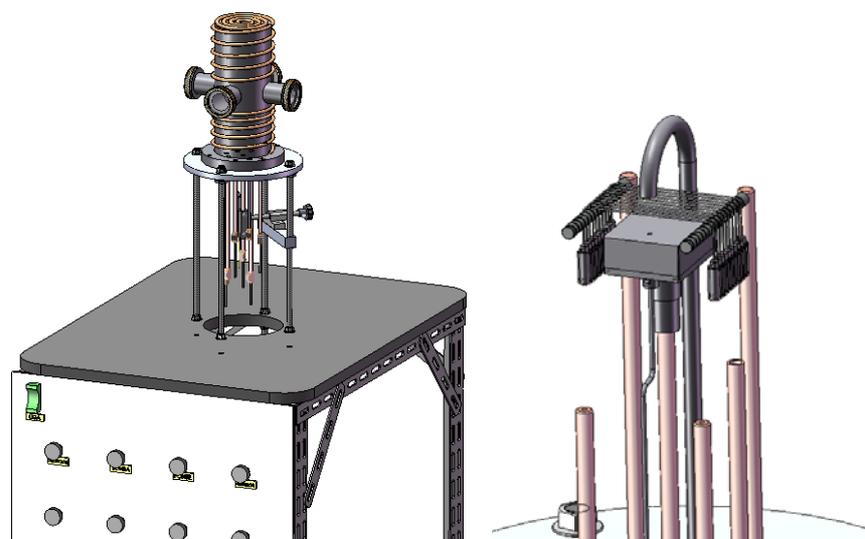


Figura 3.1 - Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante.

Para a dopagem dos filmes de DDB, faz-se passar hidrogênio de uma linha adicional através de um borbulhador contendo óxido bórico (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a pressão do hidrogênio, o fluxo de hidrogênio e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois ela está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 40 sccm, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 750 Torr e a temperatura em 30 °C.

Como foi dito acima a dopagem com boro foi realizada através da adição de B_2O_3 ao CH_3OH dentro do borbulhador. 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. Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante. Foram preparadas diversas soluções de diferentes concentrações de B_2O_3 dissolvido em metanol que variaram de 5.000, 15.000 e 30.000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. As massas de

B₂O₃ utilizadas na preparação destas soluções variaram em 0,429, 1,287 e 2,575 g para um volume fixo de 100 mL de metanol.

É importante ressaltar que para todos os experimentos os parâmetros foram mantidos, inclusive a mistura gasosa padrão. Apenas a concentração de B₂O₃ no metanol foi variada. Neste trabalho foram utilizados eletrodos altamente dopados com características de semicondutor a semimetálico com densidade de portadores da ordem de 10²⁰ a 10²¹ átomos de boro/cm³, avaliados através do espectro de espalhamento Raman, conforme será descrito no Capítulo 4.

3.2 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica com formato cilíndrico de polipropileno com diâmetro interno de 10 cm e altura interna de 7 cm, que foi adaptada de uma célula eletroquímica utilizada para o estudo de eletrodos de difusão gasosa [43], de capacidade volumétrica de 400 mL. A Figura 3.2 apresenta a forma esquemática, da célula eletroquímica utilizada nos tratamentos eletroquímicos.

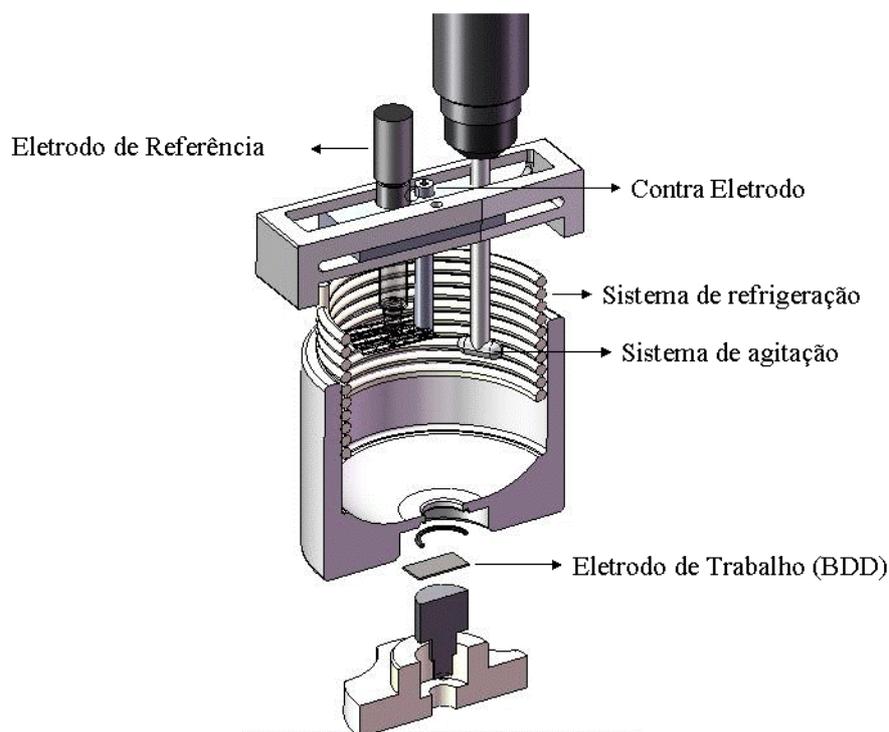


Figura 3.2 - Célula eletroquímica

A célula possui um sistema de refrigeração Marconi MA-184, sendo possível controlar a temperatura durante as degradações. O eletrodo DDB foi utilizado como o eletrodo de trabalho, com $4,15 \text{ cm}^2$ de área geométrica e foi posicionado na base da célula. Como contra eletrodo foi utilizado uma rede de platina e um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (Metrohm) como eletrodo de referência. Um sistema de agitação Fisatom Modelo 710 da solução também foi utilizado garantindo homogeneidade da mesma durante todo o tempo das eletrólises. De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, no eletrodo de trabalho é onde ocorrem os processos em estudo, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência que é em relação a ele que se aplica o potencial do eletrodo de trabalho.

3.3 Soluções Eletroquímicas

Na Tabela 3.1 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho, com as suas respectivas procedências e purezas.

A solução da dopagem dos filmes foi preparada nas concentrações de 5.000, 15.000 e 30.000 ppm. O estudo de janela de potencial foi realizado utilizando um eletrólito suporte de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl e o estudo com relação à reversibilidade do sistema e medidas de cálculo de área ativa do eletrodo foram realizadas em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl + 1 mmol L^{-1} $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. A degradação do corante foi realizada utilizando uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ K_2SO_4 + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 + 100 mg L^{-1} do RO16. Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada.

Para a realização das análises de CLAE foi utilizada como fase estacionária uma coluna de fase reversa (coluna C_{18} Varian Pursuit 5 250 x 4.6 mm) e como fase móvel utilizou-se acetato de amônio/metanol com uma proporção 70:30, com fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ no comprimento de onda de 249 nm a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Para detecção e quantificação dos íons inorgânicos formados durante as eletrólises através do método de CI utilizou-se uma coluna A Supp 5 e fase móvel uma solução de $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato de sódio e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio com fluxo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ e detector de condutividade.

Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes	Procedência	Pureza
Óxido de Boro (B_2O_3)	FLUKA	97,0%
Álcool Metílico (CH_3OH)	F. Maia	99,8%
Cloreto de Potássio (KCl)	SYNTH	99,0-100,5%
Ferricianeto de Potássio $K_3Fe(CN)_6$.	SYNTH	99,0%
Sulfato de Potássio (K_2SO_4)	ECIBRA	99%
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	MERCK, ECIBRA	95-98%
Corante Reativo Alaranjado 16 (RO16)	ALDRICH	50%
Acetato de Amônio (CH_3COONH_4)	SYNTH	97%
Metanol grau HPLC (CH_3OH)	M. TEDIA	99,9%
Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)	J.T Baker	99,9%
Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$)	J.T Baker	99,9%

3.5 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos eletrodos de Diamante Dopado com Boro

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difractometria de Raios-x. Essas técnicas foram importantes para o estudo do crescimento dos filmes DDB, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade e estrutura dos mesmos. Abaixo segue uma breve descrição dessas técnicas utilizadas.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. A principal função do MEV é produzir uma imagem tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e da interface [44]. A forma e o tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio ótico.

3.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A qualidade do filme e o estudo dos diferentes níveis de dopagem foram observados através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman (Raman Scattering Spectroscopy), registrados por um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, como para o diamante-CVD, com a possibilidade de identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas. Essa técnica de caracterização é muito usada para a identificação do diamante, do grafite e de outras fases presentes na amostra [45]. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz

espalhada difere daquela que incidiu sobre a amostra. Essa técnica será muito importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino e também os diferentes níveis de dopagem alcançados.

3.5.3 Difratomia de Raios-X

Através da Difração de Raios X, foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e a qualidade cristalina do diamante dopado com boro, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica identificam-se as fases de um material policristalino e determinam-se as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração [46]. Os Raios X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos. A incidência de Raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, onde a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo o qual, quando Raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos dentro do cristal. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos Raios X e da distância d entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem à equação 3.1 [47].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Para a realização dessas medidas utilizou-se um difratômetro de Raios X de alta resolução Philips X' Pert MRD, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

3.6 Técnicas utilizadas no desenvolvimento do estudo da degradação do corante Reativo Alaranjado16

A eficiência do processo oxidativo na degradação do corante RO16 foi avaliada utilizando-se as técnicas de Espectrometria no UV/Visível, COT e através de Métodos Cromatográficos. Abaixo segue uma breve descrição dessas técnicas utilizadas.

3.6.1 Espectrometria no UV/Visível

A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível envolve a espectroscopia de fótons. Essa técnica utiliza luz na faixa do visível e do ultravioleta. Nessa faixa de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho e a luz UV/Visível de um comprimento de onda conhecido atravessa a amostra. O espectrofotômetro mede a parte da luz que foi absorvida pela amostra. A absorbância é determinada para um comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda [48]. Esta técnica foi utilizada na determinação dos espectros de absorção do corante sendo que através da mesma foi possível obter informações do decaimento da concentração do corante em função do tempo de cada tratamento, permitindo uma análise cinética de cada processo. Para a realização dessas medidas utilizou-se um espectrofotômetro da Varian Cary 50 Scan na faixa de 300 a 600 nm utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm, instalado no Instituto de Química da USP de São Carlos.

3.6.2 Carbono Orgânico Total - COT

Para a determinação do Carbono Orgânico Total, utilizou-se um analisador da Shimadzu (TOC-VCPN), localizado no Instituto de Química da USP de São Carlos. Essa análise é realizada da seguinte maneira: a amostra é injetada em uma câmara de reação a 680 °C, carregada com catalisador de oxidação. A amostra é vaporizada e o carbono (orgânico e

inorgânico) é oxidado a CO₂. Este CO₂ é transportado no fluxo de ar, e é medido em um analisador não dispersivo de infravermelho. Uma vez que o procedimento descrito acima determina carbono total (CT), deve-se também medir o carbono inorgânico (CI), e a partir da diferença do CT e do CI obtemos o COT. O CI é medido injetando a amostra em uma câmara de reação diferente, que contém ácido fosfórico. Em condições ácidas todo o CI é convertido em CO₂, onde é medido pelo analisador de infravermelho. Nestas condições, o carbono orgânico não é oxidado, de modo que apenas determina o CI [49]. A diminuição dos valores de COT é um indicativo da mineralização dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de tratamento.

3.6.3 Métodos Cromatográficos

A cromatografia envolve uma série de processos de separação de misturas, ou seja, é a transferência de uma substância de uma fase a outra [50]. A cromatografia acontece pela passagem de uma mistura através de duas fases: uma estacionária (fixa) e outra móvel [51]. A grande variabilidade de combinações entre a fase móvel e estacionária faz com que a cromatografia tenha uma série de técnicas diferenciadas. A interação dos componentes da mistura com estas duas fases é influenciada por diferentes forças intermoleculares, incluindo iônica, bipolar, apolar, e específicos efeitos de afinidade e solubilidade [48].

3.6.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) se distingue dos outros métodos cromatográficos por usar a fase móvel à alta pressão. A CLAE é um tipo de cromatografia que emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob altas pressões. O uso de pressões elevadas permite uma redução no diâmetro das partículas da fase estacionária, e esta

redução promove uma separação mais eficiente dos componentes da amostra. Essa técnica tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras com alta resolução, eficiência e sensibilidade [51]. Neste trabalho utilizou-se essa técnica para monitorar a redução na concentração do corante durante as degradações eletroquímicas e verificar a presença de intermediários da degradação durante os processos. Para a realização destas análises utilizou-se um cromatógrafo da Shimadzu modelo 20 A, com detector UV/Visível SPD-20A, e uma coluna 250 x 4,6 mm (C18), localizado no Instituto de Química da USP de São Carlos.

3.6.3.2 Cromatografia de Íons

A opção pela utilização da Cromatografia de Íons foi baseada no fato desta técnica ser a mais recomendada para a análise de íons, tanto cátions quanto ânions, em solução aquosa. O corante a ser estudado apresenta diferentes heteroátomos que são convertidos em diferentes íons quando a molécula principal sofre um processo oxidativo. Essas informações, sobre quais íons são formados durante cada um dos tratamentos é muito importante para o estudo dos intermediários formados. Para a realização destas análises utilizou-se um cromatógrafo de íons modelo Pro 850 Metrohm, com detector de condutividade e uma coluna A Supp 5, localizado no Instituto de Química da USP de São Carlos.

3.7 Técnicas Eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador para aquisição de dados usando-se o software GPES. Foram utilizadas técnicas de Voltametria Cíclica (VC), onde se estudou a janela de potencial e a reversibilidade de cada eletrodo e o método de Cronoamperometria para o estudo do cálculo de área ativa

do eletrodo e os processos de degradação do corante RO16. Abaixo segue uma breve descrição dessas técnicas utilizadas.

3.7.1 Voltametria Cíclica (VC)

A técnica eletroquímica de voltametria foi utilizada nos experimentos eletroquímicos com o objetivo de caracterizar os eletrodos de diamante com diferentes níveis de dopagem. A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas 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 [52].

Este método eletroquímico consiste em aplicar uma varredura cíclica de potencial ao eletrodo de trabalho que, por sua vez, gera um fluxo de corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. A técnica pode ser descrita basicamente pelo potencial inicial (E_i), pelo potencial de inversão (E_{inv}), pelo potencial final (E_f) e pela velocidade de varredura (v); resultando em um perfil de corrente como função do potencial, denominado de voltamograma cíclico [53].

3.7.2 Cronoamperometria

O estudo do cálculo da área ativa do eletrodo e os processos de degradação do corante RO16 foram realizados pelo método de cronoamperometria. Este método, como o próprio nome sugere, determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo utilizando-se potencial constante.

Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell (Equação 3.2) [53]:

$$I_t = \frac{nFACD_0^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Bt^{-1/2} \quad (3.2)$$

onde: I_t é a corrente a um tempo t , n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, C é a concentração das espécies oxidadas e D_0 é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas, como no caso do ferricianeto de potássio esse valor é de $7,26 \times 10^{-6}$ [54].

Na cronoamperometria do tipo *potential-step* são aplicados dois potenciais. O primeiro potencial (E_1) é aplicado em uma região onde não ocorre reação com as espécies eletroativas e tem como função carregar a dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho. Já o segundo potencial (E_2) é o potencial onde ocorre a redução das espécies Fe^{3+} (Figura 3.2 (A)). A Figura 3.2 (B) apresenta o comportamento da corrente com o tempo na região de aplicação de cada potencial. Observa-se também a partir da equação de Cottrell (Equação 3.2) uma correlação linear entre I e $t^{-1/2}$, representada na Figura 3.3 (C) pelo coeficiente angular da reta (b) que é diretamente proporcional à concentração das espécies oxidadas, uma vez que os demais termos presentes na equação de Cottrell são constantes [53].

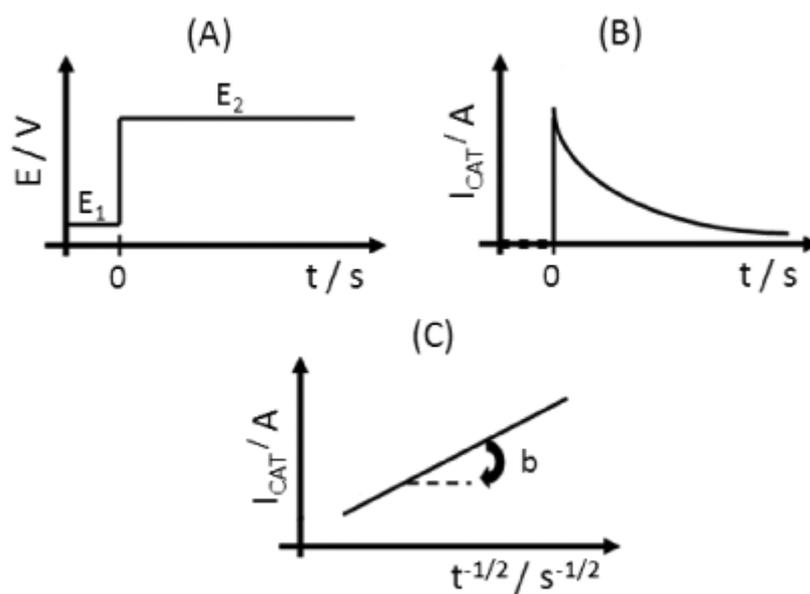


Figura 3.3 - (A) Aplicação do potencial-step em um ensaio cronoamperométrico; (B) comportamento da corrente com o tempo e (C) da corrente com $t^{-1/2}$ segundo a equação de Cottrell.

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DDB.

4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB

Os eletrodos de diamante dopados com boro, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram produzidos no grupo DIMARE/ LAS/ INPE . Estes eletrodos foram produzidos em seis lotes de amostras. Os três primeiros lotes foram produzidos com diferentes níveis de concentração do dopante (5.000, 15.000 e 30.000 ppm) por um tempo de 7 h de deposição. Outros três lotes foram crescidos, também com esses três níveis de dopagem descritos acima, mas para um tempo de deposição de 24 h. As demais condições de crescimento que já foram descritas na parte experimental, foram mantidas idênticas para ambos os lotes.

As imagens MEV dos eletrodos DDB mostraram que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras. Esse fato é muito importante, pois o crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre o coeficiente de expansão térmica destes dois materiais (Ti e diamante) e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias como o hidreto e carbetos de titânio. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante [55]. Desta maneira o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é, em si, um desafio, o qual se torna maior ainda em se tratando do crescimento de diamante em grandes áreas. Neste caso, os parâmetros experimentais 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. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações ou rachaduras, além de altamente aderentes. O aspecto morfológico dominante dos filmes DDB é que estes são formados por grãos microcristalinos aleatoriamente orientados. Particularmente, devido às diferenças nas velocidades de crescimento dos diferentes planos cristalinos, são

esperados filmes com orientações (111) e (100) conforme podemos observar na Figura 4.1 e na Figura 4.2, que corresponde ao crescimento de 7 e 24 h, respectivamente, para as diferentes concentrações do dopante.

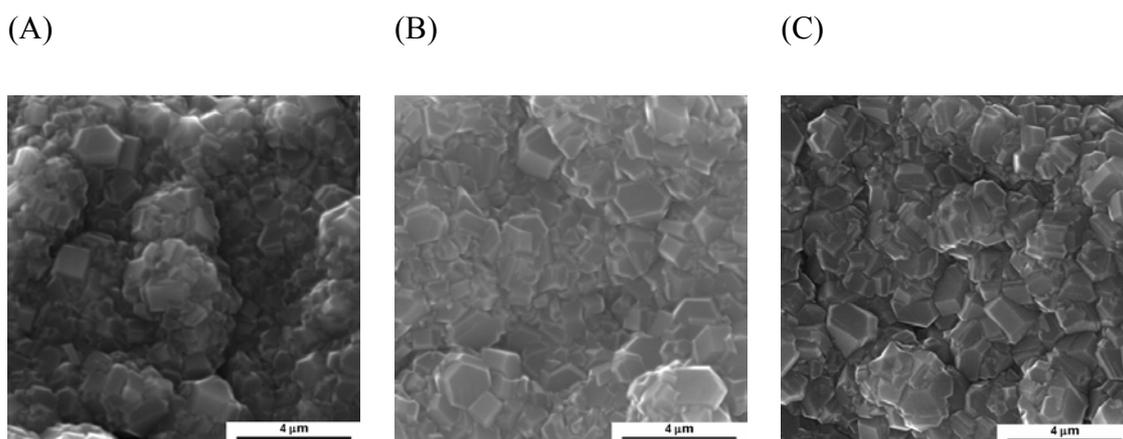


Figura 4.1 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 7 h: A) 5.000 ppm, B) 15.000 ppm e C) 30.000 ppm.

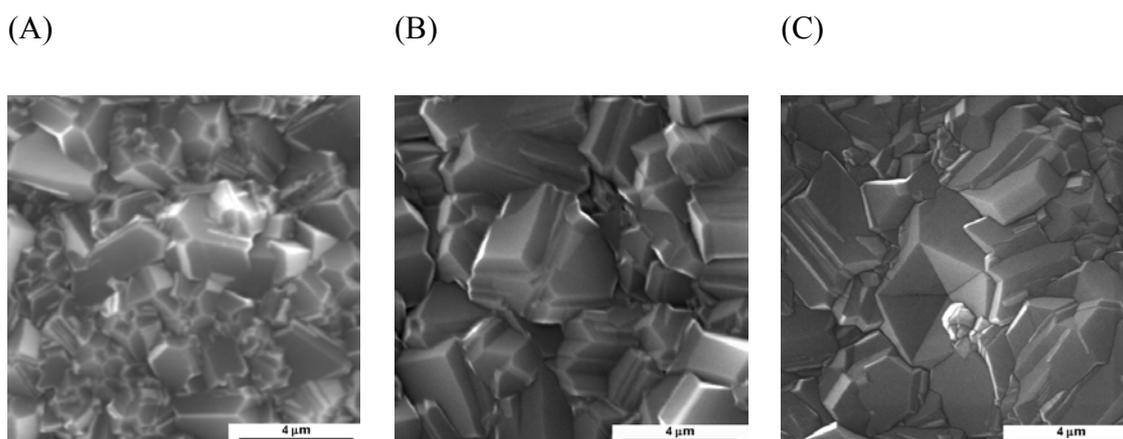


Figura 4.2 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 24 h: A) 5.000 ppm, B) 15.000 ppm e C) 30.000 ppm.

É possível observar através das imagens MEV que o crescimento de maior tempo, ou seja, de 24 h, apresenta tamanho de grãos maiores e mais definidos em relação aos de menor tempo de deposição. Esse aumento no tamanho de grão pode ser justificado pelo fato da diminuição da velocidade de nucleação com o tempo de deposição, e também pode ser justificado por um conjunto de processos que podem ocorrer durante as deposições, como o desaparecimento de alguns cristais através de erosão ou decomposição, contribuindo para que outros cristais cresçam de uma forma mais definida [56].

O processo de crescimento de diamante microcristalino obedece ao tipo de crescimento colunar, isto é, nas primeiras camadas do filme os grãos vão crescendo até o processo de coalescência dos núcleos, que apresentam cristalinidade aleatória devido ao caráter policristalino e não orientado do filme [57]. Trabalho anterior de crescimento de diamante CVD sobre silício mostrou que para uma espessura de filme de até 3.0 μm o estado estacionário é estabelecido, com a diminuição da competitividade de orientação cristalina e também das tensões intrínsecas geradas pela acomodação destes na superfície. Neste estágio, os grãos iniciam um crescimento como colunas onde o aumento de tamanho dos mesmos é dominante sobre os outros processos, diminuindo também a tensão intrínseca [58]. Os filmes de diamante/Ti nestes níveis de dopagem estudadas apresentam uma taxa de crescimento da ordem de 1.0 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ e, portanto, com 7 h de crescimento já apresenta característica colunar, sendo está completamente dominante para um filme de 24 h.

Os espectros de espalhamento Raman, para filmes DDB, mostraram a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1} . Foi observado também o surgimento de uma banda em 1200 cm^{-1} que no caso de filmes de diamante dopado com boro, é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro [59,60]. Essa banda aumenta significativamente com o aumento da dopagem associada a uma drástica redução do pico do diamante atribuído a relaxação da regra de seleção $k=0$ do espalhamento Raman devido à presença de uma concentração muito alta de B na rede do diamante [60]. A banda em torno de 1500 cm^{-1} pode ser atribuída à banda-G (bandas gráficas). Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em

torno de 500 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante [61]. Observando-se a região de segunda ordem do espectro o maior pico está próximo de 2500 cm^{-1} , que corresponde ao dobro do número de onda em 1200 cm^{-1} , sendo que este pico em 2500 cm^{-1} é denominado como de segunda ordem dessa vibração. Pode-se observar essas características discutidas acima na Figura 4.3 e na Figura 4.4, que corresponde ao crescimento de 7 e 24 h, respectivamente, para as diferentes concentrações do dopante.

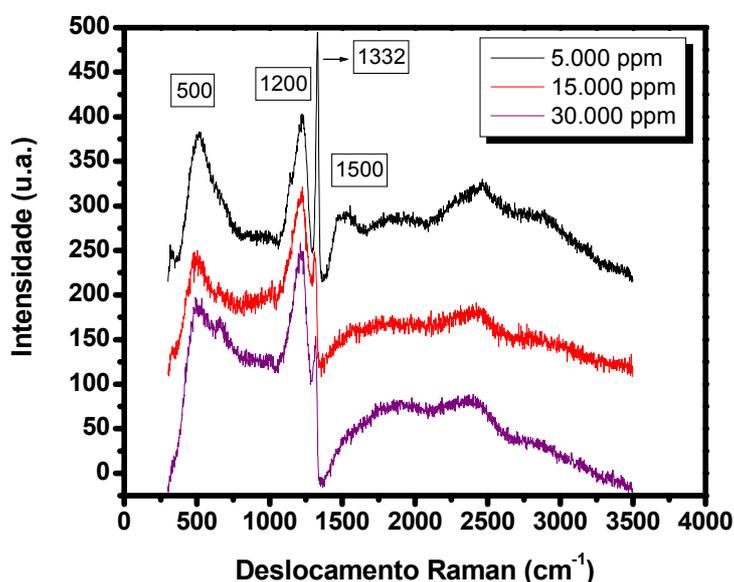


Figura 4.3 - Espectro Raman de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 7 h de deposição.

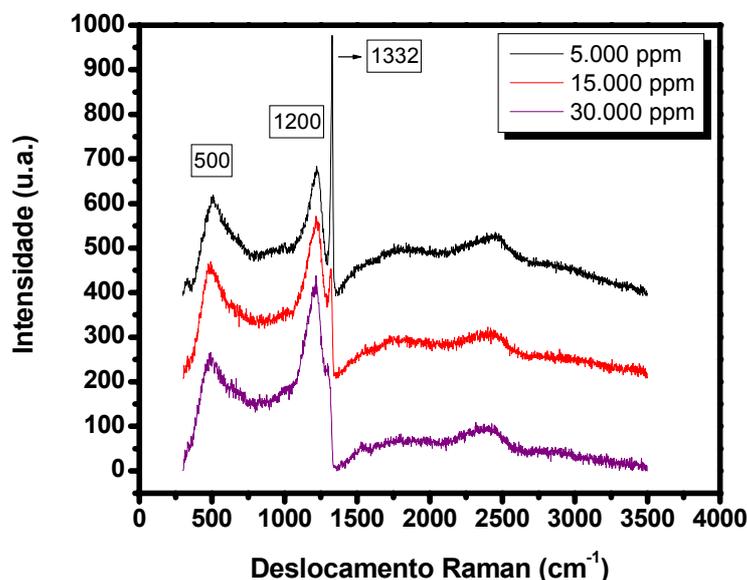


Figura 4.4 - Espectro Raman de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 24 h de deposição.

É possível observar comparando os resultados em função do tempo de deposição, algumas diferenças entre os resultados. Nos crescimentos de 24 h pode-se notar uma melhor qualidade dos filmes, sendo que esta observação pode ser justificada pela completa ausência de picos acentuados em torno de 1500 cm^{-1} , relacionados com as ligações gráficas, evidenciando uma melhor qualidade dos mesmos [57]. Como a fase sp^2 está presente no contorno de grãos, este comportamento pode ser atribuído ao fato que em maiores tempos de crescimento os grãos estão maiores e melhor definidos. Assim, para uma mesma área de exposição ao laser do Raman, com um diâmetro em torno de $10\text{ }\mu\text{m}$, a densidade de contorno de grão é menor. Conseqüentemente observa-se filmes mais espessos com melhor qualidade, induzidos pelo processo característico do diamante de crescimento colunar.

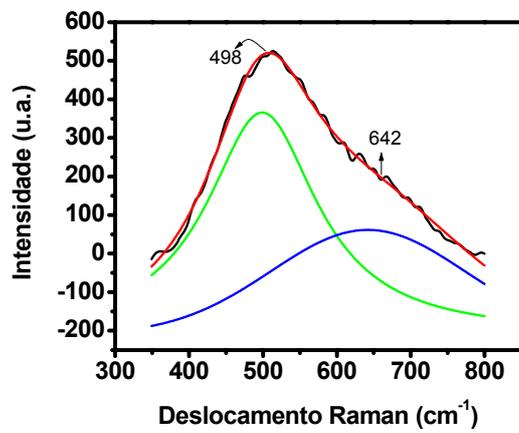
Para um alto nível de dopagem de boro torna-se difícil discernir a posição do centro da zona “phonon”, com picos de 500 e 1200 cm^{-1} que domina o espectro. Para essas

condições, o pico de 500 cm^{-1} pode ser ajustado, com uma combinação de formas de linha Gaussiana e Lorentziana, onde existe uma relação entre o número de onda, ω , da componente Lorentziana e com a concentração de boro nos filmes. Esta relação obedece à expressão abaixo (equação 4.1) [61, 62]:

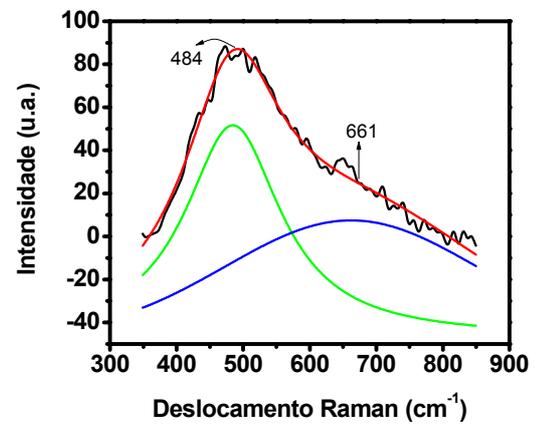
$$[B]/\text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048\omega) \quad (4.1)$$

A partir da equação acima foram realizados os ajustes da banda em 500 cm^{-1} , utilizando as componentes Gaussianas e Lorentzianas, para os espectros Raman das Figuras 4.3 e 4.4. Estes ajustes são apresentados na Figuras 4.5 e 4.6, onde os valores ω correspondentes aos picos da componente Lorentziana em 489, 484, 476, 497, 483 e 470 cm^{-1} foram aplicados na equação (4.1) para se obter os valores das respectivas concentrações de portadores de carga (boro) destes filmes.

(A)



(B)



(C)

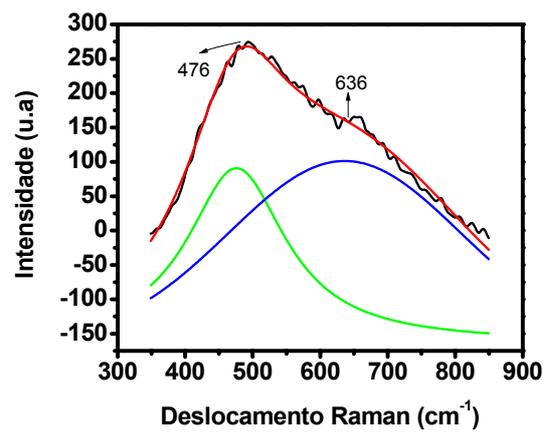
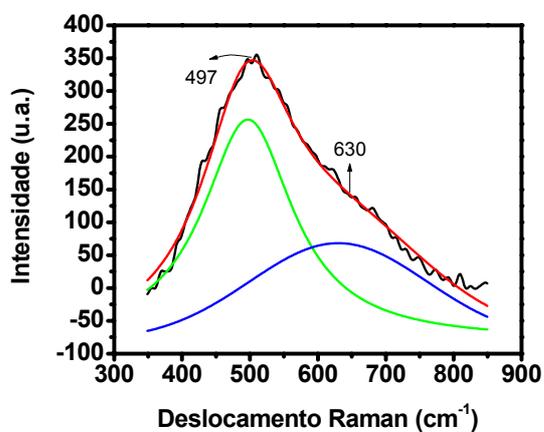
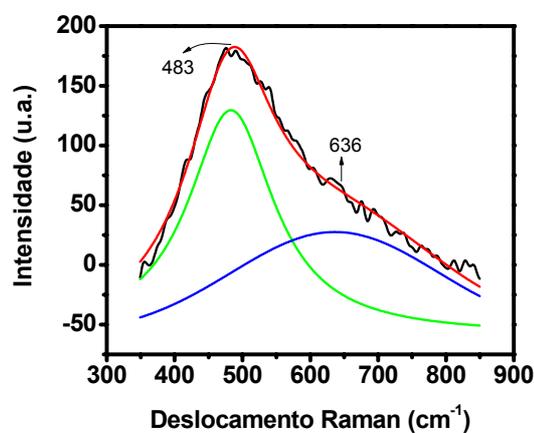


Figura 4.5 - Exemplos de ajuste do pico de 500 cm⁻¹ por uma componente Lorentziana e uma Gaussiana, para as amostras de 5.000, 15.000 e 30.000 ppm para os crescimentos de 7 h.

(A)



(B)



(C)

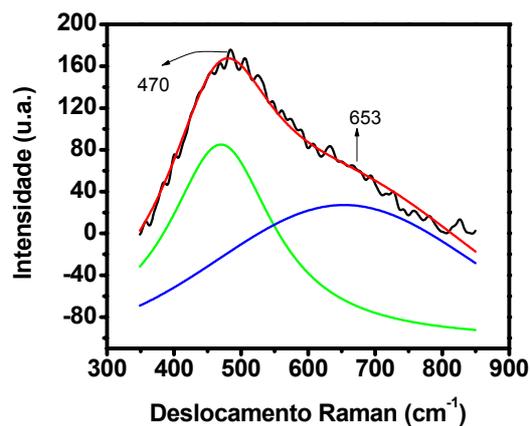


Figura 4.6 - Exemplos de ajuste do pico de 500 cm⁻¹ por uma componente Lorentziana e uma Gaussiana, para as amostras de 5.000, 15.000 e 30.000 ppm para os crescimentos de 24 h.

A concentração de boro calculada para as três amostras de crescimento de 7 h a partir dos ajustes dos Raman, mostrados na Figura 4.5, apresentaram valores de $3,4 \times 10^{20}$, $6,6 \times 10^{20}$ e $1,1 \times 10^{21}$ cm⁻³ para os filmes crescidos com 5.000, 15.000 e 30.000 ppm,

respectivamente. Esses resultados evidenciam que os filmes são altamente dopados, porém com uma diferença significativa de portadores de carga, pois o filme de concentração de 5.000 ppm apresenta metade do valor em relação ao de 15.000 ppm e este apresenta também uma diferença significativa do valor de portadores de carga do filme de 30.000 ppm. Os filmes de crescimento de 24 h apresentaram a mesma tendência na dopagem com as respectivas concentrações de portadores de $3,7 \times 10^{20}$, $7,2 \times 10^{20}$ e $1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para os filmes crescidos com 5.000, 15.000 e 30.000 ppm. Estes resultados confirmam os diferentes níveis de dopagem dos filmes.

Os difratogramas de Raios X obtidos para este trabalho foram coletados num ângulo rasante de incidência de 1° ao longo da faixa de 30° a 100° . Por esta geometria de ângulo rasante a profundidade de penetração dos Raios x é grandemente reduzida, favorecendo a identificação das fases presentes nos filmes DDB. Outra característica deste método é que permite iluminar uma área maior da amostra, podendo-se detectar camadas finas. Através dos espectros de Raios X, mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, correspondente aos crescimentos de 7 h e 24 h, é possível observar claramente os picos em 2θ correspondente a 44° e $75,5^\circ$ correspondentes a difrações do plano do diamante (111) e (220), confirmando a presença de cristalinidade destes material. Os difratogramas mostram a formação da fase TiC relacionada aos picos (111), (200), (220), (311) e (222), assim com a fase TiH relacionada ao pico (114) e da fase do Ti relacionadas as picos [55]. Como discutido anteriormente o crescimento de filmes de diamante em substratos de titânio é um desafio. Durante o processo de deposição de diamante, o carbono e o hidrogênio, presentes na atmosfera gasosa difundem-se na matriz do titânio formando as fases TiC e TiH. A formação dessas fases estão diretamente relacionadas com as condições de crescimento, desde modo é muito importante o estudo dos melhores parâmetros de crescimento dos filmes de diamante sobre substratos de titânio. Os resultados dos difratogramas de Raios x estão sendo apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, em função do tempo de deposição.

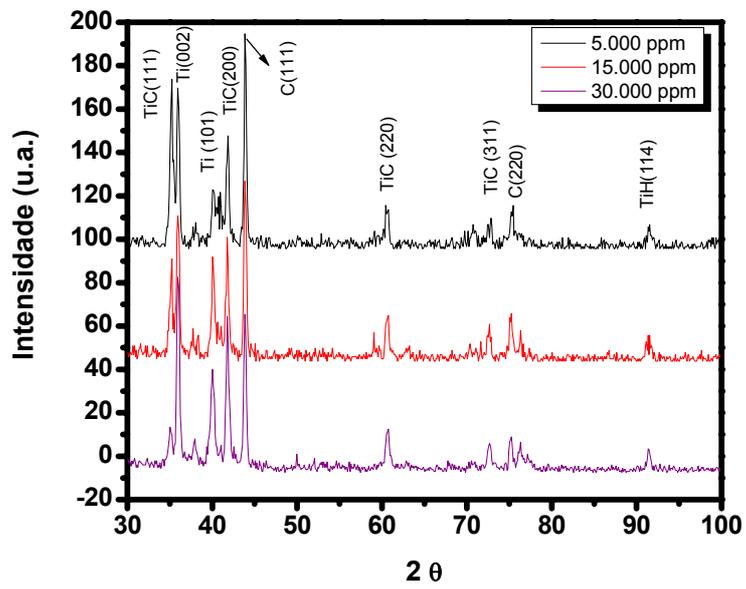


Figura 4.7 - Espectro Raios X de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 7 h de deposição.

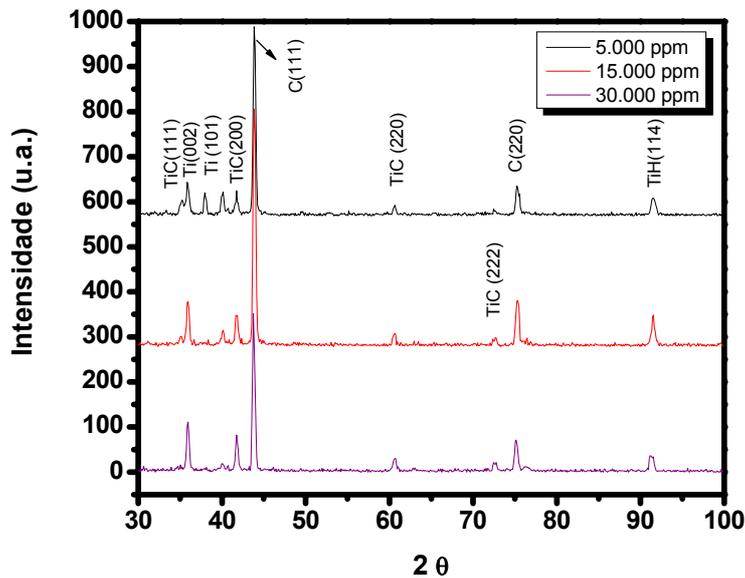


Figura 4.8 - Espectro Raios X de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem, crescidos em um tempo de 24 h de deposição.

Comparando os resultados em função do tempo de deposição apresentados nos espectros de Raios X das Figuras 4.7 e 4.8, é possível observar uma diminuição da intensidade dos picos relacionadas às camadas intermediárias de TiC e TiH que se formam durante o crescimento. Essa diminuição pode ser justificada pelo aumento da espessura do filme, onde a profundidade de penetração dos Raios X diminui devido o material ser policristalino e conter impurezas. Essas impurezas podem advir das fases sp^2 presentes no contorno de grão bem como pelo carбето de tungstênio (CW), que aumenta com a dopagem devido ao ataque do dopante (B_2O_3) nos filamentos de tungstênio, utilizado como método de ativação da fase gasosa [30].

4.2 Caracterização Eletroquímica e Cálculo de Área ativa dos eletrodos de DDB em diferentes níveis de dopagem

Neste item da dissertação são apresentadas as análises dos resultados referentes às caracterizações eletroquímicas, de voltametrias cíclicas e o estudo da área ativa dos dois lotes de eletrodos de diamante dopado com diferentes níveis de boro, sendo que os 3 primeiros lotes referem-se ao crescimento com um tempo de deposição de 7 h e os três lotes restantes com um tempo de deposição de 24h.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os voltamogramas cíclicos para os eletrodos DDB nas três dopagens estudadas com um tempo de 7 h e de 24 h de deposição, respectivamente. Os experimentos foram realizados em uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl com uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} . Os valores obtidos para a janela de potencial de trabalho dos eletrodos são da ordem de 2,5 V. Este valor é comparável com o encontrado experimentalmente para o eletrodo DDB depositado sobre silício, bem como com os valores descritos na literatura para estes mesmos eletrodos [63]. A vantagem do eletrodo de diamante possuir uma extensa janela de potencial é fato de que esta permite a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina, o carbono vítreo e o grafite. O eletrodo de diamante permite a detecção de substâncias que possuem potenciais bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

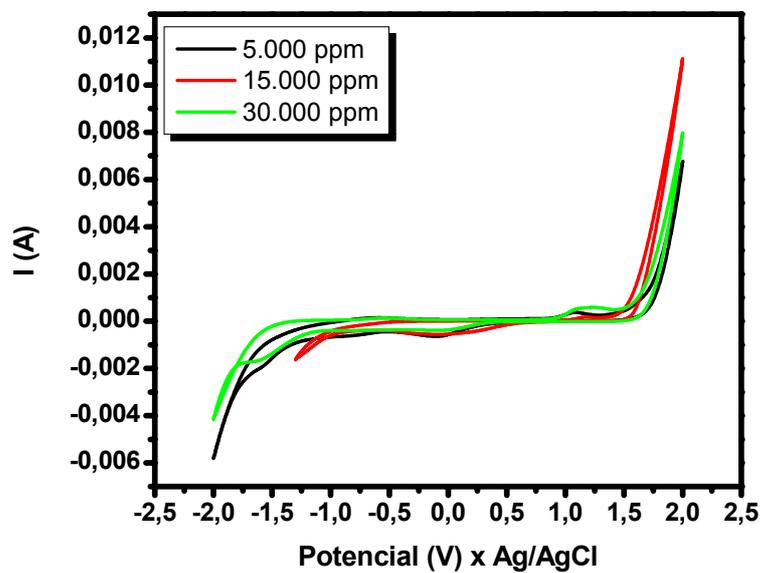


Figura 4.9 - Voltamogramas cíclicos em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 7 h.

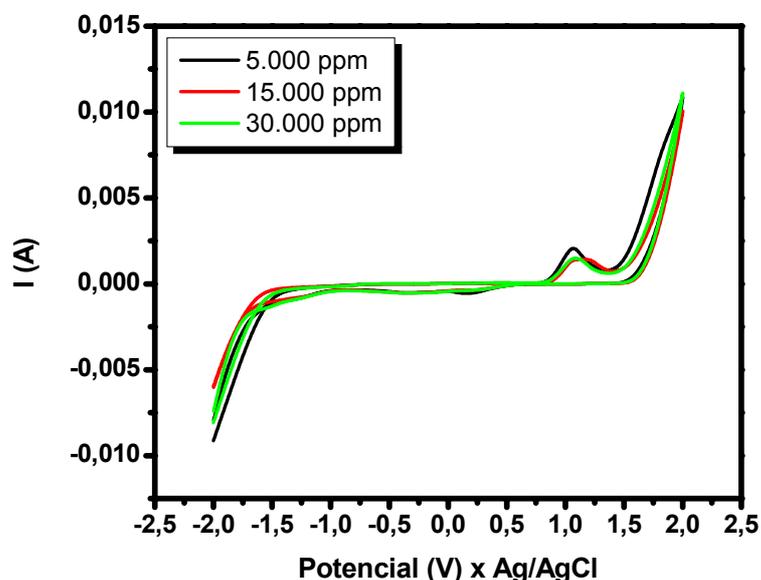


Figura 4.10 - Voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L⁻¹ e $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 24 h.

É possível observar através desses resultados que a reação de geração de O₂ iniciou-se em aproximadamente 1,5 V, e a reação de geração de H₂ em aproximadamente -1,5 V vs Ag/AgCl/Cl⁻. Esse comportamento foi observado em ambos os resultados em função do tempo de deposição. Esse alto valor do limite anódico positivo dos eletrodos evidenciam os mesmos como bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos [64].

Para o estudo do cálculo da área ativa dos eletrodos foi utilizado um eletrólito suporte de 0,1 mol L⁻¹ KCl + 1 mmol L⁻¹ K₃Fe(CN)₆. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os voltamogramas cíclicos na solução citada acima, para a determinação dos dois potenciais aplicados no método de cronoamperometria do tipo "potential-step", em função do tempo de deposição dos filmes, 7h e 24h respectivamente para as três dopagens estudadas.

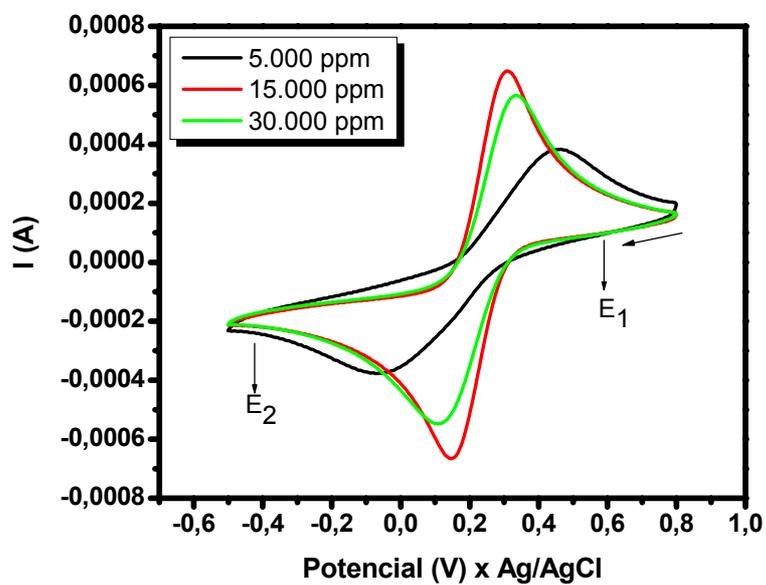


Figura 4.11 - Voltamogramas cíclicos em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl} + 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 7h.

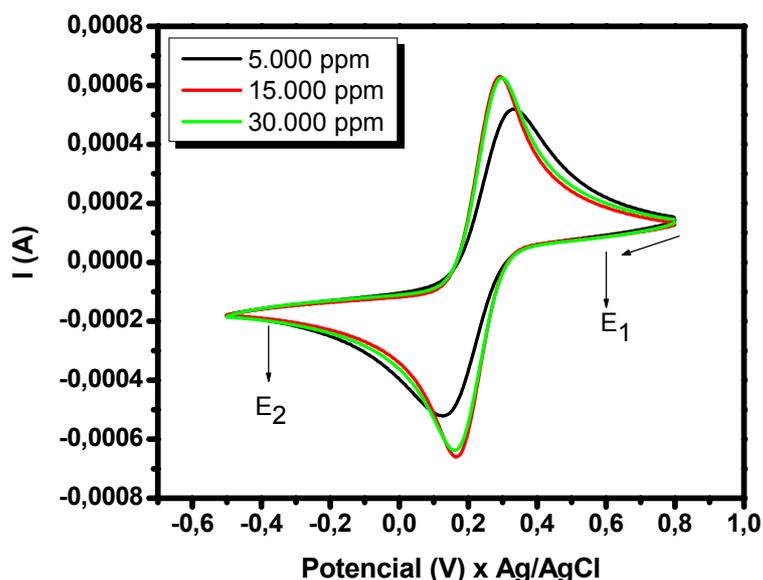


Figura 4.12 - Voltamogramas cíclicos em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl} + 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ para os eletrodos de diamante dopado em diferentes níveis de boro, com um tempo de deposição de 24h.

Desta forma em ambos os lotes de amostras utilizou-se para a realização dos ensaios cronoamperométricos, o primeiro potencial aplicado foi de $0,6 \text{ V x Ag/AgCl/Cl}^-$ (E_1), cujo objetivo é utilizar um potencial aplicado em uma região onde não ocorre reação com as espécies eletroativas e tem como função carregar a dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho. Já o segundo potencial (E_2) é o potencial onde ocorre a redução das espécies Fe^{3+} onde se utilizou um potencial de $-0,4 \text{ V x Ag/AgCl/Cl}^-$ (E_2). Esses resultados podem ser observados nas Figuras 4.13 e 4.14 que correspondem aos filmes de 7h de crescimento e de 24h, também para as três dopagens estudadas.

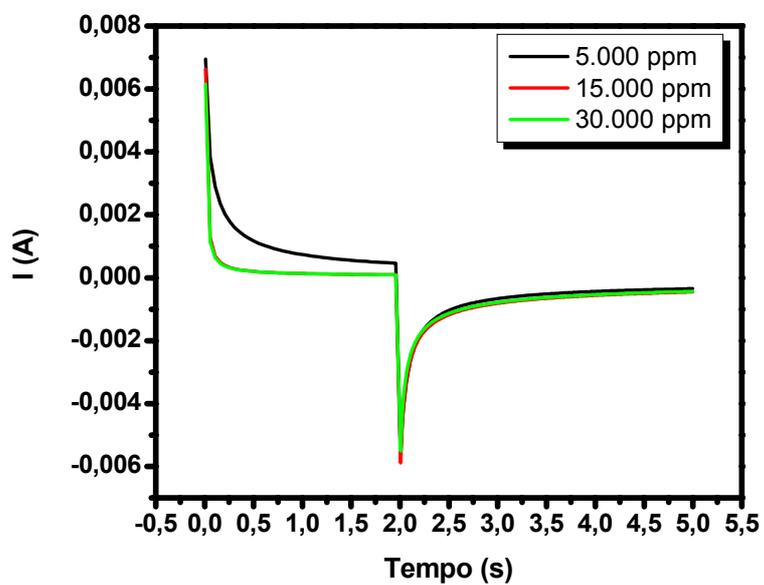


Figura 4.13 - Ensaio cronamperométrico do tipo “*potential-step*”, em função do tempo de deposição dos filmes de 7h.

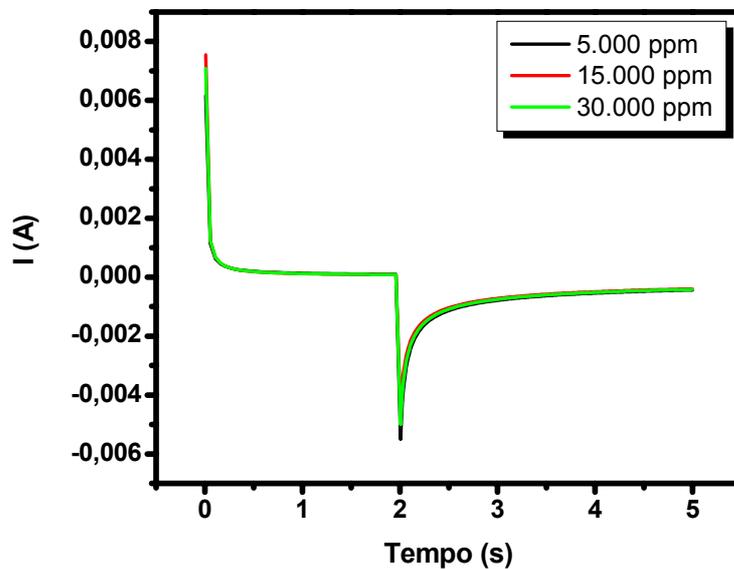
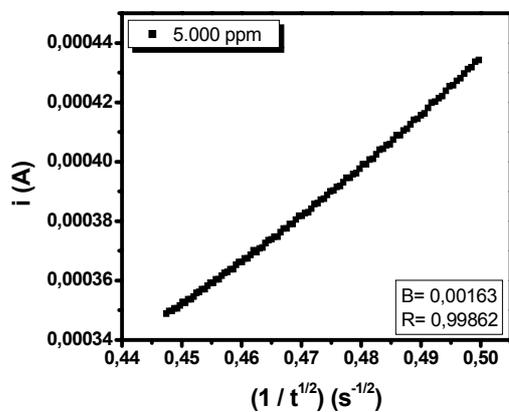


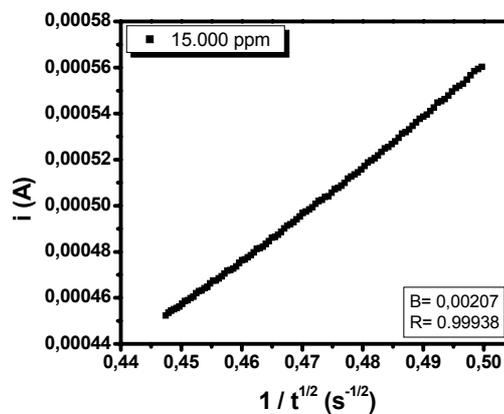
Figura 4.14 - Ensaio cronamperométrico do tipo “*potential-step*”, em função do tempo de deposição dos filmes de 24h.

A partir dos ensaios cronamperométricos mostrados acima foi possível observar a dependência da I com $t^{-1/2}$ onde a partir da Equação de Cottrell, apresentada no item 3.6.2, estimou-se a área eletroquímica dos eletrodos de diamante com diferentes níveis de dopagem, como se pode observar nas Figuras 4.15 e 4.16 para os filmes crescidos durante 7 e 24 h, respectivamente.

(A)



(B)



(C)

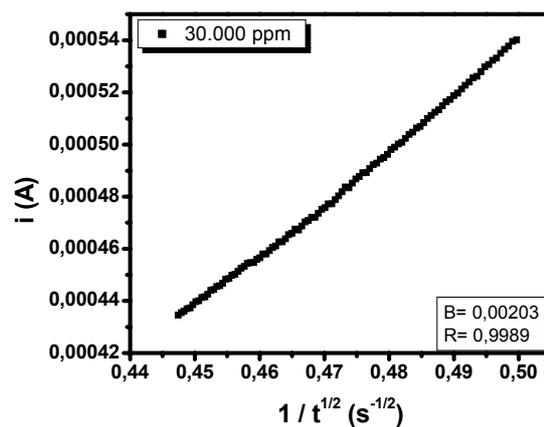
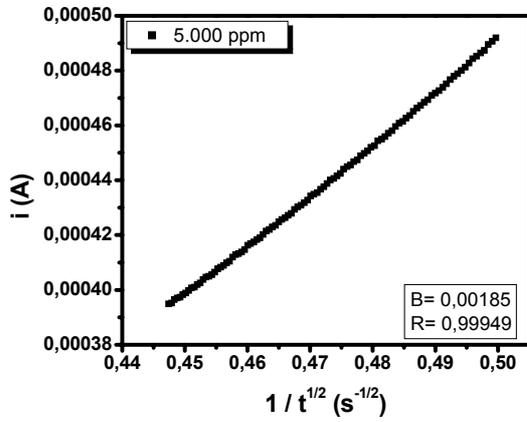
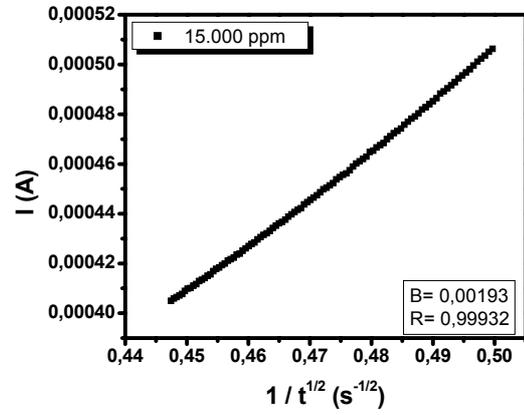


Figura 4.15 - Dependência da I com $t^{-1/2}$ a partir da Equação de Cottrell para o eletrodo de 5.000 ppm (A) 15.000 ppm (B) e 30.000 ppm (C) com um tempo de deposição de 7h.

(A)



(B)



(C)

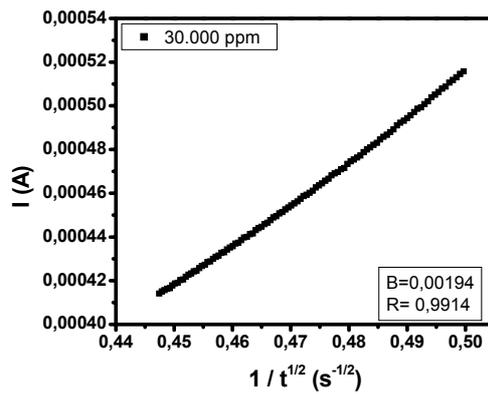


Figura 4.16 - Dependência da I com $t^{-1/2}$ a partir da Equação de Cottrell para o eletrodo de 5.000 ppm (A) 15.000 ppm (B) e 30.000 ppm (C) com um tempo de deposição de 24h.

A partir dos valores dos coeficientes angulares das retas calculou-se as áreas eletroquímicas. Os valores obtidos para os crescimentos de 7 h e de 24 h de deposição estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Valores dos cálculos de área em função das diferentes dopagens para os eletrodos crescidos durante 7h e 24 h.

Níveis de dopagem	Deposição de 7 h	Deposição de 24 h
5.000 ppm	11,11 cm ²	12,6 cm ²
15.000 ppm	14,1 cm ²	13,15 cm ²
30.000 ppm	13,84 cm ²	13,22 cm ²

Pode-se dizer que esse aumento da área eletroquímica aproximadamente do triplo da área geométrica ocorre pelo fato do material ser extremamente rugoso se comparado a outros tipos de materiais como, por exemplo, carbono vítreo. A pequena tendência no aumento de área em função da dopagem pode ser atribuída ao fato que quanto maior a inclusão de dopante na rede do diamante menor será a taxa de crescimento do filme. Esta diminuição na taxa de crescimento leva a formação de grãos menores para filmes mais dopados mesmo crescidos no mesmo tempo. Portanto, quanto menor o tamanho de grão, maior a área ativa do eletrodo [60,65]. Essa grande área eletroquímica também possibilita uma melhor resposta na aplicação dos mesmos para a degradação do corante RO16.

5. APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE RO16

Os ensaios de degradações eletroquímica do RO16 utilizando os eletrodos de diamante nas três dopagens de boro e tempos de deposição de 7 e 24 h foram realizados em uma célula de três eletrodos como mostrado no item 3.2. Para todos os eletrodos DDB foram utilizadas seis valores crescentes de densidades de corrente de 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mA cm⁻², utilizando-se uma solução K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, contendo aproximadamente 100 mg L⁻¹ de RO-16. O DDB é um bom candidato para a degradação de poluentes devido à sua alta evolução sobrepotencial de O₂ o que resulta em uma alta eficiência de corrente [66]. Além disso, o DDB depositado sobre substrato de Ti fornece alta condutividade elétrica, inércia eletroquímica e uma alta resistência mecânica.

5.1. Influência da dopagem dos eletrodos DDB na degradação eletroquímica do corante RO16

Neste item são apresentados os resultados da aplicação dos eletrodos DDB nas três diferentes dopagens já descritas para os filmes crescidos durante 7 h. Para avaliar a eficiência dos diferentes eletrodos, um parâmetro importante é a remoção da cor durante o processo de degradação dessa espécie em estudo. O corante RO16 apresenta duas bandas características de absorção no espectro visível (~390 nm e ~500 nm, respectivamente), que podem ser associadas à sua intensa coloração alaranjada. A remoção da cor da solução contendo o corante, decorrente da reação dos grupos cromóforos da molécula, pode ser monitorada a partir da variação da intensidade dessas principais bandas de absorção. Nas Figuras 5.1 e 5.2 os espectros de absorção estão sendo apresentados entre 300 a 600 nm das soluções de RO16 eletrolisadas somente para a menor e maior densidade de corrente utilizada, 25 e 200 mA cm⁻², respectivamente, com os eletrodos de DDB para um tempo de deposição de 7 h, em função do tempo de eletrólise. Em todos os experimentos realizados o tempo total da

eletrólise foi de 90 min, sendo que nos três primeiros tempos foram retiradas alíquotas de 10 em 10 min e a partir do quarto tempo as alíquotas foram retiradas de 15 em 15 min, até completar o tempo total de 90 min. Esses intervalos de tempo menores nos primeiros tempos para a retirada das alíquotas foram definidos dessa forma, porque geralmente, a queda da concentração tende a ser acentuada nos primeiros minutos do tratamento, tornando-se menos acentuada nos tempos finais do processo.

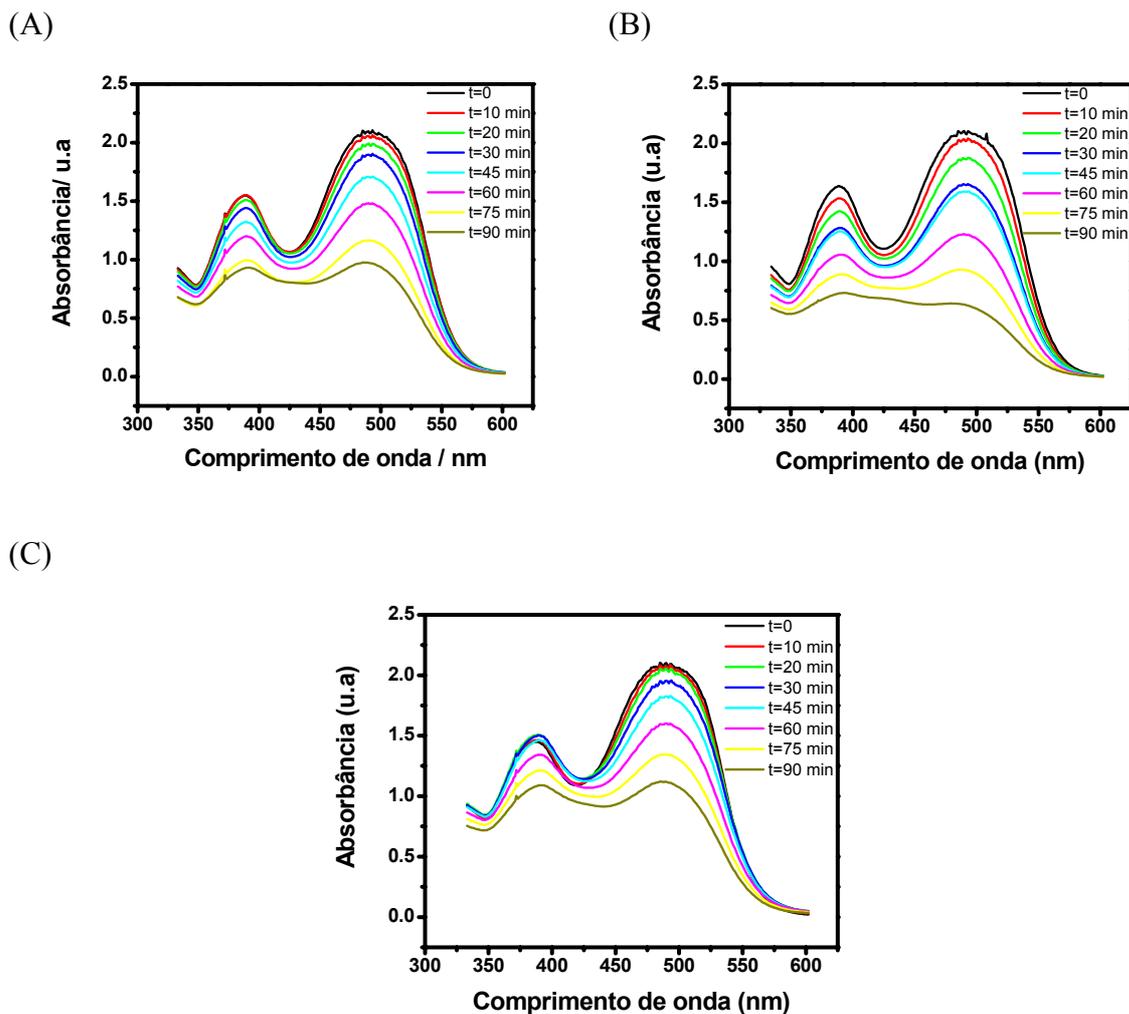


Figura 5.1 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisas a 25 mA cm^{-2} com os eletrodos (A) 5.000 ppm (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm, entre 300 e 600 nm, em função do tempo de eletrólise.

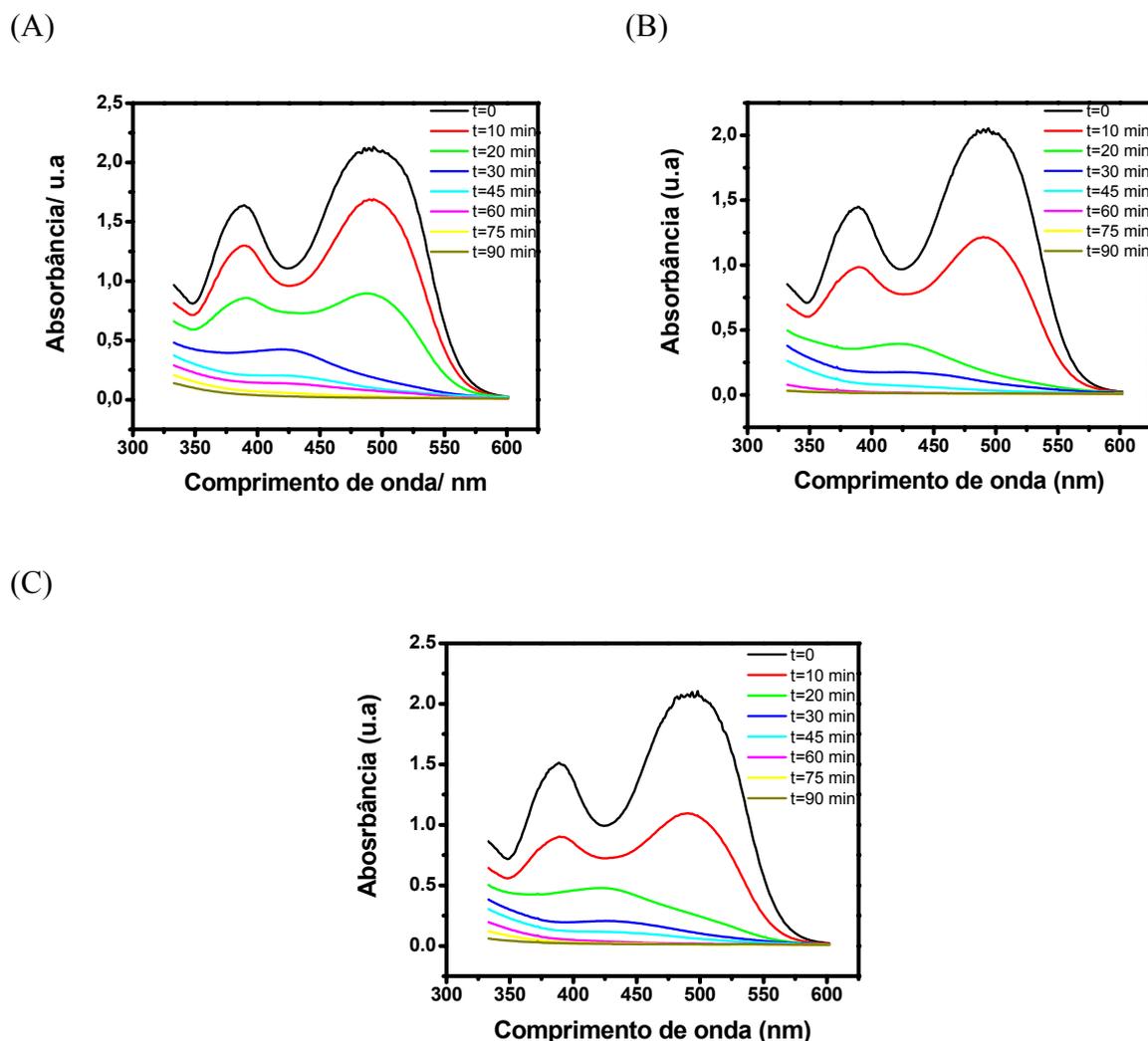


Figura 5.2 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisadas a 200 mA cm^{-2} com os eletrodos (A) 5.000 ppm (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm, entre 300 e 600 nm, em função do tempo de eletrólise.

Observa-se nestas Figuras, uma diminuição considerável nas intensidades das bandas de absorção em função do tempo de eletrólise tanto para a menor como para a maior densidade de corrente utilizada. Este comportamento indica a eficiência do tratamento eletroquímico para a remoção da cor dessas soluções tratadas utilizando os eletrodos de DDB com diferentes níveis de dopagem. A diminuição da banda em $\sim 390 \text{ nm}$ pode estar associada as transições $\pi-\pi^*$ relacionadas com os anéis aromáticos, já em ~ 500

nm essa diminuição pode ser atribuída as transições $n-\pi^*$ do grupo cromóforo azo ($-N=N-$) presentes na molécula do RO16. Para todos os eletrodos utilizados, foi possível observar uma redução nas intensidades das duas bandas de absorção em função do tempo de eletrólise, onde ao final de 90 min estas duas bandas utilizando a densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} , quase desaparecem. Este resultado é um indicativo da eficiência do tratamento eletroquímico para a redução de cor, utilizando os eletrodos DDB. Para todos os experimentos, o eletrodo com dopagem intermediária (15.000 ppm) apresentou uma maior eficiência de remoção da cor quando comparado com os outros eletrodos de menor dopagem (5.000 ppm) e de maior dopagem (30.000 ppm). Em todos os ensaios de degradação, esse comportamento se manteve, sendo que o aumento da densidade de corrente aplicada leva a um processo mais rápido de descoloração da solução. Essa diminuição da coloração da solução durante os ensaios de degradação eletroquímica é um indicativo de que as moléculas do RO16 podem estar sendo quebradas. Pode-se observar essa remoção da cor das soluções nas imagens das Figuras 5.3 e 5.4, mostradas abaixo, nos dois extremos de densidade de corrente para os eletrodos nas três dopagens estudadas. Essas alíquotas de solução foram retiradas nos tempos já descritos para as análises especificadas.

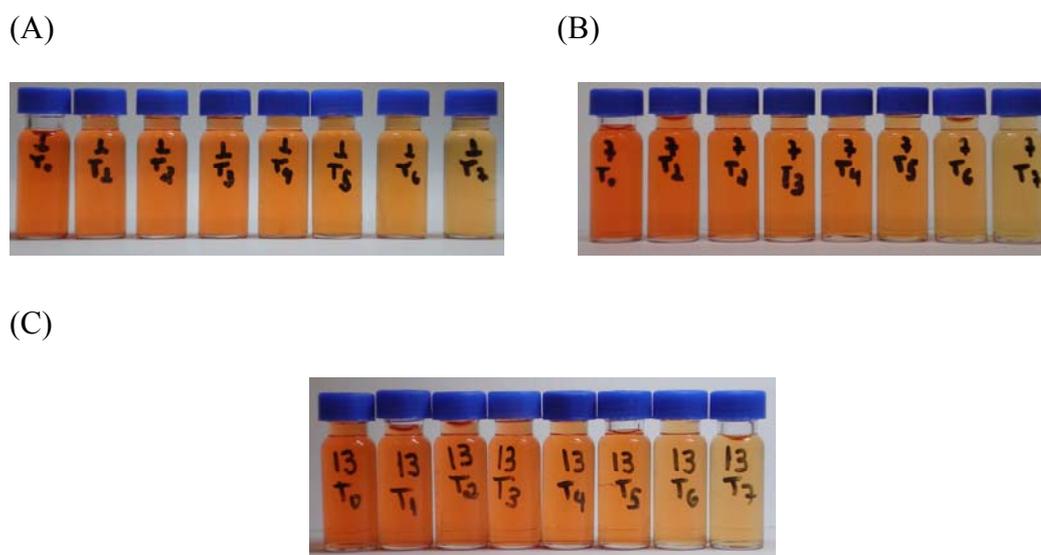


Figura 5.3 - Imagens das soluções do RO16 eletrolisadas a 25 mA cm^{-2} com os eletrodos (A) 5.000 ppm (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm, em função do tempo de eletrólise.

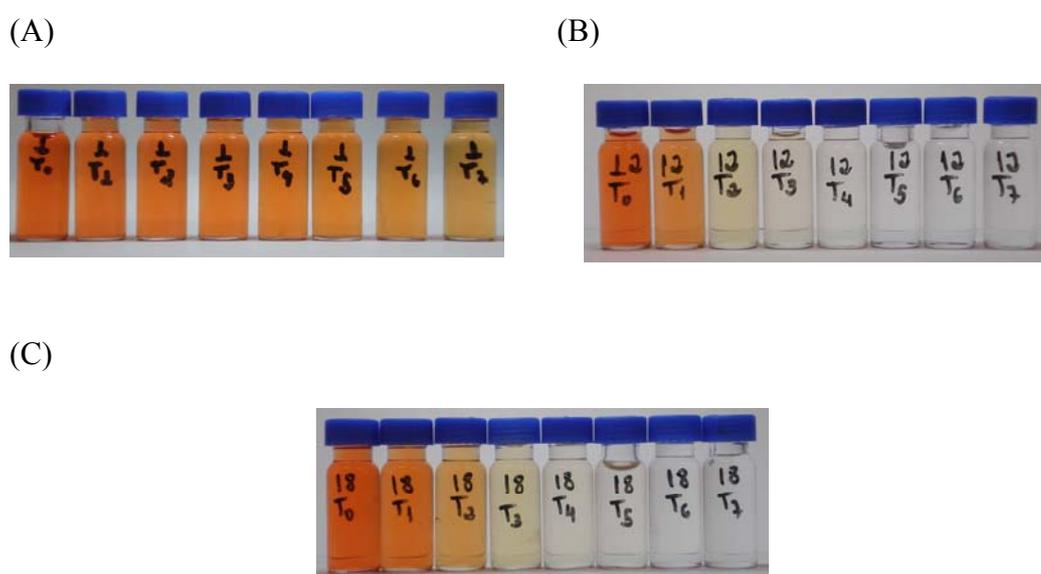


Figura 5.4 - Imagens das soluções do RO16 eletrolisadas a 200 mA cm^{-2} com os eletrodos (A) 5.000 ppm (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm, em função do tempo de eletrólise.

É possível confirmar visualmente através das imagens mostradas acima a eficiência dos eletrodos DDB para a remoção da cor das soluções contendo o corante RO16. Este comportamento está melhor evidenciado na Figura 5.4 (B) que mostra as imagens das alíquotas nos seus respectivos tempos na maior densidade de corrente estudada (200 mA cm⁻²). A eficiência do eletrodo de dopagem intermediária (15.000 ppm) está nítida em relação aos outros eletrodos em estudo, pois em apenas 20 min de tratamento a solução já ficou praticamente incolor. Por outro lado, para o eletrodo de 5.000 ppm mesmo após os 90 min a solução ainda estava colorida enquanto para o eletrodo de 30.000 ppm a remoção da cor da solução foi observada somente após 30 min de tratamento.

Para obter resultados quantitativos foi realizada uma curva de calibração para o cálculo das concentrações do corante utilizando-se uma solução do corante RO16 com uma concentração de 135 mg L⁻¹. A partir desta solução foi realizada a diluição até 10 mg L⁻¹. Na Figura 5.5 está sendo apresentado o espectro de absorção entre 300 a 600 nm das soluções preparada para a montagem da curva de calibração.

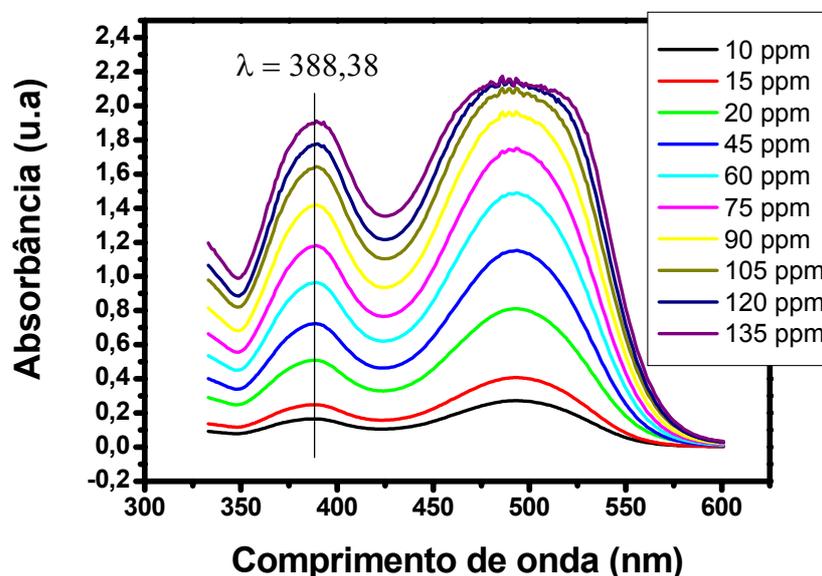


Figura 5.5 - Espectros de absorção das soluções do RO16 em diferentes concentrações.

Utilizando-se o espectro de absorvância da Figura 5.5 foram obtidos os valores da absorvância para cada solução, a partir do máximo de comprimento de onda em 388,38 nm. A partir desses valores da absorvância em 388,38 nm foi montado um gráfico da absorvância pela concentração de cada uma das soluções, conforme apresentado na Figura 5.6.

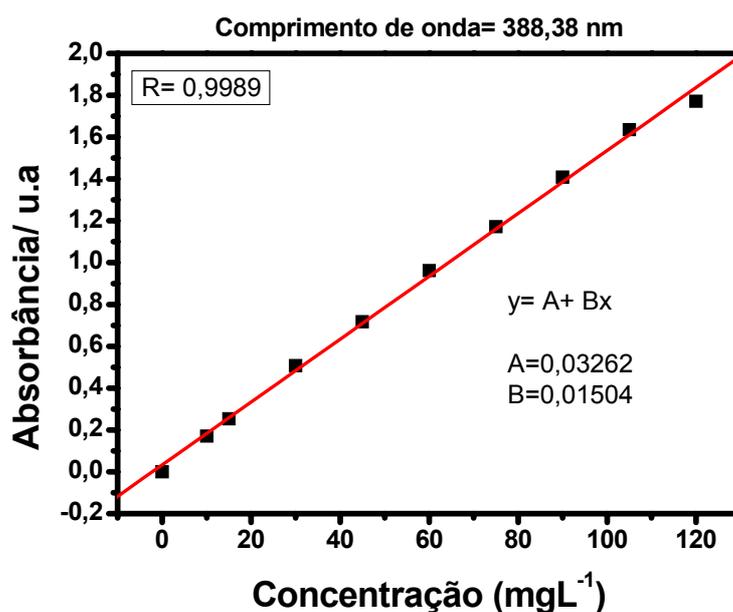


Figura 5.6 - Relação entre a absorvância máxima e a concentração de soluções de diferentes concentrações do RO16.

É possível observar no gráfico acima a excelente linearidade da curva de calibração, com coeficiente de correlação de 0,9989. A partir da equação da reta mostrada no gráfico foi possível montar as curvas de decaimento das concentrações do corante RO16 das soluções eletrolisadas, onde A é o valor de intercepção com o eixo y, B é a inclinação da reta e x é o valor das concentrações das soluções tratadas. Através dessa relação linear foi obtido, utilizando os espectros de absorção mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2 o valor de y no comprimento de onda em 388,38 nm para cada tempo de tratamento. Assim através dos valores de A e B da curva de calibração foi possível obter

as concentrações em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente de 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mA cm⁻² para os eletrodos de DDB nos diferentes níveis de dopagem. Esses resultados estão mostrados na Figura 5.7.

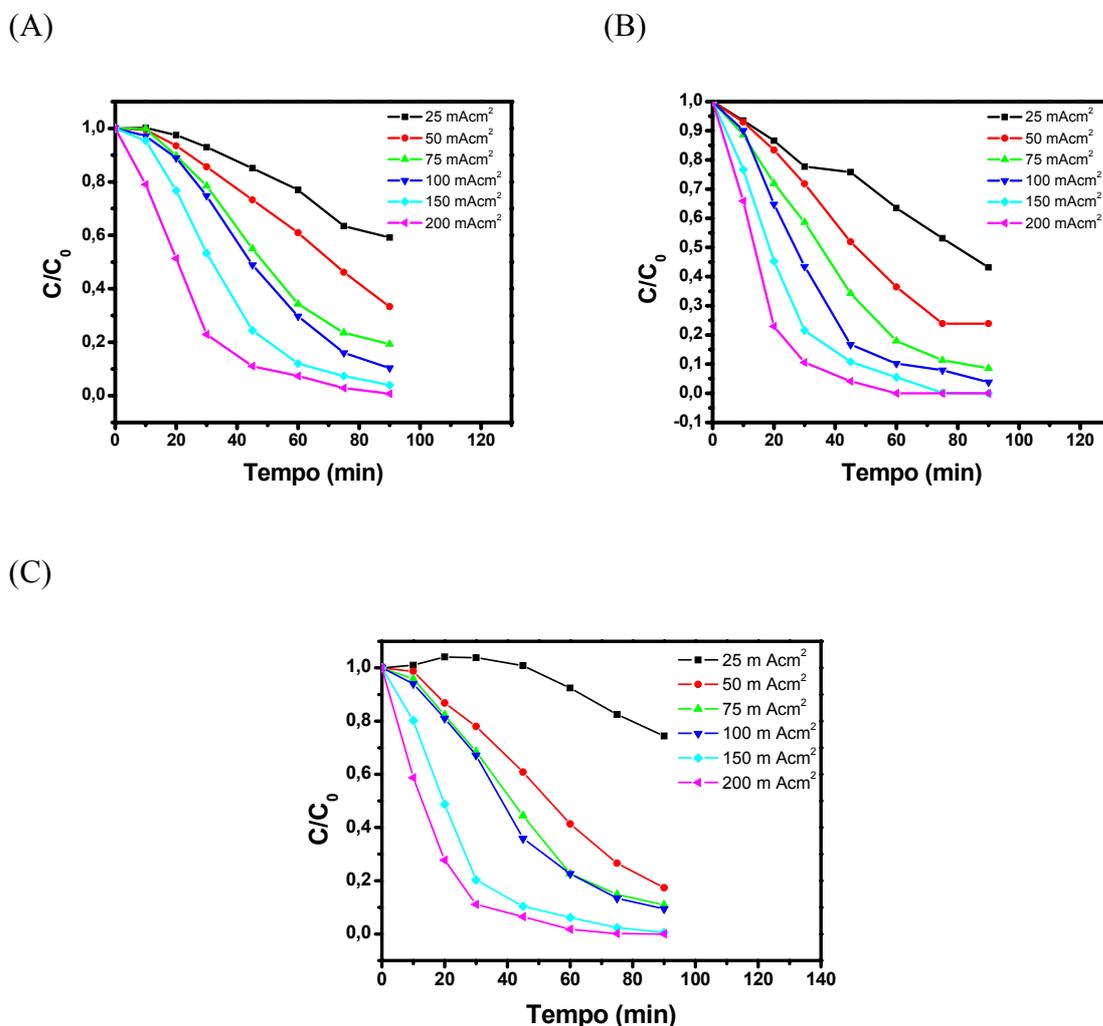


Figura 5.7 - Curvas de decaimento da concentração ($\lambda = 388$ nm) para as eletrólises com os eletrodos (A) 5.000 ppm (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm.

Observa-se que a concentração do corante decai exponencialmente em função do tempo de eletrólise a partir da densidade de 75 mA cm⁻², para os três eletrodos estudados. Nos 40 min iniciais a queda da concentração do corante é mais acentuada, e após esse intervalo de tempo a queda da concentração torna-se praticamente constante. Quanto à

coloração das soluções, nas menores densidades de corrente, o descoloramento é gradativo (25 e 50 mA cm⁻²), porém com uma alteração visual mais acentuada para as eletrólises com o eletrodo de dopagem intermediária (Figura 5.4). Neste caso é possível observar que nas maiores densidades de corrente, a solução torna-se incolor após 20 min de tratamento para o eletrodo de dopagem de 15.000 ppm a 200 mA cm⁻².

Considerando-se o perfil exponencial das curvas de decaimento da concentração do corante em função do tempo, este é um indicativo de uma cinética de pseudo-primeira ordem. As reações de pseudo-primeira ordem têm taxas de velocidade proporcionais às concentrações inicial e final do reagente num determinado tempo. Assim determinou-se a constante de velocidade aparente ($k_{app}t$) a partir da equação 5.1 mostrada abaixo [67]:

$$\ln \frac{[Corante]}{[Corante]_0} = -k_{app}t \quad (5.1)$$

Na Figura 5.8 são apresentadas as constantes de velocidade aparente em função da densidade de corrente aplicada para os eletrodos estudados.

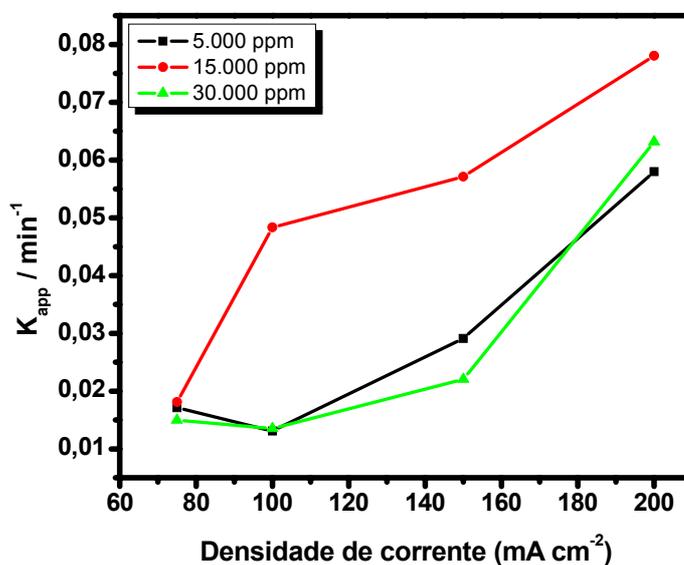


Figura 5.8 - Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante RO16 a partir da eletrooxidação utilizando os eletrodos de diferentes dopagens.

É possível observar que a constante cinética aumenta linearmente conforme ocorre o aumento da densidade de corrente aplicada para os três eletrodos avaliados, sendo que os eletrodos de DDB com dopagem de 5.000 e 30.000 ppm apresentaram comportamento similar no que se refere a velocidade de degradação do composto em estudo. O eletrodo com dopagem intermediária (15.000 ppm), apresentou velocidade mais rápida do que os outros eletrodos a partir da densidade de corrente de 75 mA cm⁻², justificando sua melhor eficiência na remoção das cores das soluções degradadas.

Para quantificar a carga orgânica presente no final dos processos de degradação eletroquímica do corante RO16 foram realizadas análises de COT. Essa análise é um indicativo da eficiência do processo eletroquímico de mineralizar a matéria orgânica presente na solução corante. Como foi apresentado no item 2.1 a maioria dos problemas de poluição, toxicidade, entre outros, são devido à natureza das moléculas orgânicas que

compõem os corantes. Na Figura 5.9 são apresentados os resultados da remoção de COT em função da densidade de corrente aplicada para cada eletrodo estudado.

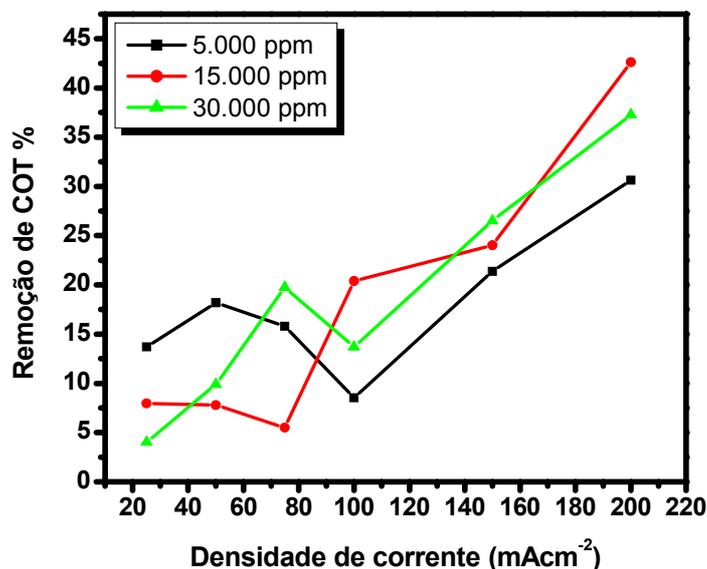


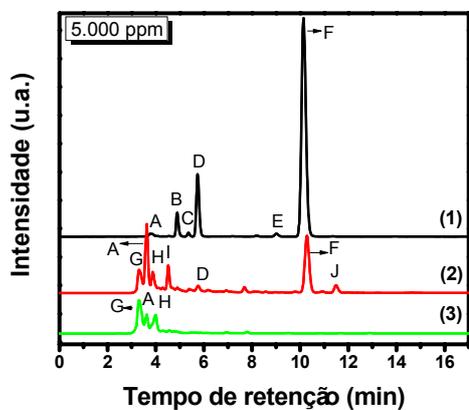
Figura 5.9 - Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente dos ânodos em estudo.

Pode-se observar na Figura 5.9 que há uma tendência no aumento da eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução do corante conforme aumenta a densidade de corrente aplicada para os três eletrodos estudados. No entanto, o eletrodo com dopagem intermediária (15.000 ppm) apresenta uma maior porcentagem de mineralização do corante com o aumento da densidade de corrente do que os outros eletrodos de menor e maior dopagem. O eletrodo de 15.000 ppm proporcionou uma remoção de COT de ~45%, na maior densidade de corrente aplicada, contra uma remoção de ~25% e de 35% para o eletrodo de menor e maior dopagem, respectivamente.

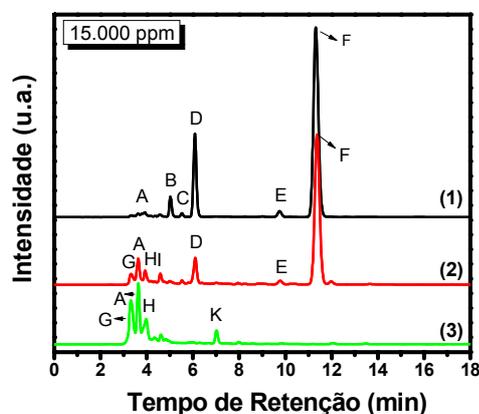
Além da completa remoção da cor, os resultados mostraram uma remoção de COT considerável para os DDB nos três níveis de dopagem. No entanto, ao final de cada tratamento ainda se observa a presença de compostos orgânicos, parcialmente degradados ou não, que podem apresentar considerável risco ambiental, tais como os compostos aromáticos.

Neste caso, foram realizadas análises de CLAE, utilizando-se o comprimento de onda de 254 nm para a detecção de compostos aromáticos, com o objetivo de confirmar a eficiência do processo de degradação eletroquímica da solução contendo o corante RO16. O aparecimento de sinal cromatográfico a 254 nm está relacionado a transição π - π^* de sistemas conjugados como os compostos aromáticos que compõem a solução do corante RO16. Na Figura 5.10 são apresentados os cromatogramas da solução contendo o corante RO16 sem tratamento (1), das soluções após 10 min dos ensaios eletrolíticos (2) e após 90 min (3) para a densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} , utilizando-se os eletrodos nos três níveis de dopagem.

(A)



(B)



(C)

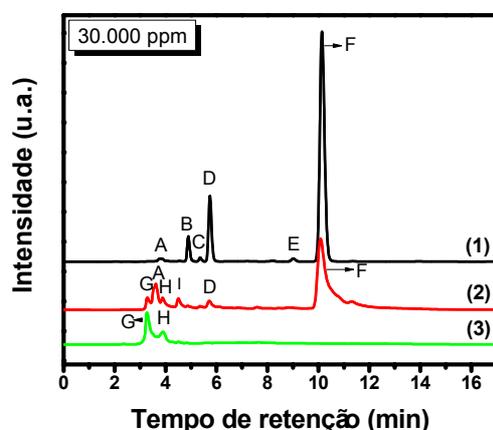


Figura 5.10 - Cromatogramas das amostras do corante RO16 obtidos com uma densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes dopagens (A) 5.000 ppm, (B) 15.000 ppm e (C) 30.000 ppm para: (1) tempo 0 min, (2) tempo 10 min e (3) tempo 90 min.

Nesta Figura, pode-se observar que na solução do corante sem tratamento (cromatograma 1) em todas as curvas há a presença de pelo menos 6 compostos aromáticos com diferentes polaridades e tempos de retenção nomeados a cada um dos cromatogramas como picos A a F. O cromatograma (2) é referente a 10 min e o (3) referente a 90 min de tratamento. Os compostos referentes aos picos D e F, pela sua proporção, devem estar diretamente associados ao corante reativo RO16. Após o tratamento eletroquímico a 200 mA cm^{-2} , com os três eletrodos (cromatogramas 2 e 3), os picos D a F praticamente desaparecem, indicando uma diminuição considerável da presença de compostos aromáticos. Pode-se observar o aparecimento de outros picos com um menor tempo de retenção, o que implicaria na presença de compostos com características mais polares que o corante em estudo.

Essa observação acima pode ser visualizada na Figura 5.11, que apresenta a variação da área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada para

os eletrodos com os diferentes níveis de dopagem. Neste caso, a integração dos cromatogramas obtidos para as soluções após cada tratamento pode ser considerada uma medida da concentração total de compostos aromáticos detectados a 254 nm.

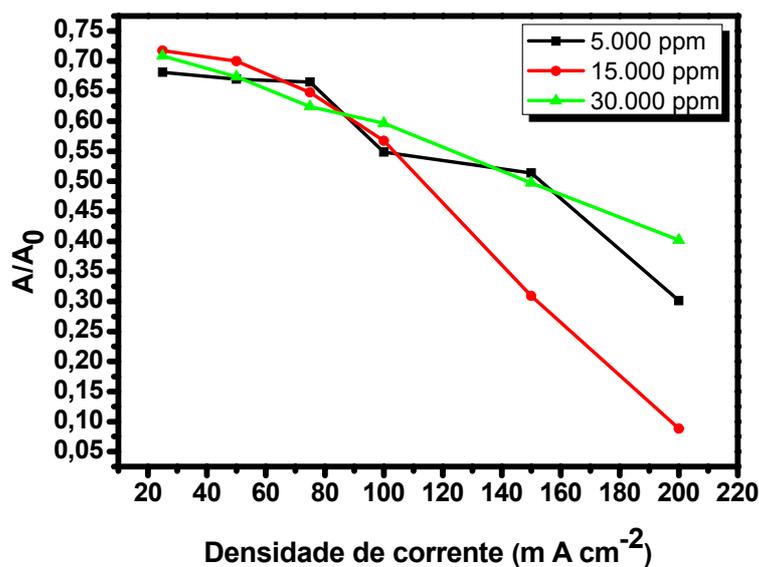


Figura 5.11 - Área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada em cada tratamento com os eletrodos de diferentes dopagens.

Observa-se nesta Figura 5.11 que a eficiência de degradação dos três eletrodos para os compostos aromáticos presentes na solução do corante RO16, e dos subprodutos aromáticos de degradação formados durante cada processo, é praticamente a mesma nas menores densidades de corrente aplicadas (25, 50 e 75 mA cm⁻²). No entanto, com o aumento da corrente aplicada, o eletrodo de dopagem intermediária (15.000 ppm) apresenta uma maior eficiência na degradação, completa ou não, dos compostos aromáticos presentes na solução contendo o corante RO16.

Apesar da remoção de COT não ser completa, esses eletrodos mostraram-se efetivos na degradação de compostos orgânicos aromáticos com a provável formação de compostos orgânicos alifáticos. Essa diminuição da aromaticidade da solução é importante do ponto de vista ambiental, pois moléculas orgânicas com cadeias alifáticas tendem a ser mais suscetíveis ao ataque microbiano e, provavelmente, tendem a ser biodegradáveis.

Outra técnica utilizada para avaliar a eficiência dos processos eletroquímicos na degradação da molécula do corante RO16 foi a Cromatografia de Íons. Através dessa técnica foi possível analisar as soluções e identificar os possíveis íons formados de cada tratamento eletroquímico realizado, lembrando que os resultados de COT mostraram que nem todo corante RO16 degradado foi transformado em CO₂.

Os resultados de cromatografia de Íons mostraram a formação de íons nitrato como produto dos tratamentos e confirmam a eficiência dos eletrodos de DDB na degradação da molécula do corante RO16. Este comportamento está associado ao fato da molécula do corante RO16, Figura 2.1, apresentar ligação -N=N- em sua estrutura química. Neste sentido a identificação de íons nitrato como produtos dos tratamentos eletroquímicos é um forte indicativo que a molécula do RO16 esteja sendo quebrada nesta ligação. Os resultados de formação de nitrato estão apresentados na Tabela 5.1, em função da dopagem dos eletrodos e das densidades de corrente aplicada.

Tabela 5.1: Concentração dos íons nitrato formados nas diferentes densidades de corrente para os ânodos em estudo.

Densidade de corrente (mA cm⁻²)	5.000 (ppm)	15.000 (ppm)	30.000 (ppm)
25	1,2 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹
50	0,5 mg L ⁻¹	0,8 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹
75	1,1 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹	0,9 mg L ⁻¹
100	1,1 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹	8,0 mg L ⁻¹
150	1,3 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹	1,7 mg L ⁻¹
200	7,5 mg L ⁻¹	0,7 mg L ⁻¹	1,9 mg L ⁻¹

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.1 observa-se que houve formação de íons nitrato em todas as densidades estudadas apenas para o eletrodo de menor dopagem (5.000 ppm). Por outro lado, para o eletrodo de dopagem intermediária houve formação de íons nitrato apenas nas densidades de 50 e 200 mA cm⁻² enquanto para o eletrodo de maior dopagem não houve formação de íons nitrato nas densidades de 25 e 50 mA cm⁻². Observa-se também que com o aumento da densidade de corrente para os eletrodos de dopagem de 5.000 ppm e 30.000 ppm ocorre um aumento da concentração dos íons nitratos formados. Na maior densidade de corrente estudada (200 mA cm⁻²) o eletrodo de dopagem intermediária praticamente não teve mudança na concentração desses íons formados e apresentou uma concentração de íon nitrato menor, comparado com os outros dois eletrodos. No entanto, este resultado não é conclusivo, pois a quebra da molécula não assegura que a mesma foi totalmente degradada, como mostrado nos resultados de COT.

Outro parâmetro a ser estudado foi o consumo da energia elétrica envolvida no processo de degradação do corante RO16 envolvendo os eletrodos de diamante. Nas eletrólises realizadas, o potencial de célula (Ecel) e a corrente elétrica (I) aplicada ditam o

consumo elétrico (CE) por kg de COT removido, que está de acordo com a equação 5.2 mostrada abaixo [68]:

$$CE = \frac{E_{cell} \cdot I \cdot t}{m} \quad (5.2)$$

Os resultados do cálculo do consumo energético estão apresentados na Figura 5.12 em função da densidade de corrente aplicada.

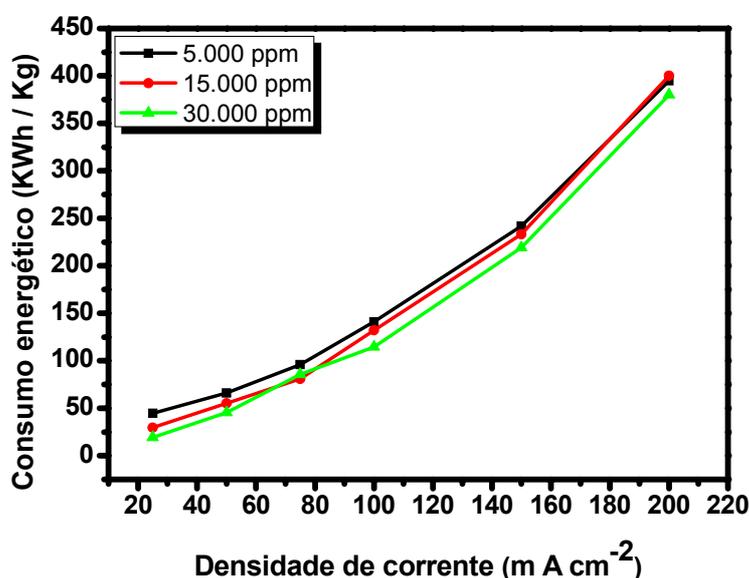


Figura 5.12 - Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de diferentes dopagens (5.000, 15.000 e 30.000 ppm).

Quando se compara o processo de degradação do corante RO16 utilizando eletrodos de diamante com diferentes dopagens, observa-se que nas mesmas condições experimentais os eletrodos de DDB apresentam resultados similares em termos de consumo energético. À medida que houve o aumento da densidade de corrente aplicada ocorreu também o aumento desse consumo, sendo que em todas as densidades de corrente estudadas os três eletrodos apresentaram praticamente o mesmo valor de

consumo energético. Assim pode-se dizer que mais uma vez o eletrodo de dopagem intermediária apresentou melhores resultados se comparado com os outros dois eletrodos de dopagem de 5.000 e 30.000 ppm, pois com um mesmo valor de consumo energético ele foi mais eficiente na degradação das moléculas do corante RO16 com foi possível observar nos outros resultados apresentados.

Através dos resultados apresentados nas degradações eletroquímicas do corante RO16, com os três eletrodos de dopagem diferentes, foi possível observar que o eletrodo de dopagem intermediária apresentou uma melhor eficiência na degradação do RO16. Para se entender melhor a influência da dopagem nos eletrodos de diamante CVD dois importantes aspectos devem ser considerados. Primeiramente, a inclusão de boro na rede cristalina de diamante promove um aumento de defeitos com inclusão de impurezas, principalmente do tipo sp^2 e também discutido na literatura como diamante tipo “amorfo” (banda de 1200 cm^{-1} no espectro Raman). Também devida à inclusão de boro a taxa de crescimento do filme diminui levando a formação de filmes de grãos cada vez menores com o aumento de boro na rede. Essa diminuição de tamanho de grão leva a um aumento de densidade de contorno de grão, levando também a um considerável aumento de sp^2 presente nestes contornos de grão. Ou seja, uma consequência intrínseca da adição de boro levaria a maior participação de sp^2 no filme de diamante, independentemente do aumento benéfico da condutividade deste para aplicações eletroquímicas [69].

Um segundo aspecto que deve ser considerado é o fato do crescimento CVD em filamento quente e o particular processo de dopagem utilizado neste estudo. Para os filmes estudados o aumento de boro é obtido a partir de uma fonte de óxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol, conforme explicado na parte experimental. O óxido de boro que é carregado para a fase gasosa durante o processo de crescimento ataca os filamentos de tungstênio levando a formação de carbeto de tungstênio que também pode ser incorporado nos filmes como uma impureza que prejudica a eficiência de eletrodos altamente dopados [29]. Portanto, para aplicações eletroquímicas, este trabalho também demonstrou que existe um compromisso entre a condutividade dos filmes e o nível de

impurezas, ambos gerados pela inclusão de boro na rede do diamante, bem como o aumento de ligação do tipo sp^2 nos contornos de grão.

Este fato justifica os resultados obtidos, pois o melhor resultado que se obteve na degradação do RO16 foi com o eletrodo intermediário, onde se pode dizer que o eletrodo de dopagem menor (5.000 ppm) ainda não apresenta uma quantidade de portadores de carga suficiente para uma porcentagem maior de mineralização da matéria orgânica e o eletrodo de dopagem maior (30.000 ppm) apresenta uma quantidade de impurezas maior que levou a sua menor eficiência na degradação do corante RO16. Entretanto, vale ressaltar que todos os eletrodos foram eficientes na degradação do corante. No entanto, esses resultados mostram também um limite adequado de dopagem quando esta técnica CVD de dopagem é utilizada em reator de filamento quente.

5.2 Estudo da degradação eletroquímica do corante RO16 com o eletrodo de DDB com um tempo de deposição de 24 h

Como visto no item anterior o eletrodo que apresentou maior eficiência na degradação do corante RO16 foi o de dopagem intermediária (15.000 ppm). Para um estudo comparativo foi realizado nas mesmas condições os mesmos experimentos eletroquímicos apresentados acima para esta dopagem com o eletrodo crescido durante 24 h. Esse estudo foi realizado com o objetivo de avaliar se ocorre uma mudança de resposta eletroquímica significativa, tendo em vista que através das caracterizações morfológicas e estruturais foi possível observar uma melhor qualidade dos filmes crescidos nesse tempo de deposição.

Os espectros de absorção entre 300 a 600 nm das soluções de RO16 em função do tempo de eletrólise, para a maior e menor densidade de corrente de 25 e 200 mA cm^{-2} , respectivamente, estão apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14 para o DDB crescido durante 24 h.

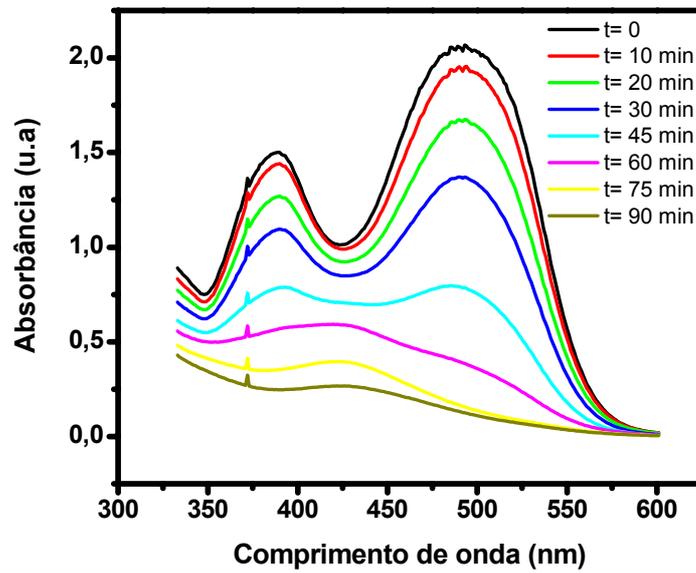


Figura 5.13 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisadas a 25 mA cm⁻² com o eletrodo de dopagem intermediária com um tempo de deposição de 24 h, em função do tempo de eletrólise.

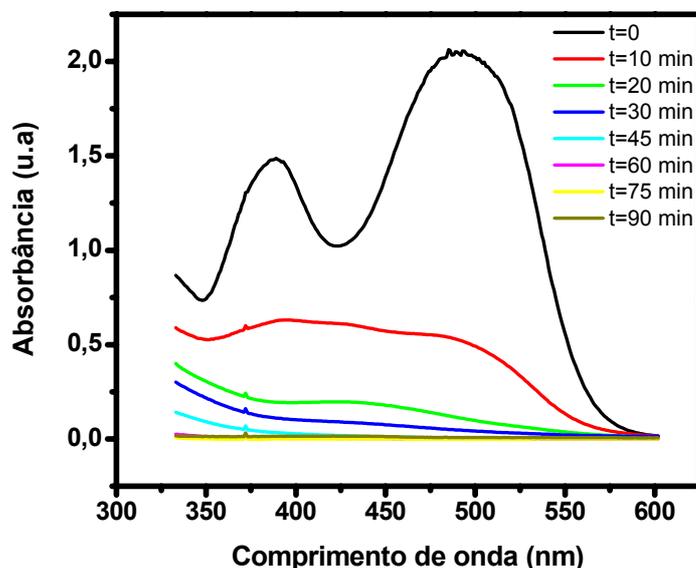


Figura 5.14 - Espectros de absorção das soluções de RO16 eletrolisadas a 200 mA cm^{-2} com o eletrodo de dopagem intermediária com um tempo de deposição de 24 h, em função do tempo de eletrólise.

É possível observar através dos espectros de absorção que o eletrodo crescido num tempo de deposição de 24 h apresenta um decaimento das bandas de absorção do corante RO16 num intervalo de tempo menor, comparado com o eletrodo na mesma dopagem, porém num tempo de crescimento de 7 h (Figura 5.2 (B)). Este comportamento está bem acentuado quando comparado principalmente os tempos de 10 e 20 e 30 min na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} . Este comportamento se confirma também visualmente nas alíquotas apresentadas na Figura 5.15 que mostram a diminuição da coloração da solução durante os ensaios de degradação eletroquímica utilizando o eletrodo de 24 h e de 7 h.

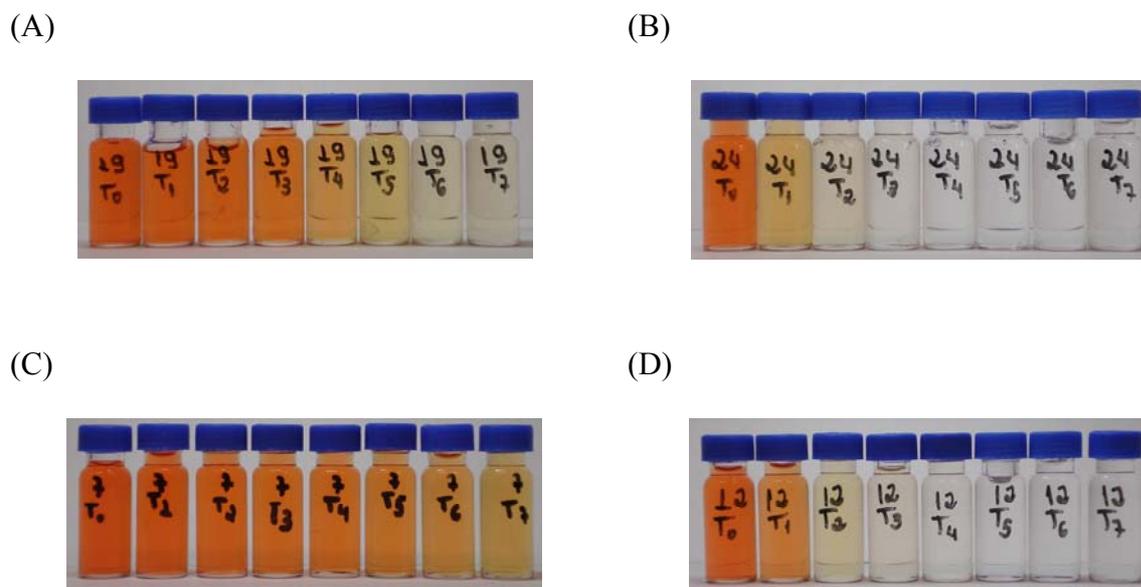


Figura 5.15 – Imagens das soluções do RO16 eletrolisadas: (A) 25 mA cm^{-2} e (B) 200 mA cm^{-2} , para o eletrodo de 24 h de deposição (C) 25 mA cm^{-2} e (D) 200 mA cm^{-2} , para o eletrodo de 7 h de deposição, em função do tempo de eletrólise.

Através dessas imagens é possível confirmar a maior eficiência do eletrodo crescido num tempo de 24 h em comparação com o eletrodo de 7 h de deposição, pois o eletrodo de maior tempo de deposição apresentou já na densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} uma remoção considerável da cor da solução contendo o corante RO16. Também para a maior densidade de corrente utilizada em apenas 20 min de tratamento eletroquímico a solução ficou praticamente incolor com este eletrodo.

Na Figura 5.16 são apresentadas as constantes de velocidade aparente em função da densidade de corrente aplicada para os eletrodos depositados num tempo de 24 h e de 7 h.

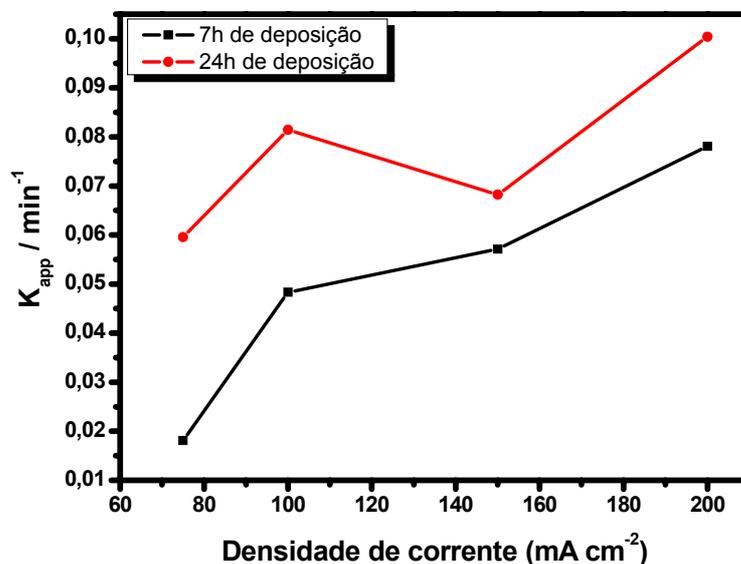


Figura 5.16 - Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante RO16 a partir da eletrooxidação utilizando os eletrodos de diferentes dopagens.

É possível observar que a constante cinética aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada para ambos os eletrodos avaliados, sendo que o eletrodo de DDB com um tempo de deposição de 24 h apresentou uma velocidade mais rápida a partir da primeira densidade de corrente comparado com o eletrodo de deposição de 7 h.

Para o estudo comparativo da eficiência do processo em mineralizar a matéria orgânica presente na solução do corante RO16 foram realizadas análises de COT conforme apresentado o estudo comparativo entre os dois eletrodos na Figura 5.17.

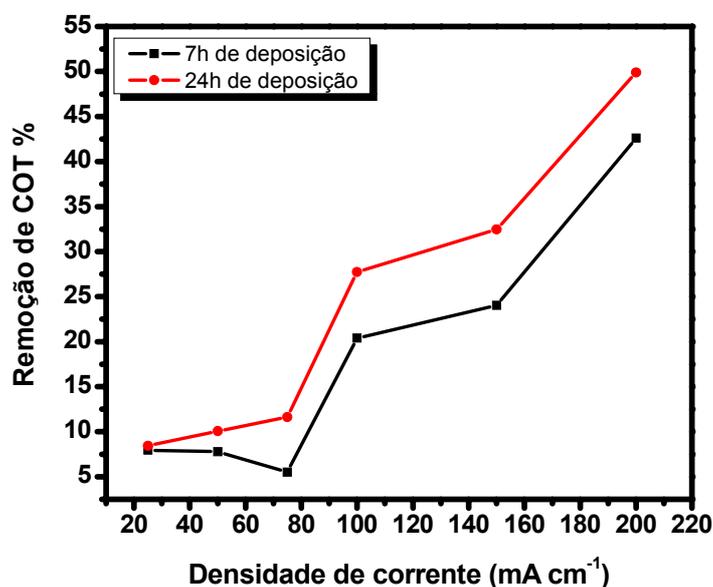


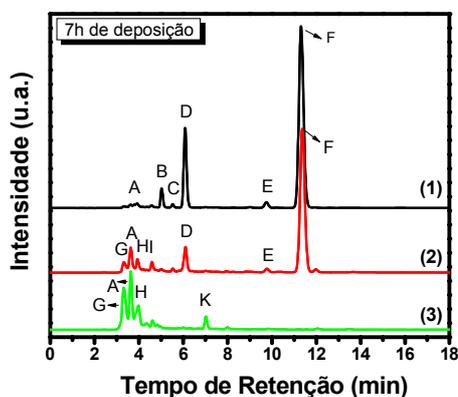
Figura 5.17 – Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente dos ânodos em estudo.

Pode-se observar na Figura 5.17 que há uma tendência no aumento da eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução do corante conforme aumenta a densidade de corrente aplicada para ambos os eletrodos estudados. No entanto, o eletrodo DDB com um tempo de deposição de 24h apresenta uma maior porcentagem de mineralização do corante RO16 em todas as densidades de corrente estudadas em comparação com o eletrodo de 7 h de deposição. O eletrodo de 15.000 ppm depositado por 24 h proporcionou uma remoção de COT de ~50%, na maior densidade de corrente aplicada, contra uma remoção de ~45% para o eletrodo crescido durante 7 h de deposição.

Para confirmar a eficiência do processo de degradação eletroquímica da solução contendo o corante RO16 foram também realizadas análises CLAE nas mesmas condições descritas anteriormente. Na Figura 5.18 são apresentados os cromatogramas da solução contendo o corante RO16 sem tratamento (1) das soluções após os ensaios

eletrolíticos com 10 min (2), e após 90 min de tratamento (3) na densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} , utilizando-se os eletrodos com diferentes tempos de deposição.

(A)



(B)

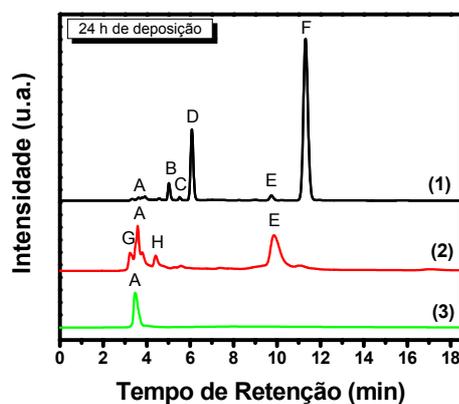


Figura 5.18 – Cromatogramas das amostras do corante RO16 obtidos com uma densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes tempos de deposição (A) 7 h de deposição, (B) 24 h de deposição para: (1) tempo 0 min, (2) tempo 10 min e (3) tempo 90 min.

Pode-se observar que no cromatograma 1 há a presença de pelo menos 6 compostos aromáticos com diferentes polaridades e tempos de retenção, sendo estes associados a cada um dos picos presentes nos cromatogramas (A a F). Após o tratamento eletroquímico nos primeiros 10 min a 200 mA cm^{-2} (cromatograma 2), com o eletrodo de um tempo de deposição de 24 h, é possível notar o desaparecimento dos dois principais picos relacionados ao corante (D e F), que se comparado com o eletrodo de 7 h de deposição nesse mesmo tempo de tratamento esses dois picos ainda se mostravam bem evidentes. Após os 90 min de tratamento observa-se o aparecimento de outros picos com um menor tempo de retenção, em ambos os cromatogramas dos eletrodos em estudo. Porém, no eletrodo de 24 h foi detectado apenas um pico de intermediário, que comprava novamente a melhor eficiência do eletrodo crescido por 24 h.

A Figura 5.19 apresenta a variação da área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada para os eletrodos com os diferentes tempos de deposição. É importante lembrar que este resultado indica a concentração total dos compostos aromáticos detectados.

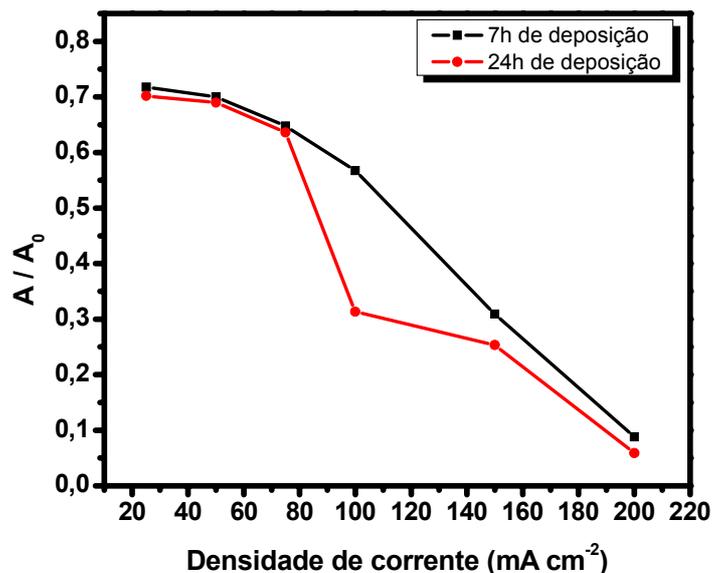


Figura 5.19 – Área cromatográfica total normalizada em função da densidade de corrente aplicada em cada tratamento com os eletrodos de diferentes tempos de deposição.

Observa-se nesta Figura 5.19 a eficiência de degradação para os compostos aromáticos presentes nas soluções contendo o corante RO16 para ambos os eletrodos, e dos subprodutos de degradação formados durante cada processo. Nas três primeiras densidades de corrente estudadas o comportamento dos eletrodos é praticamente o mesmo. Entre 75 e 100 mA cm⁻² ocorre uma queda abrupta da concentração total do corante para o eletrodo de 24 h, onde a medida que a densidade de corrente aumenta, os subprodutos de degradação continuaram decaindo. Assim para a densidade de corrente

de 200 mA cm⁻² o valor da área total normalizada obtida foi menor para o eletrodo de 24 h comparada com esta para o eletrodo de 7 h de deposição .

Para confirmar a eficiência do processo de degradação na quebra da molécula do corante RO16 foram realizadas também medidas de cromatografia de íons para analisar possíveis íons formados nos processos de degradação eletroquímica. Esses resultados de formação de nitrato estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Concentração dos íons nitrato formados nas diferentes densidades de corrente para os eletrodos em função do tempo de deposição.

Densidade de corrente (mA cm⁻²)	15.000 (ppm) 7h	15.000 (ppm) 24h
25	0,0 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹
50	0,8 mg L ⁻¹	0,0 mg L ⁻¹
75	0,0 mg L ⁻¹	0,3 mg L ⁻¹
100	0,0 mg L ⁻¹	0,4 mg L ⁻¹
150	0,0 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
200	0,7 mg L ⁻¹	0,6 mg L ⁻¹

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.2 observa-se que houve formação de íons nitrato a partir da densidade de corrente de 75 mA cm⁻² somente para o eletrodo de deposição de 24 h, não havendo uma tendência para o eletrodo de 7 h. Neste sentido, os resultados apresentados mostram também que o eletrodo de deposição de 24 h é mais eficiente na quebra da molécula de corante.

Outro parâmetro analisado e comparado entre os eletrodos com diferentes tempos de deposição foi o consumo energético. Este resultado está sendo mostrado na Figura 5.20.

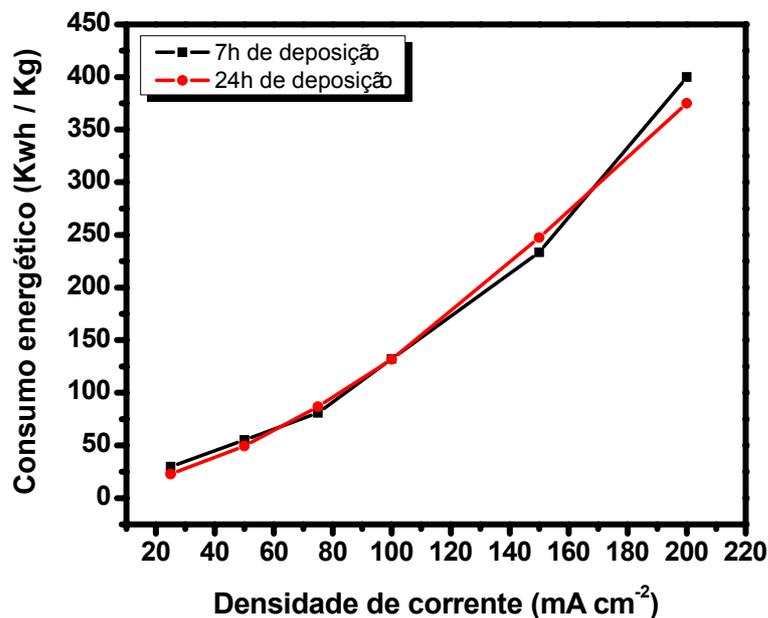


Figura 5.20 – Consumo energético em função da densidade de corrente para os eletrodos de diferentes tempos de deposição.

Observa-se através do gráfico mostrado acima que os eletrodos de diamante apresentaram resultados similares em termos de consumo energético. À medida que houve o aumento da densidade de corrente aplicada ocorreu também o aumento do consumo energético. Este resultado evidencia também uma maior eficiência do eletrodo de 24 h, pois com o mesmo valor de consumo energético os resultados mostram que a resposta da degradação eletroquímica desse eletrodo foi melhor comparado com o eletrodo de 7 h.

Através de todos os estudos comparativos entre esses dois eletrodos foi possível observar que o eletrodo de 24 h de deposição apresentou uma maior eficiência na degradação das soluções contendo o corante RO16 em todos os ensaios realizados, tanto para a remoção da cor e do COT, bem como em termos da formação de intermediários estudadas vias CLAE e Cromatografia de Íons. Esses resultados podem ser justificados pelo fato de que esse filme é mais organizado em termos estruturais, como por exemplo,

tamanho de grão, incorporação do dopante, melhor qualidade do diamante depositado, sendo que é possível confirmar essa melhor qualidade do filme de 24 h de deposição a partir do estudo das caracterizações morfológicas e estruturais que mostraram que esses filmes apresentam características de crescimento colunar bem mais definidas se comparado com os eletrodos de 7 h de deposição

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta dissertação apresentou importantes contribuições para o crescimento, caracterização e aplicação dos filmes de diamante/Ti de diferentes dopagens no processo de degradação eletroquímica do corante reativo alaranjado 16. Foi estudada a influência dos níveis de dopagem dos eletrodos bem como do tempo de deposição desses filmes na eficiência dessa degradação.

Os resultados de caracterização morfológica dos filmes mostraram os mesmos completamente fechados e sem a presença de rachaduras. Este fato foi muito importante para a escolha dos melhores parâmetros de crescimento, tendo em vista as dificuldades que envolvem o crescimento de diamante sobre substratos de titânio. Foi possível comprovar através das análises de Raman e Raios x a alta qualidade dos filmes e os picos característicos relacionados com a presença do diamante assim como a influência do dopante nestes espectros.

As caracterizações em função do tempo de deposição permitiram concluir que os filmes crescidos por 24 h evidenciaram um melhor crescimento do tipo colunar. Neste sentido, foi possível verificar uma melhor qualidade e definição do tamanho dos grãos, o que levou a uma maior pureza do diamante depositado sem a presença de carbono do tipo não-diamante, se comparado com os eletrodos crescidos por 7 h.

As caracterizações eletroquímicas através do estudo de janela de potencial mostraram o grande intervalo de potencial de trabalho dos eletrodos ratificando os mesmos como bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos. Já através do estudo de cálculo de área ativa dos eletrodos foi possível observar uma tendência do aumento dessa área com o aumento do nível de dopagem, com o triplo de área ativa em relação à área geométrica dos mesmos. Este resultado está associado tanto ao tratamento com jateamento de pérolas de vidro na superfície de titânio, antes do crescimento do DDB, bem como à rugosidade intrínseca do filme de diamante microcristalino.

Os tratamentos eletroquímicos mostraram que os eletrodos de DDB são eficientes na remoção da cor das soluções e da porcentagem de COT presente nas mesmas. Ainda, através da técnica CLAE foi possível observar que os intermediários formados durante as degradações possuem caráter mais polar do que o corante em estudo com a provável formação de compostos orgânicos alifáticos. As análises de Cromatografia de Íons confirmaram também a quebra da molécula do corante RO16 devido à formação de íons nitrato como resultado dessa degradação.

O eletrodo que se mostrou mais eficiente em todos esses estudos foi o de dopagem intermediária ($15.000 \text{ ppm} \sim 7.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e tempo de deposição de 24 h. Esse comportamento pode ser justificado por este eletrodo apresentar um crescimento de grãos melhor definidos levando a um diamante de maior pureza. Portanto, a dopagem intermediária foi suficiente para uma boa condutividade do filme sem uma grande contribuição das impurezas geradas durante o processo de crescimento. Essas impurezas podem ser advindas tanto do carvão de tungstênio (CW), formado pelo ataque do boro ao filamento, ou pelas ligações sp^2 presentes no contorno de grão. Essas duas contribuições tendem a ser majoradas para filmes mais finos e/ou com dopagens superiores a 10^{21} cm^{-3} .

A continuidade do estudo relacionado ao crescimento dos filmes de DDB é importante, pois através do mesmo será possível avaliar o efeito conjunto dos diferentes níveis de dopagem para diferentes concentrações de CH_4 na mistura gasosa. Além disto, a investigação da influência do nível de dopagem e da concentração de CH_4 na morfologia, na qualidade e na estrutura destes filmes irá complementar este estudo. Tanto o controle da dopagem como da razão sp^2/sp^3 do filme são importantes para avaliar a eficiência desses eletrodos para aplicação em processos oxidativos avançados.

Quanto à aplicação desses eletrodos na degradação do corante RO16 muitos parâmetros ainda podem ser mais bem avaliados. Dentre este, por exemplo, realizar um estudo do melhor eletrólito suporte, melhor tempo de tratamento dessas soluções, influência do pH dessas soluções que serão degradadas, para assim aplicar esses eletrodos de alto desempenho na degradação do corante em estudo. Ainda, é necessário um estudo

detalhado para se propor uma rota de degradação deste corante. Para este fim as técnicas analíticas de Cromatografia de Íons, Carbono Orgânico Total, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência serão certamente utilizadas como também a inclusão da técnica de Cromatografia Gasosa com Detector de Massas, que permitirá uma maior acuidade na análise dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JARDIM, W. F. As indústrias químicas e a preservação ambiental. **Revista de Química Industrial**, v. 692, p. 16-18, 1993.
- [2] LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, March 1993.
- [3] BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo: CETESB - 1993. 764p.**
- [4] PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, May 2004.
- [5] CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, July 2002.
- [6] SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 59-72, December 1996.
- [7] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, n. 2, p. 236-240, January 2010.
- [8] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 1-2, p. 95-101, August 2007.
- [9] MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 138-144, June 2009.
- [10] GOZMEN, B.; KAYAN, B.; GIZIR, A. M.; HESENOV, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 129-136, August 2009.
- [11] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, Janeiro/Fevereiro 2000.
- [12] RAGHU, S.; LEE, C. W.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; BASHA, C. A. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents – A comparative approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 748-754, November 2009.

- [13] ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024-2030, February 2009.
- [14] KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, Janeiro/Fevereiro 2002.
- [15] CIARDELLI, G.; RANIERI N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 567-572, February 2001.
- [16] KUNZ, A.; MANSILLA, H.; DURÁN, N. A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. **Environmental Technology**, v. 23, n. 8, p. 911-918, August 2002.
- [17] CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393-399, July 2002.
- [18] KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; MARECHAL, A. M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 67-78, July 2002.
- [19] PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J. A. G.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, n. 1, p. 63-74, February 2002.
- [20] MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, n. 1.3, p. 231-241, February 2003.
- [21] TIBERTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 61-64, Janeiro/Fevereiro 2005.
- [22] RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D.P. fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651-2670, May 2006.
- [23] BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; SUMODJO, P. T. A.; JULIAO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopados com boro.

Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 317-325, Março/Abril 2005.

[24] TERRANOVA, M.L.; ROSSI, M.; VITALI, G. Structural investigation of the titanium/diamond film interface. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3552-3560, September 1996.

[25] BUCCIONI, E.; BRACA, E.; KENNY, J.M.; TERRANOVA, M.L. Processing-structure/adhesion relationship in CVD diamond films on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 1, p. 17-24, January 1999.

[26] FU, Y.; DU, H.; SUN, C.Q. Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium. **Thin Solid Films**, v. 424, n. 1, p. 107-114, January 2003.

[27] Braga, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substratos de titânio puro poroso: uma proposta como aplicação de eletrodo**. 2008, 35p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

[28] BRAGA, N. A.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. C. A.; PIORINO, F. N. Aspectos Relacionados à Obtenção e à Caracterização de Titânio com Porosidade Tridimensional. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 119-124, Maio 2008.

[29] SILVA, L. L. G.; FRANCO, M. K.; YOKAICHIYA, F.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J. Synchrotron radiation X-ray analysis of boron-doped diamond films grown by hot-filament assisted chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 2, p. 153-159, February 2002.

[30] FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, August 2002.

[31] DAVIS, R. F. **Diamond Films and Coatings: development, properties and applications**. New Jersey: Noyes Publication, 1993. cap. 8, 422-437 p.

[32] ARGOITIA, A.; ANGUS, J. C.; MA, J. S.; WANG, L.; PIROUZ, P.; LAMBRECHT, W. R. L. Heteroepitaxy of diamond on c-BN: Growth mechanisms and defect characterization. **Materials Research Society**, v. 9, p. 1849- 1865, July 1994.

[33] DINIZ, A. V. **Estudos para a obtenção de eletrodos a partir de filmes finos de diamante CVD dopados com boro em grandes áreas e aplicações em sistemas de limpeza de água**. 2002. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 2002.

- [34] JIA, F.; BAI, Y.; QU, F.; ZHAO, J.; ZHUANG, C.; JIANG, X. Effect of B/C ratio on the physical properties of highly boron-doped diamond films. **Vacuum**, v. 84, n. 7, p. 930-934, March 2010.
- [35] PLESKOV, Yu. V.; SAKHAROVA, A. Ya.; KROTOVA, M. D.; BOUILOV, L. L.; SPITSYN, B. V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 228, n. 1-2, p. 19-27, August 1987.
- [36] COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 27, p. 7048-7055, November 2009.
- [37] CARVALHO, C.; FERNANDES, A.; LOPES, A.; PINHEIRO, H.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1316-1324, April 2007.
- [38] ELAHMADI, M. F.; BENSALAH, N.; GADRI, A. Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1163-1169, September 2009.
- [39] ANDRADE, L. S.; TASSO, T. T.; SILVA, D. L.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2024-2030, February 2009.
- [40] HAMZA, M.; ABDELHEDI, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 627, n. 1-2, p. 41-50, March 2009.
- [41] MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.A.; RODRIGO, A.; Comninellis, C. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. 79-83, February 2003.
- [42] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, September 2009.
- [43] FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-Ethylanthraquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 601, n. 1-2, p. 63-67, March 2007.

- [44] GOLDSTEIN, J.J.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A.D.; LYMAN, JR. C.E; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron and x-ray microanalysis**. 2. ed. New York:Plenum Press, 1992. 466 p.
- [45] SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K. Raman Spectrum of Diamond. **Physical Review B**, v. 1, n. 4, p. 1687-1698, 1970.
- [46] BRUNDLE, R. C.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth- inemann, 1992.
- [47] CULLITY, B. D.; STOCK, R.S.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Adison-Wesley, 1978. 664 p.
- [48] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed, São Paulo: Thomson Learning, 2007. p. 883-904
- [49] DETERMINACION DEL CARBONO ORGANICO TOTAL (TOC). Disponível em: <<http://personal.us.es/jmorillo/medicion5/COT.pdf>>. Acessado em 25 de maio de 2010.
- [50] HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p. 556- 600.
- [51] LANÇAS, F. M. **Cromatografia em Fase Gasosa**. 1ª ed. São Carlos: Acta Eventos, 1993. p. 240.
- [52] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 5ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. p. 28-30.
- [53] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – fundamentals and applications**. 5ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 213-231.
- [54] CATTERALL, K.; MORRIS, K.; GLADMAN, C.; ZHAO, H.; PASCO, N.; JOHN, R. The use of microorganisms with broad range substrate utilization for the ferricyanide - mediated rapid determination of biochemical oxygen demand. **Talanta**, v. 55, p. 1187-1194, August 2001.
- [55] BRAGA, N. A.; CAIRO, C. A. A.; ALMEIDA, E. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. **Diamond e Related Materials**, v. 17, n. 11, p. 1891-1896, November 2008.
- [56] GRÖGLER, T.; ZEILER, E.; DANNENFELDT, M.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R. F. Growth stages of chemical vapor deposited diamond on the titanium alloy Ti-6Al-4V. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 11, p. 1658-1667, October 1997.

- [57] TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; PEÑA, A. F. V.; LEITE, N. F.; BARANAUSKAS, V.; SALVADORI, M. C. Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, n. 11, p. 1255-1259, October 1995.
- [58] FERREIRA, N.G.; ABRAMOF, N.F.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Analysis of residual stress in diamond films by x-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 4, p. 2466-2472, February 2002.
- [59] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001 Tese (Doutorado em Ciência no curso de Física na Área de Física de Plasma)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- [60] ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1288-1294, February 1996.
- [61] MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P. J.; SMITH, J. A.; ROSSER, K. N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 105-117, November 2008.
- [62] BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; MURET, P. Non-destructive determination of boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman Spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 2, p. 282-286, February 2004.
- [63] MARTIN, H.B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J.C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. L133-L136, June 1996.
- [64] DINIZ, A.V.; FERREIRA, N.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, March/July 2003.
- [65] AZEVEDO, A.F.; MENDES DE BARROS, R.C.; SERRANO, S.H.P.; FERREIRA, N.G. SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 5973-5977, September 2006.
- [66] SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A.P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4612-4619, February 2006.

[67] ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro, 3^a ed. Porto alegre: Bookman 2006. 588p.

[68] ROCHA, R.S.; BEATI, A.A.G.F.; OLIVEIRA, J.G., LANZA, M.R.V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 354-358, Setembro 2009.

[69] FERREIRA, N.G.; ABRAMOF, E.; CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J. Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Carbon**, v. 41, p. 1301-1308, February 2003.

APÊNDICE A: PUBLICAÇÕES

MIGLIORINI, F.L.; ALVES, S.A.; LANZA, M.R.V.; BRAGA, N.A.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Anodic Oxidation of Wastewater Containing the Reactive Orange 16 Dye Using Heavily Boron-Doped Diamond Electrodes. Submetido ao Journal of Hazardous Materials, 2011.

MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N.A.; BALDAN M.R.; FERREIRA N.G. Obtenção e caracterização de filmes de diamante microcristalino dopado com boro depositados sobre substratos de titânio puro. In: I Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2010, São José dos Campos.

ALVES, S.A.; MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N.A.; FERREIRA, N.G.; BALDAN, M.R.; LANZA, M.R.V. Oxidação eletroquímica de corante reativo alaranjado 16 com eletrodos de Ti/BDD com diferentes teores de boro. In: XIX Congreso de La SIBAE/XXXI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química., 2010, Madrid.

MIGLIORINI, F. L.; ALEGRE, M.D; ALVES, S.A.; BRAGA, N.A.; BALDAN, M.R.; LANZA, M.R.V.; FERREIRA, N.G. B/C ratio effect on the performance of BDD/Ti electrodes for reactive orange 16 dye degradation. In: IX Brazilian MRS Meeting, Encontro da SBPMat 2010, Ouro Preto.

MIGLIORINI, F. L.; ALVES, S.A.; BRAGA, N.A.; BALDAN, M.R.; LANZA, M.R.V.; FERREIRA, N.G. BDD/Ti Electrode for Reactive Orange 16 Dye Electrochemical Oxidation. In: New trends on the boron-doped diamond electrode-Simpósio SBQ, 2010, Águas de Lindóia.

LANZA, M.R.V.; ALVES, S.A.; MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N.A.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; BERTAZOLI, R. A comparative study of electrochemical oxidation of the tebutyuron using DSA-Cl₂, DSA-O₂ and Ti/BDD electrode. In: The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2010, Nice.

ALVES, S.A.; REIS, R.M.; MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N.A.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; LANZA, M.R.V.; BERTAZOLI, R. Estudo comparativo da oxidação eletroquímica do herbicida tebutirion utilizando eletrodos DSA-Cl₂, DSA-O₂ e diamante dopado com boro (Ti/BDD). 2010. In: workshop de Pós-Graduação: a nova pós-graduação do IQSC, 2010, São Carlos.