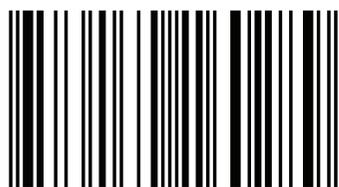


Crescimento de DDB com variação de B e C para tratamento de águas

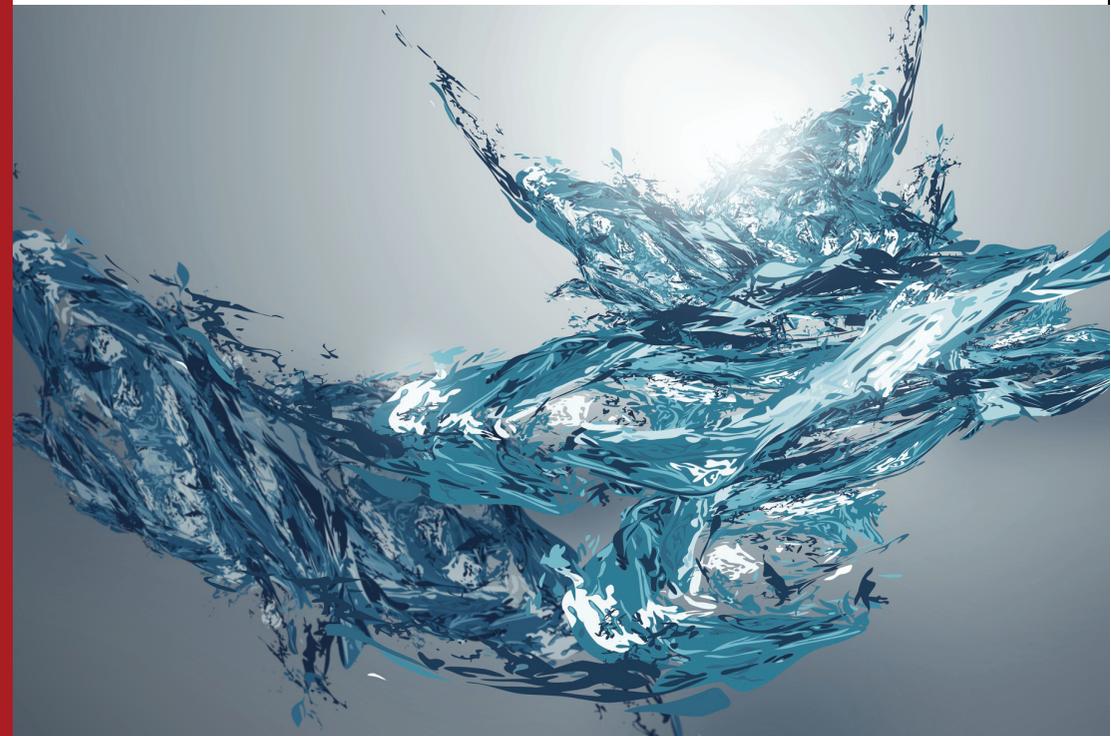
A proposta do livro foi desenvolver eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) crescidos sobre substratos de titânio com controle da hibridização sp^2/sp^3 , bem como de seus respectivos níveis de dopagem. Todos os eletrodos foram aplicados na degradação do corante Verde Brillante devido sua larga aplicação na indústria têxtil. A eficiência no processo de degradação foi acompanhada por técnicas analíticas como Espectroscopia na região do UVVis, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e medidas de Carbono Orgânico Total.

Possui graduação em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008). Mestrado e Doutorado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Tem experiência na área de Física, com ênfase em materiais.



978-613-0-16028-9

Produção e aplicação de filmes de DDB



Fernanda Lanzoni Migliorini · Neidenei G. Ferreira · Marcos R. V. Lanza

Crescimento de DDB com variação de B e C para tratamento de águas

Produção, caracterização e aplicação de eletrodos de DDB em tratamento de águas

 Novas Edições
Acadêmicas

**Fernanda Lanzoni Migliorini
Neidenei G. Ferreira
Marcos R. V. Lanza**

**Crescimento de DDB com variação de B e C para tratamento de
águas**

**Fernanda Lanzoni Migliorini
Neidenei G. Ferreira
Marcos R. V. Lanza**

Crescimento de DDB com variação de B e C para tratamento de águas

**Produção, caracterização e aplicação de eletrodos
de DDB em tratamento de águas**

Novas Edições Acadêmicas

Impressum / Imprensa

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Informação biográfica publicada por Deutsche Nationalbibliothek: Nationalbibliothek numera essa publicação em Deutsche Nationalbibliografie; dados biográficos detalhados estão disponíveis na Internet: <http://dnb.d-nb.de>.

Os outros nomes de marcas e produtos citados neste livro estão sujeitos à marca registrada ou a proteção de patentes e são marcas comerciais registradas dos seus respectivos proprietários. O uso dos nomes de marcas, nome de produto, nomes comuns, nome comerciais, descrições de produtos, etc. inclusive sem uma marca particular nestas publicações, de forma alguma deve interpretar-se no sentido de que estes nomes possam ser considerados ilimitados em matérias de marcas e legislação de proteção de marcas e, portanto, ser utilizadas por qualquer pessoa.

Coverbild / Imagem da capa: www.ingimage.com

Verlag / Editora:

Novas Edições Acadêmicas

ist ein Imprint der / é uma marca de

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Niemcy

Email / Correio eletrônico: info@nea-edicoes.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Publicado: veja a última página

ISBN: 978-613-0-16028-9

Copyright / Copirraite © 2015 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Todos os direitos reservados. Saarbrücken 2015

*A meu esposo André Lombardi Valenti e a meus pais Onivaldo e Maria
Jaqueline Migliorini.*

AGRADECIMENTOS

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

A meu esposo André, por estar o tempo todo a meu lado, incondicionalmente. Nos momentos mais difíceis, sempre me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém, gratificante etapa. Sou grata por cada gesto carinhoso, cada sorriso, cada conselho. Obrigada meu amor!

A meus pais Onivaldo e Jaqueline e meus irmãos, Guilherme e Neto, pela amizade, carinho e força em todos os momentos que precisei.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo LABEMAC, 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 por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência, fazer parte da minha vida nos momentos bons e ruins, por ser exemplo de profissional e de mulher.

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 amiga Andrea, que é muito mais do que uma amiga, é uma irmã que Deus me deu de presente. Obrigada por toda a ajuda, pela cumplicidade, e pela amizade sincera.

Às amigas Suellen e a Tanare , pela amizade, incentivo, carinho e discussões dos resultados.

À Vanessa Vasconcelos por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

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

À Lúcia Brison, do LAS, pelas imagens MEV deste trabalho. À Úrsula e ao Eduardo pelas medidas de Raios x. À Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do QISC por disponibilizar o equipamento (HPLC-MS) para a realização das análises e à Juliana Steter pelo auxílio na interpretação dos resultados de HPLC-MS.

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

E à FAPESP pela bolsa concedida (2010/18462-2).

RESUMO

Filmes de diamante dopados com boro crescidos sobre substratos de titânio foram sistematicamente estudados pelo controle da hibridização sp^2/sp^3 dos mesmos, bem como de seus respectivos níveis de dopagem. As amostras foram crescidas pela técnica da deposição química na fase gasosa ("Chemical Vapor Deposition"- CVD) utilizando um reator de filamento quente com adição de CH_4 de 1, 2, 6 e 10 sccm diluído em H_2 para um fluxo total de 200 sccm. Para cada concentração de CH_4 quatro níveis de dopagem foram estudados. As imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram filmes bem facetados, sem delaminações ou rachaduras. A razão sp^2/sp^3 dos filmes, ou índice de pureza ("purity index" - IP) e o índice de tendência de crescimento ("growth tendency index" - TC) foram calculados a partir das análises de Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difratomia de Raios-X, respectivamente. O índice TC foi utilizado para avaliar a competição entre o crescimento de diamante e a formação de TiC, que aumentou com a adição de CH_4 para todos os níveis de dopagem de boro estudados. As caracterizações eletroquímicas mostraram o amplo intervalo de potencial de trabalho dos eletrodos enquanto a transferência eletrônica do sistema $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ caracterizou os mesmos como quase reversíveis. Estimou-se através da técnica de Mott-Shottky Plot (MSP) o número de portadores de carga obtendo valores da ordem de 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} . Todos os eletrodos foram aplicados na degradação do corante Verde Brilhante devido sua larga aplicação na indústria têxtil. A eficiência no processo de degradação foi acompanhada por técnicas analíticas como Espectroscopia na região do UVVis, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e medidas de Carbono Orgânico Total. Os ensaios de degradação eletroquímica mostraram que os melhores resultados foram obtidos utilizando a menor concentração do eletrólito suporte ($0,1$ mol L^{-1}) na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} em uma temperatura de 25 °C. Estes resultados foram obtidos utilizando o eletrodo com a menor concentração de CH_4 (1 sccm) na dopagem de 15000 ppm de B/C, sendo que o mesmo, apresentou a maior queda de concentração do corante em um menor tempo de degradação. Além disso, esse eletrodo também apresentou a maior porcentagem de mineralização (72%) associada à maior redução dos compostos aromáticos. Este comportamento pode ser atribuído à alta qualidade cristalina e adequada condutividade desse filme associada a sua baixa densidade de carbono do tipo sp^2 no contorno grão.

DIAMOND GROWTH ON TITANIUM WITH CONTROLLED VARIATION OF BORON AND CARBON WITH SP²/SP³ HYBRIDIZATION AS HIGH PERFORMANCE ELECTRODE APPLIED TO WATER TREATMENT

ABSTRACT

Doped diamond films on titanium substrate were systematically studied by controlling their sp²/sp³ hybridization as well as their boron doping levels. Samples were grown by hot filament chemical vapor deposition technique at CH₄ additions of 1, 2, 6 and 10 sccm diluted in H₂ for a total flow rate of 200 sccm. For each CH₄ concentration four doping levels were studied. Scanning electron microscopy images depicted well faceted films without cracks or delaminations. The sp²/sp³ ratio as “purity index” (IP) and the “growth tendency index” (TC) were evaluated by Raman and X-ray spectra, respectively. GTI index was used in this work to analyze the competition between the diamond growth and TiC formation. A constant TC increase was observed as a function of CH₄ addition for the whole range of the boron doping studied. Electrochemical characterizations showed the wide potential window of the electrodes while the electronic transfer system Fe(CN)₆^{3-/4-} characterized them as quasi reversible. The charge carrier densities were estimated by Mott-Shottky plot (MSP) technique in the range from 10¹⁸ to 10²⁰ cm⁻³. These electrodes were applied to the degradation of Brilliant Green dye, which is widely used in the textile industry. The efficiency in the degradation process was followed by analytical techniques such as UVVis Spectroscopy, High Performance Liquid Chromatography, and measurement of Total Organic Carbon. The electrochemical degradation tests showed that the best results were obtained with the lowest concentration of the electrolyte (0.1 mol L⁻¹), at current density of 100 mA cm⁻², and at 25 °C. These results were obtained using the electrode with the lowest concentration of CH₄ (1 sccm) in doping of 15000 ppm B/C, because it showed the highest loss of dye in a shortest degradation time. In addition, this electrode also depicted a highest mineralization percentage (72%) associated to the greatest aromaticity reduction. This behavior can be attributed to the high crystalline quality and the suitable conductivity of this electrode associated to its low density of sp² carbon at the grain boundaries.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 3.1: (A) Layout externo do reator de filamento quente e (B) Layout interno do reator de filamento quente.....	23
Figura 3.2 - Célula eletroquímica.	27
Figura 4.1- Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	34
Figura 4.2- Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	35
Figura 4.3- Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	36
Figura 4.4- Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	37
Figura 4.5- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.	40
Figura 4.6- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.	40
Figura 4.7- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.	41
Figura 4.8- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.	41
Figura 4.9- Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	45
Figura 4.10- Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	45
Figura 4.11- Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	46

Figura 4.12- Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH ₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.	46
Figura 4.13- FWHM do pico (111) e a intensidade relativa dos picos I<111>/I<220> em função das diferentes concentrações de CH ₄ e dopagens: (A) 2000, (B) 7000, (C) 15000 e (D) 30000 ppm de B / C.	48
Figura 4.14- Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) função das diferentes concentrações de CH ₄ e dopagens: (A) (2000 ppm), (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm.	51
Figura 4.15- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 2000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).	54
Figura 4.16- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 7000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).	54
Figura 4.17- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 15000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).	55
Figura 4.18- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 30000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).	55
Figura 4.19- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 2000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).	58
Figura 4.20- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 7000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).	59
Figura 4.21- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 15000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30,50, 80 e 100 mV/s).	60
Figura 4.22- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 30000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).	61
Figura 4.23- Voltamograma cíclico de um sistema reversível e seus principais pontos [82].	63
Figura 4.24- Valores de ΔE _p em função da velocidade de varredura dos filmes DDB em relação às diferentes concentrações de CH ₄ (1, 2, 6 e 10 sccm) para as dopagens de 7000, 15000 e 30000 ppm.	64
Figura 4.25- I _{pa} como uma função da v ^{1/2} dos eletrodos com diferentes concentrações de CH ₄ para as dopagens de 7000, 15000 e 30000 ppm.	66
Figura 4.26- Curvas de MSP para o eletrodo de DDB na dopagem de 2000 B/C.	68
Figura 4.27- Os valores médios da (A) concentração de portadores de carga e dos (B) potenciais de banda plana (V _{fb}) para os eletrodos de diferentes dopagens e nas diferentes concentrações de CH ₄ na mistura gasosa e diferente dopagens.	69
Figura 5.1: Espectros de absorção das soluções contendo o corante Verde Brillhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm ⁻² , em meio eletrolítico de K ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) + 100 ppm do	

corante Verde Brilhante, entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.	73
Figura 5.2- Imagens das soluções do corante Verde brilhante eletrolisadas em meio de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando densidades de corrente de (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm^{-2} para o eletrodo de dopagem de 15000 ppm, em função do tempo de eletrólise.	74
Figura 5.3- Espectros de absorção das soluções contendo o corante Verde brilhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm^{-2} , em meio eletrolítico de K_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) + 100 ppm do corante Verde Brilhante entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.	75
Figura 5.4- Espectros de absorção das soluções do corante Verde Brilhante em diferentes concentrações.	77
Figura 5.5- Relação entre a absorbância máxima e a concentração de soluções de diferentes concentrações do corante Verde brilhante.	77
Figura 5.6- Curvas de decaimento da concentração do corante Verde Brilhante ($\lambda = 426 \text{ nm}$) em função do tempo de eletrólise nas diferentes densidades de corrente estudadas ($30, 75 \text{ e } 100 \text{ mA cm}^{-2}$) em função do tempo de eletrólise utilizando o eletrodo de dopagem de 15000 ppm.	78
Figura 5.7- Espectro de absorção da solução contendo o corante Verde Brilhante eletrolisada utilizando uma densidade de corrente 100 mA cm^{-2} , em meio eletrolítico de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 100 ppm do corante Verde Brilhante e temperatura de: (A) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (B) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.	82
Figura 5.8- Imagens das soluções do corante Verde Brilhante eletrolisadas utilizando densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e temperatura de: (A) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (B) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o eletrodo de dopagem de 15000 ppm, em função do tempo de eletrólise.	83
Figura 5.9- Curvas de decaimento da concentração do corante Verde Brilhante ($\lambda = 426 \text{ nm}$) em função do tempo de eletrólise para os eletrodos de dopagens de: (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (c) 15000 ppm e (D) 30000 ppm nas diferentes concentrações de CH_4	85
Figura 5.10- Relação da queda da C/C_0 em função das diferentes concentrações de CH_4 nos primeiros tempos de eletrólise para as dopagens: (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm.	87
Figura 5.11- Relação da queda da C/C_0 em função dos níveis de dopagem nos primeiros tempos de eletrólise para as concentrações de CH_4 de: (A) 1 sccm, (B) 2 sccm, (C) 6 sccm e (D) 10 sccm.	88
Figura 5.12- Cromatogramas das amostras do corante Verde Brilhante obtidos com uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes dopagens (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm para os eletrodos com concentração de 1 sccm.	92
Figura 5.13: Área cromatográfica total normalizada em função do tempo de tratamento com os eletrodos de diferentes dopagens (2000, 7000, 15000 e 30000 ppm).	93

Figura 5.14 - Fórmulas estruturais dos produtos de hidroxilação formados durante os primeiros 30 minutos de eletrólise: (I) 386; (II) 403; (III) 417; (IV) 330; (V) 363; (VI) 395.....	96
Figura 5.15 - Mecanismo proposto para a degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante usando o eletrodo de DDB. As espécies intermediárias foram identificados por HPLC/MS: (I) m/z = 386, (II), m/z = 346, (III) m/z = 182, (IV) fragmento neutro (não detectadas), (V) m/z = 165, (VI) m/z = 138, (VII) m/z = 166, (VIII) m/z = 148, (IX) m/z = 122, (X) m/z = 110, (XI), m/z = 116, (XII) m/z = 134, (XIII) m/z = 104, (XIV) m/z = 120, (XV) m/z = 90.	98
Figura 5.16- (A) Imagem MEV após degradação, (B) Espectro Raman e (C) XPS após e antes os ensaios de degradação para o eletrodo de dopagem de 15000 ppm na concentração de 1scm.....	102
Figura 5.17- (A) Janela de Potencial e (B) Reversibilidade do filme de dopagem de 15000 ppm na concentração de 1 sccm após os ensaios de degradação.	104

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 2.1: Principais características, vantagens e desvantagens dos tratamentos mais utilizados nas indústrias têxteis.....	11
Tabela 2.2: Potencial de oxidação para vários eletrodos.	14
Tabela 2.3: Alguns métodos utilizados na remoção e descolorização do corante Verde Brilhante.....	21
Tabela 3.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta neste estudo.	30
Tabela 5.1: Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante Verde Brilhante a partir da eletrooxidação, utilizando diferentes densidades de corrente.	79
Tabela 5.2: Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente aplicada para o eletrodo DDB.....	80
Tabela 5.3: Consumo energético em função da densidade de corrente aplicada (30, 75 e 100 mA cm ⁻²).	81
Tabela 5.4- Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função dos eletrodos com diferentes concentrações de CH ₄ e nas quatro dopagens estudadas.....	90
Tabela 5.5: Toxicidade das soluções contendo o corante Verde brilhante antes e após o tratamento eletroquímico.	100
Tabela 5.6: % de concentração de massa de C 1s e O 1s obtidas dos espectros de XPS.	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
POA	Processos Oxidativos Avançados
DDB	Diamante Dopado com Boro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
COT	Carbono Orgânico Total
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LC/MS	Cromatografia Líquida Acoplada a Detector de Massas
CONOMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
CVD	Chemical Vapor Deposition
MSP	Mott-Shottky Plot
NCD	Nanocrystalline Diamond
TC	Tendência de Crescimento
IP	Índice de Pureza
VC	Voltametria Cíclica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

I_d	Área integrada do pico de diamante
I_c	Área integrada das fases de carbono não diamante
A_d	Área do pico de diamante (111)
A_{TiC}	Área dos picos TiC (111) e (200)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
K_{pa}	Constante de velocidade aparente
E_{cell}	Potencial de célula
i	Corrente aplicada
t	Tempo de eletrólise
m	Massa de carbono orgânico removido

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. A indústria têxtil e os processos de tingimento	5
2.2. Corantes têxteis	6
2.3. Legislação ambiental	8
2.4. Métodos para o tratamento de efluentes	9
2.5. Tratamento eletroquímico	12
2.6. Degradação eletroquímica de corantes têxteis utilizando eletrodos de DDB	16
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1. Crescimento dos filmes de DDB.....	23
3.1.1. Reator de filamento quente	23
3.1.2. Preparação do substrato	25
3.1.3. Processo de semeadura ou “ <i>seeding</i> ”	25
3.2. Aplicação eletroquímica.....	26
3.2.1. Célula eletroquímica.....	26
3.2.2. Soluções eletroquímicas	28
3.2.3. Técnicas utilizadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB e as técnicas utilizadas na aplicação desses filmes	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1. Caracterização morfológica	33
4.2. Caracterização estrutural.....	39
4.2.1. Espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X.....	39
4.3. Caracterização eletroquímica	53
4.3.1. Janela de Potencial	53
4.3.2. Reversibilidade.....	57
4.3.3. Mott-Shottky Plot (MSP).....	67
5 APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE DDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE VERDE BRILHANTE	71
5.1. Variação da concentração do eletrólito suporte em função da densidade de corrente.	71

5.2. Variação da temperatura	82
5.3. Variação da concentração da dopagem em função da variação de CH ₄ nos eletrodos de DDB	83
5.4. Identificação de subprodutos de degradação do corante verde brilhante..	94
5.5. Ensaio de Ecotoxicidade	99
5.6. Estabilidade dos eletrodos.....	101
6 CONCLUSÕES.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO A- Publicações	123

1 INTRODUÇÃO

Um sério problema mundial é o desperdício de água potável, devido a sua utilização excessiva por muitas atividades industriais e agrícolas. Neste sentido, nas próximas décadas a disponibilidade de água limpa tende a ser um grande desafio, tendo em vista que as reservas de água doce são limitadas e devem ser protegidas [1]. O planeta Terra apresenta aproximadamente 75% de sua superfície recoberta por água, 97,5% desse percentual está presente nos oceanos e mares, dos 2,5% restantes aproximadamente 1% é própria para o consumo humano [2]. Alguns estudos apontam que as principais ameaças à qualidade da água no Brasil vêm do tratamento de esgoto ineficiente e da poluição oriunda da indústria e da agricultura. Em sete estados brasileiros, apenas 11% dos rios e mananciais foram classificados como bons. Segundo levantamento da ONG SOS Mata Atlântica, a água é ruim ou péssima em 40% dos 96 rios, córregos e lagos avaliados. A pesquisa foi realizada nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Espírito Santo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul [3].

Diante deste problema, um aspecto muito discutido nos dias atuais é o tratamento de efluentes tóxicos. Grande parte dos efluentes é descartada nos rios e córregos causando alterações catastróficas na qualidade das águas. O setor têxtil contribui de forma significativa nesta contaminação por estar presente no mundo todo e por gerar grandes volumes de efluentes tóxicos. Os principais problemas ambientais dessas indústrias estão relacionados com o descarte inadequado desses efluentes, uma vez que descargas de corantes têxteis ou produtos da sua degradação podem gerar produtos e subprodutos altamente tóxicos que na maioria das vezes possuem caráter mutagênico e carcinogênico [4]. Além destes despejos e resíduos gerados serem tóxicos aos seres vivos da região aquática, causando uma diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido e modificando as propriedades e características dos cursos d' água [5].

Considerando a necessidade de minimizar os impactos causados por diversos poluentes orgânicos presentes nesses efluentes, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos eficientes para degradação de diferentes classes de substâncias. Estes métodos visam reduzir ao máximo a complexidade química das moléculas, assim como os níveis de resíduos gerados [6-8].

Desta forma, a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) para a degradação de efluentes tóxicos, tem crescido muito nos últimos anos, principalmente quando há a necessidade de tratamentos complementares, que visem à remoção de contaminantes específicos ou o aumento da eficiência do sistema [9]. 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. Dentre eles, os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa promissora para esses fins, pois permitem a transformação prévia de certos compostos orgânicos em substâncias biodegradáveis ou levam, eventualmente, à formação de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. A grande vantagem destes métodos é que o reagente principal é o elétron e os resíduos adicionais gerados são mínimos [10]. Entretanto, um dos grandes desafios é o desenvolvimento dos materiais anódicos, os quais devem proporcionar eficiência na mineralização da matéria orgânica. Os ânodos contendo filme de Diamante Dopado com Boro (DDB) vêm sendo cada vez mais estudados para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, pois apresentam alta eficiência e comparado a outros tipos de eletrodos (como por exemplo, PbO_2 , $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e SnO_2), sem a necessidade de adição de agentes oxidantes e utilizando densidades de correntes moderadas ($\leq 100 \text{ mA cm}^{-2}$) [11,12].

Considerando os aspectos descritos acima, a proposta deste trabalho é a produção, caracterização e aplicação de eletrodos de DDB na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante. Neste sentido, investigou-se a influência da variação percentual do dopante e da concentração de CH_4 na

mistura gasosa, na morfologia, na qualidade, na estrutura destes filmes, bem como, no desempenho desses eletrodos na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica realizada ao longo do curso de doutorado. Nesta revisão são discutidos os aspectos fundamentais das indústrias têxteis, bem como os processos envolvidos no tingimento das mesmas. São apresentados também, as principais características dos corantes têxteis, a legislação ambiental que envolve o descarte desses efluentes gerados, os métodos utilizados para o tratamento desses efluentes, com ênfase no tratamento eletroquímico e alguns trabalhos publicados ao longo desses últimos anos sobre a degradação eletroquímica de corantes têxteis utilizando eletrodos de DDB.

No Capítulo 3 é descrito o processo experimental utilizado para o crescimento dos filmes de DDB, juntamente com as análises utilizadas para as caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímica dos mesmos. Além disso, a metodologia utilizada na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB com diferentes níveis de dopagem, sendo que para cada nível de dopagem foram estudados quatro variações de concentrações de CH_4 na mistura gasosa. As caracterizações morfológicas e estruturais foram estudadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difratomia de Raios-X. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas através de Medidas de Voltametria Cíclica (janela de potencial e estudo de reversibilidade) e medidas de Mott-Shottky Plot (MSP).

O Capítulo 5 apresenta a aplicação dos eletrodos DDB na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante. São apresentadas as degradações

utilizando eletrodos em quatro níveis de dopagem e em quatro diferentes porcentagens de CH_4 . As condições de degradação foram otimizadas avaliando os seguintes parâmetros de degradação: concentração do eletrólito suporte, densidade de corrente e temperatura de eletrólise. Nesta parte do estudo avaliaram-se estes parâmetros a partir de técnicas de Espectrometria UV/Visível e medidas de Carbono Orgânico Total (COT). Após as condições otimizadas é apresentado os resultados com o eletrodo que apresentou melhor desempenho de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e as medidas de Cromatografia Líquida Acoplada ao detector de massas (LC/MS), bem como a proposta da rota de degradação do corante verde brilhante.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A indústria têxtil e os processos de tingimento

A indústria têxtil pode ser considerada como um segmento de maior tradição dentro do setor industrial, exercendo, portanto grande importância na economia de vários países. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção [13], o Brasil está entre os cinco principais países produtores de confecção, e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos.

As técnicas de tingimento atualmente (empregadas) são escolhidas de acordo com a natureza da fibra, do tecido e das características estruturais do corante. Outros aspectos também são considerados, tais como, a fixação do corante no material a ser tingido, a uniformidade da coloração, a resistência aos agentes que propiciam o desbotamento e a existência de condições economicamente viáveis para sua utilização [14].

Segundo Guaratini e Zanoni [14] durante o processo de tingimento duas etapas são consideradas importantes: a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é realizada através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra. Ainda nesta etapa, o processo de tingimento pode ser obtido por dois métodos: contínuos ou descontínuos. Durante o processo contínuo o tecido, depois de impregnado em um banho preparado a partir de corantes sintéticos passa por uma secagem. Já durante o processo descontínuo, o tecido é submetido a um movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo, em que passa por um tanque contendo as tintas e os produtos auxiliares que promovem o ajuste da cor. O tratamento final é realizado através de técnicas de acabamento mecânico ou

químico com a finalidade de dar diversos tipos de resistência e acabamento ao produto final, adequadas à finalidade de uso.

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes, outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado [15].

2.2. Corantes têxteis

Os corantes são substâncias orgânicas com alto grau de coloração que são absorvidas pela matéria-prima têxtil e reagem com o material. São moléculas orgânicas altamente estruturadas, de difícil degradação biológica, são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato.

Podem-se utilizar duas formas diferentes para colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazendo com que o objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar a sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar os pigmentos dos corantes solúveis. Os pigmentos são pequenos corpúsculos de corantes insolúveis que, se misturados com aglutinantes, produzem tinta para coberturas. Estes pigmentos caracterizam-se por uma baixa toxicidade. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram, reagindo com o material a ser tingido. Estes materiais se caracterizam pela sua alta solubilidade e elevada toxicidade [15].

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela

fixação à fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e fixam os corantes a fibra). O grupo cromóforo mais comum é o azo (-N=N-), representando 60% dos corantes atualmente [16], e o segundo grupo mais importante é o antraquinona [17].

A classificação dos corantes pode ser realizada de acordo com o modo de fixação, que podem ser através de ligações iônicas ou covalentes, e ainda por meio de pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals [14], ou pelo grupo funcional que atua como cromóforo (azo, quinona, etc) [17].

Considerando o tipo de fibra que será tingida (algodão, poliéster, lã, etc), o corante pode ser classificado pelos métodos de aplicação, ou seja, pela maneira na qual o corante será fixado à fibra (direto, disperso, reativo, ácidos, etc) [14]. De acordo com o tipo de material a ser tingido esses corantes possuem características variadas, sendo assim, em uma etapa de tingimento podem ser usados mais de um tipo de corante, pertencentes a classes diferentes, resultante em grande variabilidade do efluente a ser gerado.

Estima-se que a produção mundial de corantes está entre 750.000 e 800.000 t/ano, sendo que cerca de 26.500 t/ano são consumidas no Brasil. Desta quantidade, cerca de 12% dos corantes são perdidos durante as etapas de produção e processamento. Esta perda é relativamente pequena comparada com outros poluentes, como por exemplo, pesticidas, solventes e detergentes, porém, é importante enfatizar que a aplicação destes materiais geralmente envolve diluição acarretando em um grande volume de efluente gerado [18]. Este efluente gerado é resultante da remoção das matérias-primas, como também dos reagentes químicos e corantes residuais utilizados no processamento [19]. Se o método de tratamento não for eficiente para degradar estruturas complexas e a diversificação da matriz durante o tingimento, quando estes forem lançados no meio ambiente, o impacto ambiental pode ser grandioso. Os indicadores de que a indústria têxtil gera excessiva carga poluidora são o grande volume gerado e a composição complexa dos efluentes

[14]. Deste modo, deve-se controlar o efluente bruto, caracterizando-o e realizando o monitoramento constante de sistemas de tratamento, além de investigar e desenvolver novos processos para evitar a contaminação do meio ambiente [16].

2.3. Legislação ambiental

É indicado por alguns estudos que aproximadamente 20% da cor introduzida no meio ambiente é de responsabilidade do setor têxtil. Mesmo não havendo restrições para a concentração de corantes, a descarga desse tipo de efluente não deve provocar coloração no corpo receptor e também não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencional [20].

Os riscos à saúde humana variam em função do tipo, forma e tempo de exposição ao corante, podendo causar dermatites e problemas respiratórios e, em casos de intoxicação crônica, podem ter efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Os efeitos carcinogênicos dos corantes podem ser potencializados pela biotransformação, isto é, pela ação de microrganismos produzindo substâncias de maior efeito carcinogênico, tais como aminas, toluidinas, benzidinas, entre outras, reforçando a importância de um tratamento adequado dos efluentes [21].

Foi estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, critérios para o uso dos recursos hídricos. Através da Resolução n° 430/2011, o CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando a Resolução n° 357/2005 [22]. Este documento reconhece que a saúde e o bem-estar, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela

deterioração da qualidade das águas, e que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água.

Percebe-se, então, a necessidade das indústrias geradoras desse tipo de poluição estarem voltadas ao compromisso com a sociedade através de um processo de gestão de resíduos que deve objetivar inicialmente a minimização de perdas e a melhor utilização dos processos, um arranjo geral otimizado, a redução do consumo de água, incluindo seu uso na manutenção e limpeza dos equipamentos, de forma que se acredita ser a eficiência industrial o primeiro passo para a eficiência ambiental [23]. Giordano, 1998 [23], também enfatiza a tecnologia como aliada ao processo na minimização de perdas e no aumento da eficiência de todo o processo, de forma que possa aperfeiçoar a produção e reduzir o impacto ambiental.

2.4. Métodos para o tratamento de efluentes

Vários estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de tecnologias que minimizem o volume gerado e a toxicidade dos efluentes têxteis, permitindo, não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização [18]. A seleção do método baseia-se na composição e natureza da solução a ser tratado, custo, seletividade do método e estabilidade dos materiais utilizados no processo [16, 20].

Na indústria têxtil especificamente, o tratamento de efluentes consiste na aplicação conjunta dos métodos físico-químicos e tratamento biológico [24]. Contudo, os corantes não são eficientemente degradados por sistemas biológicos tradicionais, sendo removidos, principalmente, por adsorção na biomassa que forma o lodo. As combinações dos métodos de tratamento de

efluentes dependem basicamente das características do efluente, qualidade requerida após o tratamento e o custo total dos processos. 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 [25].

Nos últimos anos, os POA têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos [26,27]. 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 ($\cdot\text{OH}$), 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, ozônio, entre outros, irradiação ultravioleta e oxidação eletroquímica [28]. 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. Na Tabela 2.2 são apresentadas as principais características, vantagens e desvantagens dos tratamentos mais utilizados nas indústrias têxteis.

Tabela 2.1: Principais características, vantagens e desvantagens dos tratamentos mais utilizados nas indústrias têxteis.

Tratamentos de efluentes	Características	Vantagens	Desvantagens
Tratamento Biológico	Neste tipo de tratamento, microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presentes em constituintes inorgânicos.	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade de operação; • Baixo custo; • Versatilidade na oxidação de um grande número de compostos orgânicos biodegradáveis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de tratamento longo; • Processo sensível às condições ambientais e as características do efluente, como por exemplo, a presença de materias tóxicos ou não biodegradáveis; • Grande quantidade de biomassa gerada; • Dificuldade de disposição do lodo; • Faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo.
Tratamento físico-químico	O processo de tratamento físico-químico abrange etapas de coagulação, floculação, flotação e sedimentação.	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada eficiência na remoção de material particulado; • Separação dos contaminantes da fase líquida 	<ul style="list-style-type: none"> • Acúmulo de lodo; • Uso de alguns coagulantes pode ser prejudicial ao ser humano e organismos vivos;
Tratamento eletroquímico	Oxidação de compostos orgânicos.	<ul style="list-style-type: none"> • Geralmente operam a temperatura ambiente; • Potencial pode ser controlado; • A escolha do material eletrodico pode garantir uma alta eficiência catalítica e menor custo operacional; • Facilidade para automação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo energético elevado.

2.5. Tratamento eletroquímico

A grande complexidade e diversidade, aliada às imposições de legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, que buscam um melhor tratamento dos efluentes, considerando custos, tempo e eficiência do processo para eliminar a contaminação e reutilizar a água [22]. Essas tecnologias são alternativas para os inúmeros problemas ambientais, ocasionados pela atividade industrial.

O estudo de aplicação de técnicas eletroquímicas no tratamento terciário dos efluentes, por exemplo, para eliminação de cor, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos [23-25]. Essas técnicas fornecem uma base para métodos ambientalmente compatíveis e podem oferecer opções viáveis para resolver problemas de contaminação.

O método eletroquímico consiste basicamente na eletrólise do efluente, com um potencial que seja capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até sua completa mineralização. Além disto, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada à adição de substâncias que elevam a condutividade do meio, os chamados eletrólitos suporte. Com a utilização de um material eletródico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação, por exemplo, do lodo, além disso, os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlados, facilitando a automação do sistema [27].

Dentre as características a se considerar nos processos eletroquímicos, as seguintes são vantajosas:

- a) Eficiência de energia: geralmente operam a temperatura ambiente comparada às dos processos equivalentes não eletroquímicos. Há, portanto, redução do risco de corrosão, de falha material e liberação acidental [29, 30]. Outro fato é que o potencial aplicado pode ser controlado. Os eletrodos e células são projetados de forma a

minimizar as perdas de energia frente à má distribuição de corrente, quedas de corrente e reações laterais. A escolha do material eletródico pode garantir uma alta eficiência catalítica e menor custo operacional [30];

b) Facilidade para automação: podem ser tratadas tanto pequenas como grandes quantidades de efluentes e sistemas inerentes de variáveis de processos eletroquímicos podem ser apropriados para facilitar o processo [30].

A degradação oxidativa de contaminantes orgânicos utilizando processos eletroquímicos pode ocorrer de duas formas: através de oxidação direta (ou oxidação anódica) ou através de oxidação indireta. A oxidação direta ocorre diretamente no ânodo através da geração de radicais hidroxilas fisicamente adsorvidos ($\bullet\text{OH}$ adsorvido) ou da geração de radicais hidroxilas quimicamente adsorvidos (formação do óxido, MO_{x+1}). Já a oxidação indireta se baseia na reação homogênea entre o contaminante orgânico e um forte oxidante, gerado em solução durante a eletrólise.

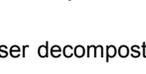
Para a oxidação direta ou anódica, processo utilizado neste trabalho, é proposto na literatura por Comminellis, um mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em soluções aquosas. Este mecanismo considera a natureza do material eletródico e a oxidação das substâncias orgânicas ocorrendo, simultaneamente com o desprendimento de oxigênio. Os autores consideram dois casos extremos: eletrodos ativos e os não-ativos [31,32]. Para esses dois casos, o processo inicia-se com a oxidação da água, gerando radicais hidroxilas adsorvidos no ânodo (M), conforme a equação 2.1:



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. Para ambos os casos a atividade eletroquímica e química dos ânodos está

diretamente relacionada com a interação entre os radicais hidroxilas gerados em suas superfícies. 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. Na Tabela 2.2 é apresentado o potencial de oxidação para diferentes eletrodos, inclusive o DDB.

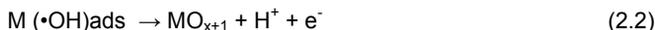
Tabela 2.2: Potencial de oxidação para vários eletrodos.

Eletrodo	Potencial de Oxidação (V)	Sobrepotencial de RDO (V)	Entalpia de adsorção M-OH	Poder oxidante do anodo
RuO ₂ - TiO ₂ (DSA [®] - Cl ₂)	1,4-1,5	0,18		
Ir O ₂ -TaO ₅ (DSA [®] - O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2-2,6	1,3		

Fonte: Kapalkae colaboradores, 2008 [33].

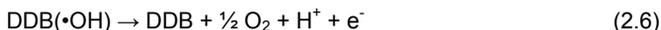
Desta maneira, para os eletrodos ativos a superfície do ânodo interage fortemente com os radicais •OH. Após a descarga de água, os radicais hidroxilas gerados participam da oxidação uma vez que são adsorvidas fortemente na superfície do ânodo e formam óxidos superiores (MO_{x+1}). Esses óxidos atuam 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:



O 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 exatada das interações entre os radicais hidroxilas gerados eletroliticamente (Equação 2.5) e a superfície do eletrodo não são conhecidos, porém considera-se que esses radicais hidroxilas são fisicamente adsorvidos na superfície do DDB.

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



Nestas reações esquemáticas, R é a fração do composto orgânico que precisa de um átomo de oxigênio para ser transformado em elemento oxidado. 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, como mencionado anteriormente. Desta forma, o eletrodo de diamante é considerado um ânodo de alto poder de oxidação, pois possui fraca interação entre DDB-radicais hidroxilas.

2.6. Degradação eletroquímica de corantes têxteis utilizando eletrodos de DDB

Diversos trabalhos publicados na literatura utilizam os eletrodos DDB na degradação eletroquímica de efluentes contendo corantes têxteis, isto porque o eletrodo DDB possui alto poder de oxidação e alto sobrepotencial para o desprendimento de O_2 se comparado a outros materiais. Martínez-Huitle e colaboradores [34] trataram eletroquimicamente um efluente real descartado por uma indústria têxtil brasileira utilizando como ânodo o eletrodo de DDB. A proposta desse trabalho foi a avaliação da aplicabilidade do processo de oxidação eletroquímica utilizando o eletrodo de DDB como alternativa de tratamento para a descoloração e mineralização da matéria orgânica de efluentes têxteis. Os autores mostraram que o eletrodo de DDB tem grande capacidade para remover poluentes orgânicos, em um tempo curto de eletrólise. A eliminação parcial da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a remoção da cor do efluente dependeu da densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}). Os autores ainda avaliaram a degradação do efluente empregando diferentes condições operacionais (densidade de corrente, temperatura, concentração de Na_2SO_4 e taxa de fluxo).

O eletrodo de DDB foi utilizado na remoção de um efluente real contendo o efluente têxtil reativo azul 19. Petrucci e colaboradores [35] estudaram o efeito da adição de carbonato e cloreto, bem como faixa de pH, temperatura e densidade de corrente aplicada. Observou-se que a descoloração foi afetada

negativamente pela adição de carbonato e favorecida pela adição de cloreto. Assim, a eficiência de descoloração foi obtida pela eletrogeração de espécies ativas de cloro e a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) e da DQO que se deu pela geração de radicais hidroxila produzidos na superfície do eletrodo.

Outros pesquisadores também realizaram eletrólises galvanostáticas para a degradação do corante reativo azul 19[12]. Esse estudo foi realizado com o objetivo de investigar o efeito de determinadas espécies de cloro ativo (Cl_2 e HClO) e da temperatura na degradação do corante. Foram realizados experimentos na presença e na ausência de íons cloreto e utilizando dois ânodos com diferentes poder de oxidação: o ânodo dimensionalmente estável (DSA-Ti/ TiO_2RuO_2) e o ânodo de diamante dopado com boro (Nb/DDB). Na ausência de íons cloreto na solução o ânodo de Nb/DDB, devido ao seu maior poder de oxidação, foi mais eficaz na descoloração da solução contendo o corante RB-19 do que o ânodo de DSA. No entanto, quando a descoloração foi realizada na presença de íons cloreto ambos os ânodos apresentaram melhores resultados, porém maiores taxas de descoloração foram obtidas com o DSA (pH 1, quando o cloro ativo é predominante na solução). Além disso, as maiores taxas de descoloração foram atingidas a 10°C , nesta temperatura a solubilidade das espécies de Cl_2 na solução aumentam. Desta forma os autores mostram que são as espécies de cloro ativo que facilitam a oxidação do grupo cromóforo presente no corante RB-19. Foram realizados experimentos também em pH 6,0 e a 25°C . Neste caso mais uma vez o eletrodo de Nb/DDB apresentou melhor poder de oxidação quando comparado com o DSA. Os pesquisadores justificam esse resultado pelo fato de que os radicais hidroxilas desempenham um papel crucial na oxidação de compostos orgânicos no geral.

Nava e colaboradores [36] compararam o desempenho de dois eletrodos de DDB, um tendo como substrato uma placa (2D) e o outro como uma rede (3D), sendo que o comportamento de ambos os eletrodos foi estudado em um reator do tipo filtro- prensa, na degradação eletroquímica do corante têxtil índigo. As eletrólises foram estudadas em meio de cloreto e em diferentes

densidades de corrente. A oxidação da matéria orgânica foi promovida, por um lado, através dos radicais hidroxilas adsorvidos (DDB ($\bullet\text{OH}$)) formados a partir da oxidação da água na superfície do DDB e, por outro lado, por meio de cloro ativo formado a partir da oxidação dos íons cloreto. Os autores discutiram o desempenho dos dois eletrodos em termos de eficiência de corrente e consumo de energia.

Scialdone e colaboradores [37] estudaram a remoção do corante ácido laranja 7. Os autores utilizaram eletrodo Nb/DDB, Na_2SO_4 como eletrólito suporte e concentração inicial de corante de $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$. Além disso, os experimentos foram realizados em uma célula de compartimento único em fluxo. A remoção da DQO foi elevada com pequena formação de intermediários de degradação e houve remoção completa da coloração do efluente.

Akrout e colaboradores [38] estudaram a oxidação eletroquímica de águas residuais sintéticas contendo o corante negro de amido, utilizando eletrodos de DDB. Nesse trabalho foi investigada a influência dos parâmetros estudados no processo de descoloração e na degradação da parte aromática da molécula do corante para avaliar o desempenho dos eletrodos. Os pesquisadores observaram que a diminuição do pH melhora a taxa de descoloração, que a degradação dos derivados aromáticos ocorre após 90 min de eletrólise e que o aumento da densidade de corrente tem um efeito considerável sobre a descoloração e pouco efeito sobre a degradação dos derivados aromáticos.

Para remoção de um efluente real contendo corante têxtil, Aquino e colaboradores [39] estudaram dois materiais anódicos (Nb/DDB e Ti/PbO₂). Os autores estudaram a degradação do corante variando a densidade decorrente aplicada, a temperatura e a concentração de NaCl adicionada. O eletrodo Nb/DDB apresentou maior eficiência com as seguintes condições otimizadas: densidade de 5 mA cm^{-2} e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$. A demanda química de oxigênio foi praticamente removida com carga de 7 kA h m^{-3} .

Migliorini e colaboradores [40] produziram filmes de DDB/Ti para estudar a degradação eletroquímica do corante reativo alaranjado 16. Os filmes foram produzidos com diferentes concentrações de dopagem, pela técnica de deposição química em uma fase vapor, utilizando o método de filamento quente. Os parâmetros de crescimentos foram controlados para a obtenção de filmes altamente dopados. Os autores nomearam os eletrodos como E1 e E2, com concentrações de aceitadores de 4,0 e $8,0 \times 10^{21}$ átomos.cm⁻³, respectivamente. Os níveis de boro foram avaliados por medidas de Mott-Schottky. A eficiência na degradação do corante para ambos os eletrodos foram analisados pelas técnicas de espectroscopia UV/ Vis, Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC). Os resultados mostraram que o eletrodo mais dopado (E2), apresentou melhor eficiência na degradação do corante alaranjado 16, em termos de diminuição da concentração do corante, como também na redução da aromaticidade das soluções. Este resultado também foi confirmado pela medida de TOC. Os autores justificam os resultados mostrando que existe uma relação direta entre a morfologia e as propriedades físicas dos eletrodos de DDB/Ti e o seu desempenho durante o processo de degradação.

Já os pesquisadores Tsantaki e colaboradores [41], estudaram a oxidação eletroquímica de efluentes têxteis utilizando eletrodo de DDB. Os experimentos de degradação foram realizadas com uma solução sintética contendo muitos componentes orgânicos, entre eles vários tipos de corantes e outros produtos inorgânicos auxiliares, bem como, um efluente real a partir de um processo de tingimento têxtil. O efeito de diferentes parâmetros operacionais foi estudado, tais como densidade de corrente ($4-50 \text{ mA cm}^{-2}$), concentração de eletrólito suporte ($0,1-0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4), o pH inicial da solução (1-12) e temperatura ($22-43 \text{ }^\circ\text{C}$). Foram investigadas no processo alterações no COT, na DQO e na cor das soluções. Os pesquisadores obtiveram como resultados a completa descoloração da solução, acompanhada de uma porcentagem de mineralização até 85%, dependendo das condições experimentais. O desempenho da

degradação foi melhor para maiores concentrações de eletrólitos e valores de pH mais baixos, enquanto o efeito da temperatura foi o mesmo nas duas condições experimentais.

No que se refere à degradação do corante Verde Brilhante, alguns trabalhos na literatura reportam a degradação por processos de eletrocoagulação, biodegradação, sonólise conforme apresentado na Tabela 2.3. Entretanto, a remoção deste corante utilizando eletrodo de DDB vem sendo investigada pelo nosso grupo e os dados serão apresentados nesta tese.

Tabela 2.3: Alguns métodos utilizados na remoção e descolorização do corante Verde Brilhante.

Método de Tratamento	Condições	Eficiência	Referência
Eletrocoagulação	<p>Eletrodos de Al</p> <p>$[C_{\text{corante}}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$</p> <p>pH=4-10</p> <p>Eletrólito: NaCl</p>	<p>99 % de remoção do corante utilizando uma densidade de corrente de $416,7 \text{ Am}^{-2}$ em 30 min.</p>	[42]
Biodegradação	<p>Aspergillus sp. strain CB-TKL-1</p>	<p>Descolorização em 72 h quando os microorganismos foram cultivados em condições aeróbias a 25°C.</p>	[43]
Sonólise	<p>$[C_{\text{corante}}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$</p> <p>pH= 6</p> <p>irradiações ultra-som- frequência de operação de 20 kHz e dissipação de energia fixa de 120W</p>	<p>93,2 % de degradação</p>	[44]

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrito o procedimento experimento utilizado na parte de crescimento e caracterização dos filmes DDB, bem como, todo o procedimento utilizado na caracterização eletroquímica e aplicação desses eletrodos na degradação do corante têxtil.

3.1. Crescimento dos filmes de DDB

3.1.1. Reator de filamento quente

Os substratos utilizados neste trabalho consistem de chapas de Ti com área superficial de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Os filmes de DDB foram crescidos pela técnica de deposição química na fase gasosa (“*Chemical Vapor Deposition*”- CVD), utilizando um reator de filamento quente, apresentado na Figura 3.1.

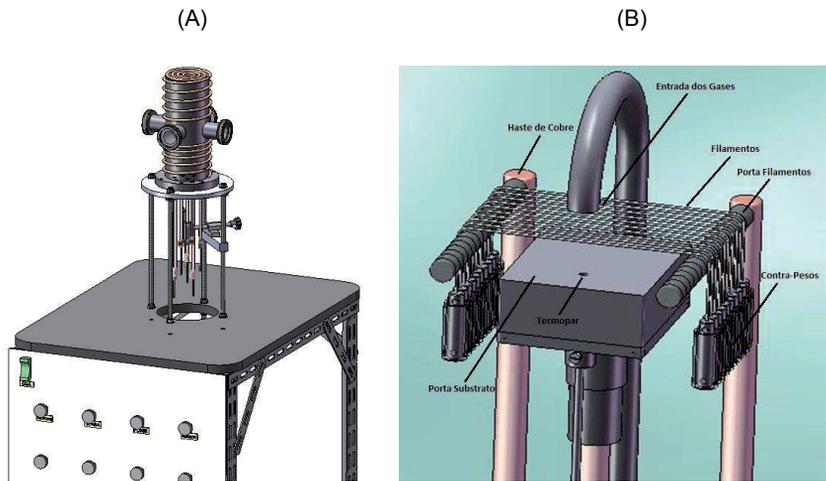


Figura 3.1: (A) Layout externo do reator de filamento quente e (B) Layout interno do reator de filamento quente.

Os experimentos foram realizados mantendo-se constantes a distância entre a superfície do substrato e os filamentos, a temperatura e a pressão, e variando-se o nível de dopagem e relação percentual entre os gases. Foram produzidos quatro conjuntos de amostras de diferentes dopagens, sendo que em cada conjunto foram realizados crescimentos com diferentes concentrações de CH₄. O percentual entre os gases utilizados nos quatro conjuntos foram de: a) 199 sccm de H₂ e 1 sccm de CH₄, b) 198 sccm de H₂ e 2 sccm de CH₄, c) 194 sccm de H₂ e 6 sccm de CH₄ e d) 190 sccm de H₂ e 10 sccm de CH₄ em um fluxo total de 200 sccm (centímetro cúbico por minuto- "*standard centimeter cubic minute*"). Em termos de porcentagem as concentrações de CH₄ de 1, 2, 6 e 10 sccm, correspondem a 0,5, 1, 3 e 5 %, respectivamente. A configuração experimental do reator utilizado para os crescimentos dos filmes de DDB foi:

- a) Sete fileiras de filamentos de tungstênio, distantes simetricamente uma da outra, estas foram dispostas sobre dos substratos de Ti.
- b) A distância entre a superfície do substrato e os filamentos foi mantida em 5 mm em todos os experimentos.
- c) A pressão de trabalho foi estabelecida em 40 Torr.
- d) A fonte de corrente contínua foi ligada variando-se a corrente vagarosamente até os filamentos acenderem, e depois até chegar à temperatura de trabalho do experimento que foi de 650° C. O controle de temperatura foi realizado por um termopar localizado no centro do porta-substrato.
- e) O tempo de crescimento para todas as amostras foi de 24h.

Para a dopagem dos filmes de DDB realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante, fez-se passar hidrogênio em uma linha adicional através de um borbulhador contendo óxido de boro (B₂O₃) dissolvido em metanol (CH₃OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no

reator. 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. 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. Foram preparadas diversas soluções de diferentes concentrações de B_2O_3 dissolvido em metanol que variaram de 2000, 7000, 15000 e 30000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. Considerando a adição do H_2 na linha adicional da dopagem com fluxo de 40 sccm, a porcentagem de gás das misturas gasosas de CH_4 de 1, 2, 6 e 10 sccm corresponderam a 0,42%, 0,84%, 2,56% e 4,34%, respectivamente.

3.1.2. Preparação do substrato

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, com o objetivo de 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 sequência, a superfície foi limpa com acetona em banho de ultrassom. Este processo é importante para a remoção de gorduras e outras impurezas que podem prejudicar a aderência do filme ao substrato.

3.1.3. Processo de semeadura ou “*seeding*”

Este processo é conhecido por semeadura, ou “*seeding*” em inglês, sendo realizado antes do crescimento do filme com o objetivo de aumentar a taxa de nucleação do mesmo. Um béquer devidamente tampado, contendo o substrato

de Ti mergulhado em solução n-hexano mais diamante particulado de $0,25\mu\text{m}$ foi colocado no banho de ultrassom por 60 min. Posteriormente o substrato foi colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 10 min no banho de ultrassom. Os substratos foram retirados e secos dentro da capela em condições ambiente e apenas os livres de manchas ou excesso de pó foram utilizados. O ultrassom promove o choque das partículas de diamante com a superfície do Ti, incrustando nesta as partículas que serão a base para o crescimento do filme.

3.2. Aplicação eletroquímica

3.2.1. 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 [45], de capacidade volumétrica de 500 mL. A Figura 3.3 apresenta a forma esquemática da célula eletroquímica utilizada nas caracterizações e nos tratamentos eletroquímicos.

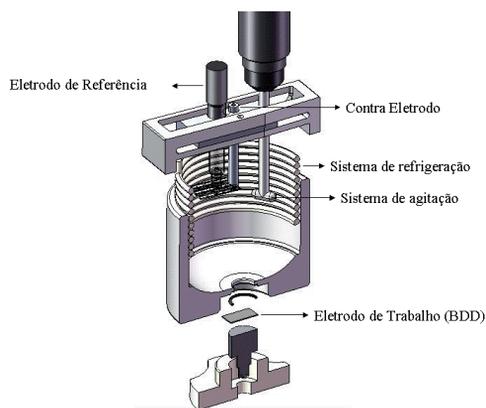


Figura 3.2 - Célula eletroquímica.

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) utilizado como eletrodo de referência. Um sistema de agitação Fisatom Modelo 710 também foi utilizado garantindo homogeneidade da solução 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. Para a realização das caracterizações eletroquímicas e das degradações utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-302 acoplado a um booster de corrente (BSRT-10A).

As degradações eletroquímicas foram realizadas em um tempo total de tratamento de 300 min. Estabeleceu-se a retirada de alíquotas de 15 em 15 min nos primeiros 90 min de tratamento e em seguida aumentou-se esse tempo para 30 min até o tempo de 180 min de tratamento e após esse tempo as

alíquotas foram retiradas de 60 em 60 min. Nos primeiros minutos de degradação as alíquotas foram retiradas em um intervalo de tempo menor, pois a queda da concentração do corante tende a ser mais acentuada nos primeiros tempos de tratamento. Foram tratados 450 mL contendo o corante Verde brilhante.

3.2.2. Soluções eletroquímicas

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

O estudo de janela de potencial foi realizado utilizando um eletrólito suporte de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e o estudo com relação à reversibilidade do sistema foi realizada em meio de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

A degradação do corante foi realizada utilizando uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ mg L}^{-1}$ do corante Verde Brilhante e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4 + 100 \text{ mg L}^{-1}$ do corante Verde Brilhante. Todas as soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas com água deionizada.

Para a realização das análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE- Shimadzu modelo 20A com detector UV SPD-20 A) 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 as análises de Cromatografia Líquida acoplada ao espectrômetro de massas (HPLC-MS (LTQ-Orbitrap Scientific Accela 1250 Pump)), oxidações eletroquímicas exaustivas (8 h) do corante verde brilhante foram realizadas a 100 mA cm^{-2} . Alíquotas foram coletadas em intervalos distintos e os intermediários aromáticos e alifáticos formados durante o processo de

mineralização do composto foram identificados HPLC-MS. Os subprodutos de degradação foram filtrados e extraídos com metanol, utilizando-se o método de extração em fase sólida (SPE–cartuchos). Posteriormente, amostras de degradação (20 µL), coletadas em intervalos de 30 min foram analisadas por HPLC-MS, utilizando uma C₁₈column(Ascentis® 15cm x 4.6mm, 3mM).

Para analisar a toxicidade das soluções foi realizada a análise da bioluminescência da bactéria marinha *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177- 104 Lyo BLX-5) antes e depois de cada ensaio de degradação. Para este estudo foi utilizado uma solução de controle no sistema de NaCl a 2% em pH 7. A condutividade e o pH das amostras foram corrigidos para os valores de 50 mS cm⁻¹ e 6 a 8,5, respectivamente . A partir da concentração da amostra mais concentrada, oito diluições consecutivas foram preparadas e a bioluminescência (a 490 nm) das soluções contendo a bactéria foi determinada após 15 min de incubação. A luminescência foi medida usando um bloco de incubação LUMIStherm automático (300 LUMIStox DR LANGE, ALEMANHA).

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

Reagentes	Procedência	Pureza
Ferricianeto de Potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$).	SYNTH	99,0%
Sulfato de Potássio (K_2SO_4)	ECIBRA	99%
Corante Verde Brilhante	ALDRICH	92%
NaCl	SYNTH	99%
Acetato de Amônio (CH_3COONH_4)	SYNTH	97%
Metanol grau HPLC (CH_3OH)	M. TEDIA	99,9%

3.2.3. Técnicas utilizadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB e as técnicas utilizadas na aplicação desses filmes

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes de DDB foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-equipamento Jeol JSM-5310), Espectroscopia de Espalhamento Raman (equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000 com um laser de argônio para a excitação (514,5 nm) com configuração de retroespalhamento) e Difratomia de raios-X (DRX- Difrômetro de raios-X de alta resolução Philips X' Pert MRD com monocromador de grafite e radiação Cu K α). 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. Através das imagens de MEV foi possível fazer uma análise da morfologia superficial, permitindo verificar a morfologia dos filmes. A forma e o tamanho dos grãos. Pela técnica de espectroscopia por espalhamento Raman foi possível determinar a presença das diversas fases do carbono e avaliar o nível de dopagem dos filmes. Já através da técnica de Difração de raios-X, foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e a qualidade cristalina do DDB, assim como, identificar todas as fases cristalinas presentes nos filmes.

Para o estudo das caracterizações eletroquímicas foi utilizada as técnicas de Voltametria Cíclica (VC), onde se estudou a janela de potencial e a reversibilidade de cada eletrodo e Mott-Shottky Plot (MSP), sendo possível obter os valores médios da concentração de portadores de carga de todos os filme de DDB estudados.

A eficiência do processo oxidativo na degradação do corante Verde Brilhante foi avaliada utilizando-se as técnicas de Espectrometria no UV/Visível (espectrofotômetro da Varian Cary 50 Scan na faixa de 200 a 800 nm utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm), Carbono Orgânico Total (COT- modelo TOC-VCPN Shimadzu) e através de Métodos Cromatográficos. A técnica de Espectrometria no UV/Visível 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. Os resultados de COT permitiram analisar a diminuição desses valores, tendo assim um indicativo da mineralização dos compostos orgânicos. A partir dos resultados de Cromatografia Líquida de Alta e Cromatografia Líquida Acoplada a Massa foi possível monitorar a redução na concentração dos compostos aromáticos durante as degradações eletroquímicas e identificar alguns intermediários da degradação durante os processos eletroquímicos.

Através das medidas de Ecotoxicidade (bactéria marinha *Vibrio fischeri* Gram-negativa (NRRL B-11177- 104 Lyo BLX-5) foi possível analisar a toxicidade das soluções antes e após as degradações eletroquímicas.

E por fim, a composição química da superfície do diamante antes e depois da eletrooxidação do corante Verde Brilhante foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) utilizando-se um espectrômetro Kratos Axis Ultra XPS e fonte monocromática de radiação de raios-X Al-K_α ($\lambda = 1486.5$ eV). Os fotoelétrons emitidos foram detectados utilizando um analisador hemisférico e resolução espacial 15 μm . Todas as medidas foram realizadas a uma pressão residual no interior da câmara principal de aproximadamente 10^{-9} Torr. Os espectros Survey foram coletados no range de 0 a 1100 eV, utilizando-se uma energia de passagem, Epass, de 80 eV, tempo de aquisição de 120 s e um número de espectros acumulados de 3 scans. As energias de ligação foram calibradas utilizando-se como referência o pico do Ag 3d igual a 368,3 eV e conferidas, por efeito de comparação, com o valor referente ao pico C 1s igual a 284,5 eV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB variando-se a dopagem e a concentração de $\text{CH}_4\%$ na mistura gasosa. Foram analisados todos os conjuntos de eletrodos de DDB conforme descrito anteriormente para cada dopagem variando-se a concentração de CH_4 .

4.1. Caracterização morfológica

A análise morfológica dos filmes de DDB através da caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura será apresentada por nível de dopagem e em função da % de CH_4 na mistura padrão nas Figuras de 4.1.à4.4.

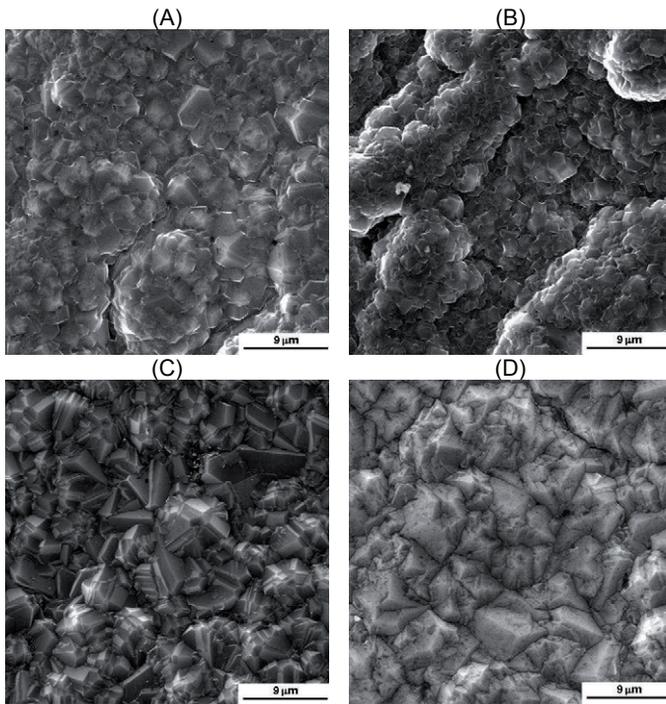


Figura 4.1- Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

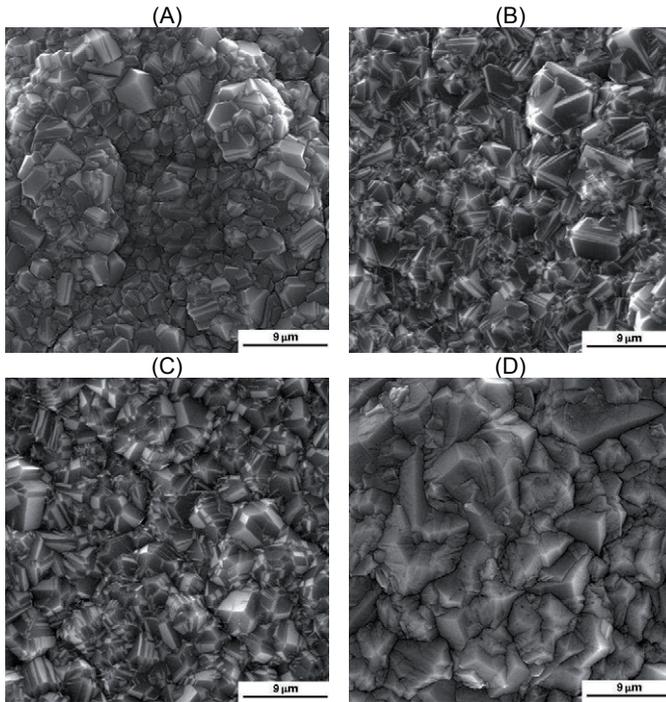


Figura 4.2-Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

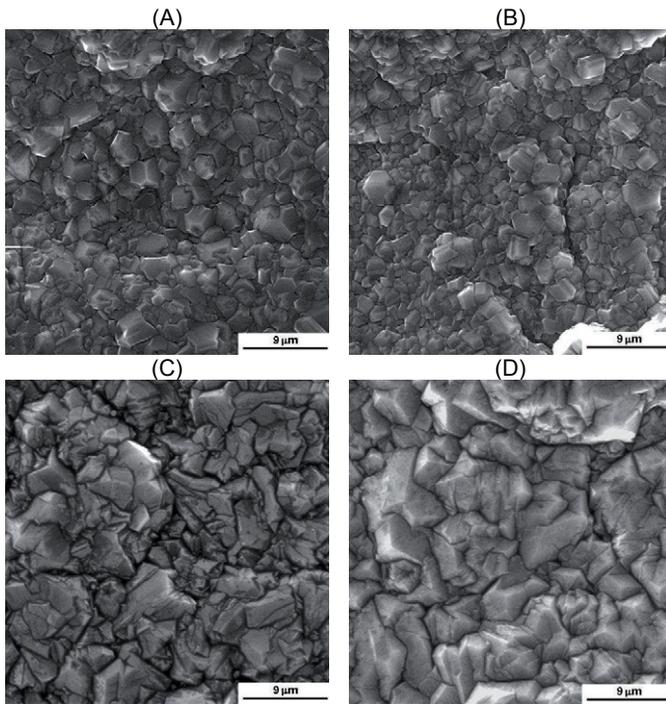


Figura 4.3-Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

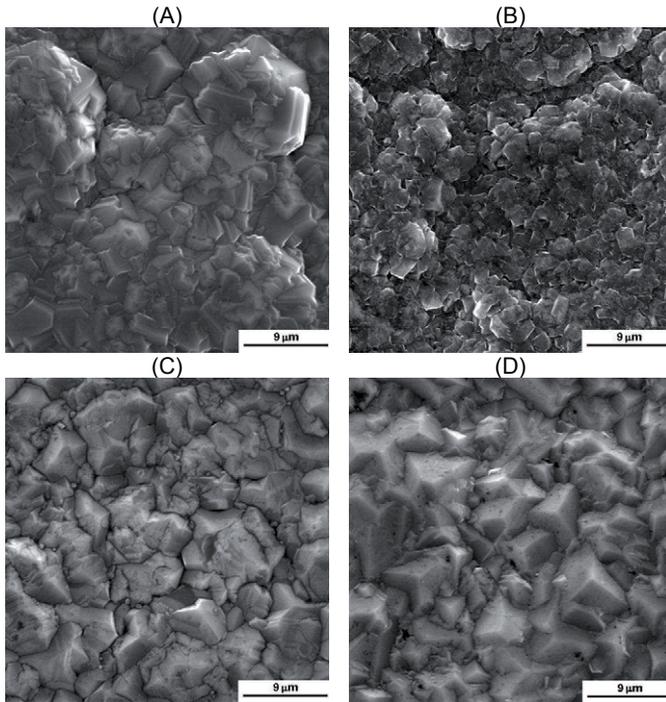


Figura 4.4-Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

As imagens MEV dos eletrodos DDB mostraram que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos. Considerando-se o desafio de crescer filmes de diamante em substrato de Ti, os DDB obtidos são uniformes, sem rachaduras ou delaminações. Este resultado é importante porque o crescimento de diamantes em substratos de Ti apresenta dois problemas. O primeiro refere-se à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre Ti e diamante. E o segundo está relacionado à formação de fases intermédias, tais como hidretos e carbonetos de titânio [46]. Desta maneira o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é, em si, um desafio, o qual se torna maior se tratando do crescimento de diamante em grandes áreas. Neste caso, os

parâmetros experimentais devem ser bem estabelecidos visando propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra.

O aspecto morfológico dominante dos filmes DDB é que estes são formados por grãos microcristalinos aleatoriamente orientados. Particularmente são esperados filmes com orientação (111). Esta orientação dominante na superfície do filme é justificada pela competição entre as diferentes orientações, ou seja, a direção com maior taxa de crescimento se sobrepõe à de menor taxa. Geralmente essas taxas de crescimento estão relacionadas com as condições experimentais, como por exemplo, concentração do gás carbonáceo envolvido no processo, da temperatura e de dopantes inseridos durante o processo, como o boro. Assim, a partir das condições experimentais estabelecidas é que favorecerá o crescimento com uma determinada orientação cristalográfica [47].

Comparando os crescimentos em função da concentração de CH_4 na mistura gasosa, pode-se observar que se formaram aglomerados de grãos à medida que houve o aumento da concentração de CH_4 , sendo que esta observação fica mais nítida a partir da transição do crescimento com 1 sccm para 6 sccm de CH_4 . Esta observação é mais nítida para os filmes de dopagens maiores (15000 e 30000 ppm). Para os filmes de dopagens menores esses aglomerados só são observados a partir da transição de 6 sccm para 10 sccm de CH_4 . Esta mudança na transição dos filmes mais dopados de ocorrer antes comparada com os filmes menos dopados, pode ser justificada considerando que de acordo com a literatura o aumento da dopagem leva também a um considerável aumento de carbono do tipo sp^2 , pois a taxa de crescimento diminui, conseqüentemente também o tamanho do grão [48]. Esta mudança leva a um aumento de densidade de contorno de grão, levando também a um considerável aumento de sp^2 presente nestas superfícies.

Jiang et. al [49] compararam filmes de diamante crescidos com baixa concentração de CH₄ (CH₄/H₂ (1%)) com filmes crescidos com alta de concentração de CH₄ (CH₄/H₂ (5%)). Os autores concluíram que os filmes produzidos com uma concentração maior de CH₄ (CH₄/H₂ (5%)) apresenta o tamanho do grão duas ordens de grandeza menor do que aqueles apresentados pelos filmes com uma concentração menor (CH₄/H₂ (1%)). Desta forma, este processo pode também levar à formação de diamante Nanocristalino(NCD-"Nanocrystalline Diamond"). Porém estes cristais de filmes de Nanodiamantes não são crescidos a partir dos núcleos iniciais, são consequência, por exemplo, de processos constantes de re-nucleação, ou seja, antes de um cristal de diamante crescer de forma colunar, um novo centro de crescimento é formado e o crescimento do cristal anterior é interrompido. Assim, pode-se obter filmes de diamante nanocristalinos [50,51]. Desta forma, comparando os resultados morfológicos dos filmes obtidos neste trabalho com os da literatura citada acima, pode-se dizer que com o aumento da concentração de CH₄ foram obtidos filmes com características que tendem para filmes NCD. Esta observação foi confirmada em todas as dopagens, porém em dopagens mais altas este efeito foi observado antes, devido a maior incorporação do dopante.

4.2. Caracterização estrutural

4.2.1. Espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X

Na espectroscopia de Espalhamento Raman, os espectros que foram obtidos numa faixa de 300 a 3500 cm⁻¹. Estes espectros são apresentados, por nível de dopagem e em função da % de CH₄ na mistura padrão nas Figuras de 4.5 a 4.8.

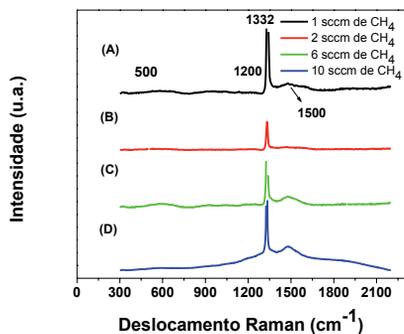


Figura 4.5- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.

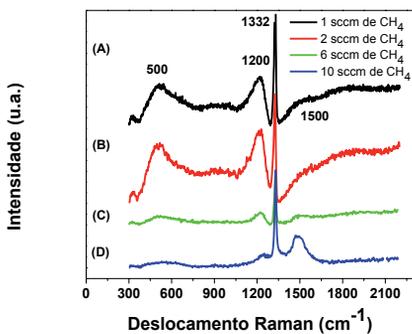


Figura 4.6- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.

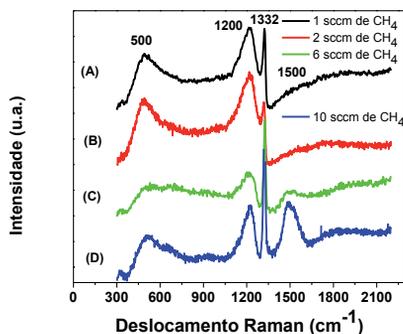


Figura 4.7- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.

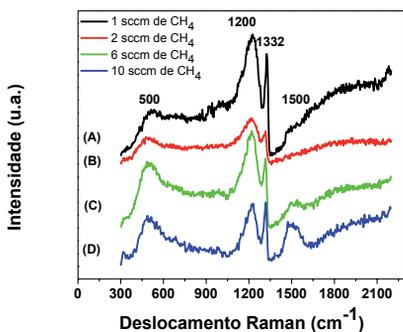


Figura 4.8- Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10sccm.

Os espectros de espalhamento Raman, para filmes de DDB, mostraram a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1} . Observou-se também o surgimento de uma banda em 1220 cm^{-1} , característica dos filmes de diamante dopados com boro, que é atribuída à desordem induzida na estrutura

do diamante devido à incorporação de boro [52-44]. Esta banda aumenta significativamente com o aumento do nível de dopagem associada a uma drástica redução no pico de diamante. O aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} também é observada. Esta banda é atribuída à vibração de pares de boro na estrutura do diamante [54]. Mais recentemente, Niu et al. [55] discutiram as propriedades eletrônicas e vibracionais dos filmes de DDB. Esses autores concluíram que as bandas em 500 e 1220 cm^{-1} são ambas sobrepostas incluindo não apenas vibrações C, mas também vibrações B-B e vibrações B-C, respectivamente. A banda em torno de 1580 cm^{-1} pode ser atribuída à banda-G (bandas gráficas) [54].

Comparando os espectros Raman em função das diferentes dopagens e das diferentes concentrações de CH_4 , é possível observar que para todos os níveis de dopagem estudados, a banda em torno de 1580 cm^{-1} torna-se mais pronunciada para os filmes crescidos com 6 sccm e 10 sccm de CH_4 . Estes resultados confirmam o aumento de ligações do tipo sp^2 incorporados nestes filmes com o aumento da adição de CH_4 , conforme esperado.

Particularmente, para os filmes crescidos com uma dopagem de 7000 ppm de B/C (Fig. 4.6), as bandas em 500 e 1230 cm^{-1} diminuem abruptamente e quase desaparecem para o filme crescido com uma concentração de 10 sccm de CH_4 (espectro D, Fig. 4.6). Este comportamento indica uma diminuição aparente da dopagem para este filme. Uma vez que a adição de boro foi mantida constante neste conjunto de amostras, a incorporação de boro pode seguir um caminho alternativo para as ligações do tipo sp^2 . Este caminho estaria associado com a incorporação do boro, preferencialmente nos interstícios, do que na incorporação real do boro na estrutura cristalina do filme [56]. Neste caso, a maior parte do B estaria presente em sítios que não contribuem para a continuidade dos estados eletrônicos. Estes sítios devem incluir os intersticiais, ou impurezas de carbono não-diamante presentes nos contornos de grão do filme.

Um segundo aspecto evidencia que, com o aumento da inclusão de boro a taxa de crescimento do filme diminui, o que leva a formação de filmes de grãos cada vez menores [48]. Esta mudança na superfície do filme leva a um aumento de densidade de contorno de grão, levando também a um considerável aumento de sp^2 presente nestas superfícies. Ou seja, uma consequência intrínseca da adição de boro é a maior participação de carbono do tipo sp^2 nos filmes de diamante. Esta diminuição na taxa de crescimento já foi reportado na literatura anteriormente [57,58,59].

De acordo com Cifre et al. [60] e Issaoui et al. [61], o boro afeta a formação do filme durante as primeiras camadas de crescimento (formação dos núcleos). Consequentemente, os níveis altos de dopagem promovem uma taxa de crescimento baixa quando comparados com as taxas de crescimento de filmes obtidos utilizando baixos níveis de dopagem. No entanto, a mudança na taxa de crescimento não pode estar relacionada apenas com a influência do boro, é considerar também o processo de dopagem utilizado neste trabalho. 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, assim, uma pequena quantidade de oxigênio da solução também pode contribuir para a variação da taxa de crescimento. O oxigênio é conhecido por gerar reações químicas alternativas com espécies na fase gasosa e consumir algumas espécies de carbono (formando ligações O-C e O-H que podem atacar de forma eficiente não somente as ligações do tipo sp^2 já formadas como as do tipo sp^3) [62] e espécies de boro (o oxigênio pode reagir com o boro durante o processo de dopagem formando óxido de boro nas paredes do reator, tornando-se uma fonte de boro incontrolável) [63]. Estes fatores em conjunto geralmente podem reduzir a taxa de crescimento do diamante. Na literatura é mostrado que, a probabilidade de incorporação de boro em filmes de diamante é reduzida por um fator de cerca de 100 quando 0,1% de oxigênio é utilizado em comparação com o caso em que não for utilizado fonte que contenha oxigênio [64].

Além disso, um terceiro aspecto está relacionado ao processo de crescimento CVD em filamento quente e novamente ao processo de dopagem utilizado. O B_2O_3 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 [65]. Desta forma, pode-se dizer que os filmes com maior concentração de CH_4 fazem a incorporação do boro mais facilmente nas ligações do tipo sp^2 (6 e 10 sccm) do que aqueles filmes com menores concentrações de ligações do tipo sp^2 (1 e 2 sccm), isto porque as bandas em 500 e 1220 cm^{-1} estão associadas às vibrações B-B e B-C da estrutura do diamante e não das ligações do tipo sp^2 [66].

Essas observações não são tão evidentes nas Fig. 4.7 e 4.8, para os filmes crescidos com níveis de dopagem mais elevados de 15000 e 30000 ppm de B/C, respectivamente, devido ao segundo aspecto discutido acima. É importante ressaltar que os filmes com dopagens mais elevadas já apresentam uma quantidade elevada de ligações do tipo sp^2 . Portanto, a contribuição associada com a adição de maiores concentrações de CH_4 são menos evidentes para estes filmes. Pode-se considerar que mesmo para filmes com alto teor de sp^2 a quantidade de boro a ser incorporado na estrutura do diamante foi muito alta, bem como no contorno de grão dos filmes.

Os difratogramas de raios-X obtidos para este trabalho são apresentados nas Figuras 4.9 à 4.12. Estes difratogramas foram coletados em um ângulo rasante de incidência de 1° ao longo da faixa de 30° a 80° . Por esta geometria de ângulo rasante a profundidade de penetração dos raios-X é reduzida, favorecendo a identificação das fases presentes nos filmes de DDB. Outra característica deste método é que permite iluminar uma área maior da amostra, podendo-se detectar camadas finas que podem estar presentes na interface filme/substrato como o TiC e o TiH.

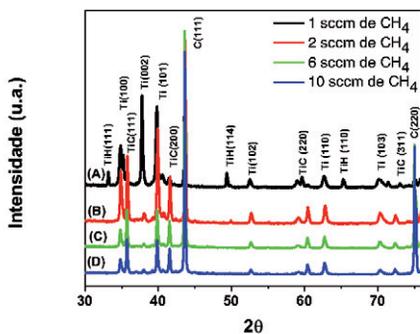


Figura 4.9-Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 2000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

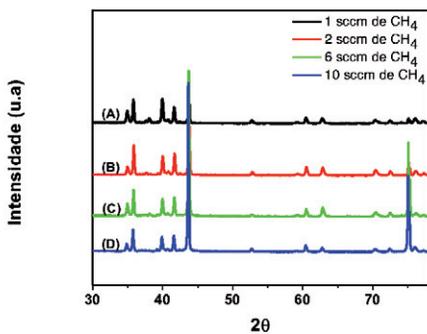


Figura 4.10-Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 7000 ppm com diferentes concentrações de CH₄ por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

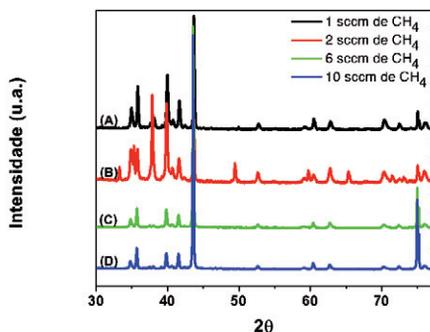


Figura 4.11-Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 15000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

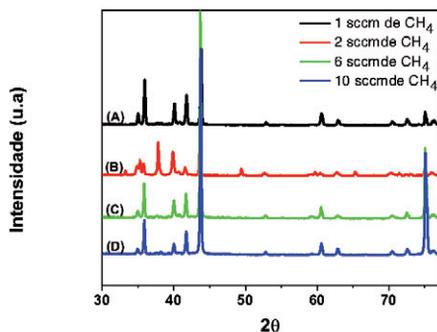


Figura 4.12-Difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio de 30000 ppm com diferentes concentrações de CH_4 por um tempo de deposição de 24 h. A) 1 sccm, B) 2 sccm, C) 6 sccm e D) 10 sccm.

Através dos difratogramas de raios-X, mostrados nas Figuras 4.9 a 4.12, é possível observar claramente os picos 2θ em 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) e (311), assim como a fase TiH

relacionada aos picos (114) e (110), a fase TiH_2 relacionada ao pico (111) e da fase do Ti relacionadas as picos (100), (002), (101), (102), (110) e (103) [46].

Para avaliar a influência na cristalinidade dos filmes de diamante em função da concentração de CH_4 nos quatro níveis de dopagens estudados, foi analisada a evolução das principais fases de crescimento de diamante apresentada pelos filmes de DDB deste trabalho, as fases (111) e (220), conforme mostradas nos difratogramas. Na Figura 4.13 apresenta-se a intensidade relativa dos picos de diamante na direção $\langle 111 \rangle$ e $\langle 220 \rangle$ ($I_{\langle 111 \rangle} / I_{\langle 220 \rangle}$), bem como a largura a meia altura do valor máximo (FWHM) do pico na direção $\langle 111 \rangle$.

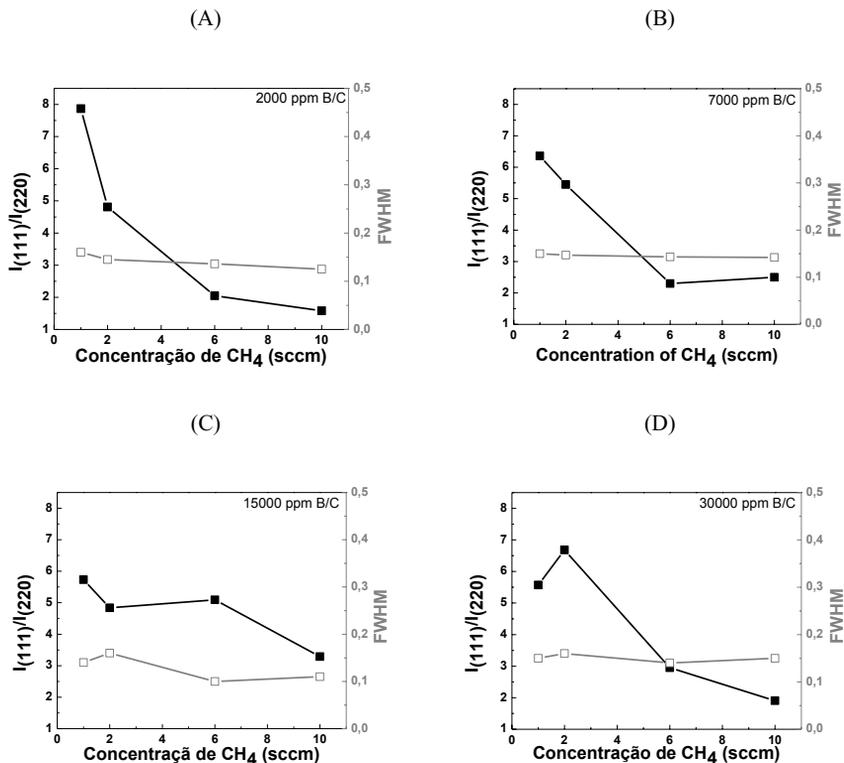


Figura 4.13- FWHM do pico (111) e a intensidade relativa dos picos $I_{(111)}/I_{(220)}$ em função das diferentes concentrações de CH₄ e dopagens: (A) 2000, (B) 7000, (C) 15000 e (D) 30000 ppm de B / C.

Para todos os níveis de dopagem estudados, observou-se que a razão $I_{(111)}/I_{(220)}$ diminuiu com o aumento da concentração de CH₄. Pode-se explicar esta diminuição considerando que de acordo com a literatura para filmes de diamante CVD, está bem estabelecido que a taxa de crescimento do plano (110) é mais elevada quando comparadas com as taxas de crescimento dos planos (111) e (100) [67,68]. Na ausência de um cristal facetado, como é o caso dos filmes crescidos com maiores concentrações de CH₄, é racional

assumir que o crescimento de setores nanométricos na direção $\langle 110 \rangle$ poderia se desenvolver mais rapidamente do que em outras direções. Neste sentido, sabe-se a partir de trabalhos da literatura [69,70], que a densidade de nucleação de filmes de diamantes em substrato de silício, crescidos a partir do método de filamento quente, aumenta com o aumento da concentração de CH_4 , favorecendo assim, o processo de re-nucleação associado ao plano de orientação (110).

Desta forma, comparando esses dados da literatura com os resultados apresentados neste trabalho, pode-se dizer que o aumento da intensidade do pico na direção $\langle 220 \rangle$ para os filmes crescidos com maiores concentrações de CH_4 , é um sinal da existência de uma alta fase não diamante [71]. Estes resultados também estão de acordo com os espectros Raman apresentados nas Figuras 4.5 a 4.8. Segundo Van der Drift [72], uma competição entre diferentes planos ocorre durante o crescimento do filme policristalino, ou seja, algumas orientações cristalinas crescem mais rapidamente do que as outras. Assim, a redução da intensidade $I_{\langle 111 \rangle} / I_{\langle 220 \rangle}$ está associada à elevada incorporação de carbono do tipo sp^2 nos filmes de diamante com o aumento da concentração de CH_4 , o que também leva a uma redução do tamanho de grão favorecendo a orientação $\langle 220 \rangle$ [73]. Outro resultado importante apresentado na Figura 4.13 é a largura a meia altura do valor máximo (FWHM) do pico na direção $\langle 111 \rangle$. Observa-se que em todas as dopagens estudadas, não houve mudanças consideráveis do valor da FWHM em função da concentração de CH_4 . Este resultado mostra que mesmo mudando as condições experimentais, os filmes de DDB obtidos foram de alta qualidade, pois o valor da FWHM praticamente se manteve constante, confirmando assim a cristalinidade dos mesmos.

Ainda no sentido de analisar as influências da variação da concentração de CH_4 e das dopagens estudadas, foram realizadas outras análises, o índice de pureza (IP) e a tendência de crescimento (TC). O índice de pureza, ou a razão

sp³/sp², dos filmes de diamante foi avaliada através dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia Raman. utilizando a seguinte equação 4.1 [74]:

$$IP = \frac{I_D}{I_D + I_C / 50} \quad 4.1$$

onde I_D e I_C correspondem às áreas integradas dos picos de diamante em torno de 1332 cm⁻¹ e das fases de carbono não diamante localizadas no Raman em torno de 1350 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, respectivamente. As áreas das curvas de diamante e carbono não-diamante foram deconvoluídas utilizando funções Lorentzianas.

Para avaliar a tendência de crescimento dos filmes (TC), foram utilizados os resultados obtidos a partir da técnica de Difração de raios-X. Esta análise avalia a contribuição de todas as fases presentes durante o crescimento, desde a superfície, passando pela interface e, finalmente, chegando até o substrato de Ti, ou seja, a relação TC pode fornecer informações sobre a competição estabelecida por átomos de carbono disponíveis durante o crescimento. Neste sentido, o total de radicais de carbono produzidos durante o processo de crescimento quando alcança o substrato ele pode ser envolvido na formação da camada de TiC pela difusão no volume do titânio ou ainda no crescimento do filme de diamante. As principais fases contendo carbono, encontradas nos espectros de raios-X dos filmes de diamante são: C (111), TiC (111) e TiC (200). Desta forma, a relação entre estes picos foi calculada pela equação 4.2 [75]:

$$T_c = \frac{A_D}{A_{TiC}} \quad 4.2$$

onde A_D e A_{TiC} são, respectivamente, a área dos pico de diamante (111) e a soma das áreas dos picos TiC (111) e (200) na faixa de 2θ de 34° a 45°.

Os valores calculados de IP e TC por meio dos espectros Raman e da difração de raios-X estão sendo apresentados na Figura 4.14. Estes resultados foram utilizados como indicadores da qualidade dos filmes e para o estudo da formação da intercâmara de TiC.

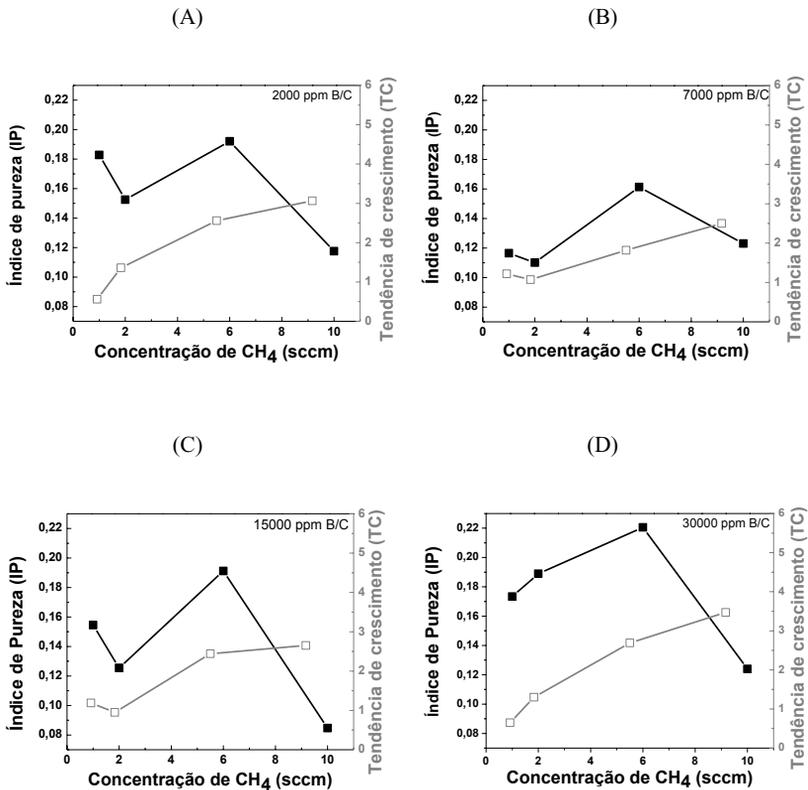


Figura 4.14- Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) função das diferentes concentrações de CH₄ e dopagens: (A) (2000 ppm), (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm.

Observando os resultados em termos de IP apresentados na Figura 4.14, é possível notar que para as concentrações de 1, 2 e 6 sccm os valores calculados foram crescentes ou valores muito próximos. Este comportamento foi observado em todas as dopagens estudadas. Já para a concentração de 10 sccm de CH₄, pode-se observar uma queda no valor do IP, quando comparado com as outras concentrações. Diante desses resultados é possível dizer que a concentração inicial de CH₄ está relacionada à razão das concentrações de C para H sobre a superfície do substrato durante o crescimento do filme [61]. Desta forma, quando a concentração de CH₄ se tornou alta (10 sccm), uma grande quantidade de radicais de carbono foi produzida e trazida até a superfície do substrato. Desta forma, houve a formação de uma alta razão da concentração de carbono para o hidrogênio atômico nas regiões próximas à superfície do substrato. Mas, devido à alta afinidade do titânio pelo carbono, a alta concentração de carbono favoreceu também a formação da camada TiC. Assim, o elevado teor de carbono não diamante aumentou quando não houve ataque efetivo do hidrogênio atômico, ou seja, acima de 6 sccm de CH₄. Deste modo a competição favoreceu o crescimento de ambos: filmes de DDB e da camada de TiC.

Neste sentido, analisando os resultados da TC também apresentados na Figura 4.14, pode-se dizer de acordo com a literatura [75], que os valores próximos de 1 (1 e 2 sccm) indicam que, da fração total de carbonos disponíveis, uma maior quantidade foi utilizada para o crescimento de diamante (111). Estes resultados também estão de acordo com os difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 4.9 à 4.12. Tais resultados deixaram evidente que as mudanças nas condições experimentais, certamente favorecem o crescimento de filmes de DDB com orientações cristalinas distintas, também associadas à predominância de fases não diamante no mesmo.

4.3. Caracterização eletroquímica

Nesta etapa do trabalho são apresentadas as análises dos resultados referentes às caracterizações eletroquímicas dos eletrodos de diamante depositados sobre substratos de Ti com diferentes concentrações de CH₄ nas diferentes dopagens estudadas. Foram realizados experimentos para a verificação da janela de potencial de trabalho, estudos da reversibilidade das reações de oxidação-redução em par redox e medidas de Mott-Shottky Plot, para avaliar o nível de dopagem dos filmes de DDB.

4.3.1. Janela de Potencial

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de Voltametria Cíclica (VC). Primeiramente realizou-se o estudo em eletrólito suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) para analisar a faixa de potencial de trabalho de cada eletrodo estudado neste eletrólito. Estes resultados estão apresentados nas Figuras de 4.15 a 4.18 para os eletrodos de DDB nas quatro dopagens estudadas (2000, 7000, 15000 e 30000 ppm) e nas diferentes concentrações de CH₄. Os experimentos foram realizados em uma solução de H₂SO₄ 0,1M com uma velocidade de 50 mV/s, considerando a área geométrica das amostras de 4,15 cm².

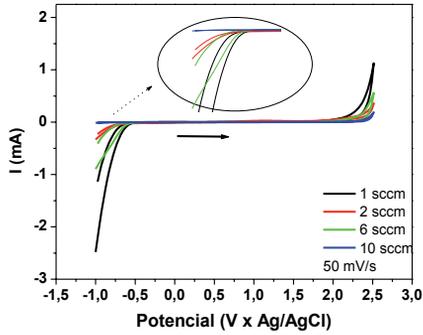


Figura 4.15- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 2000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).

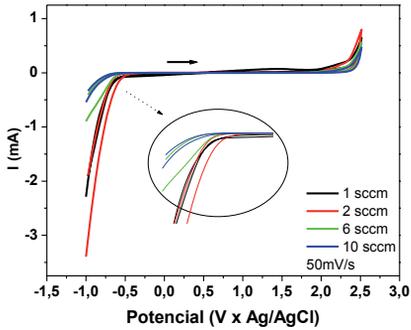


Figura 4.16- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 7000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).

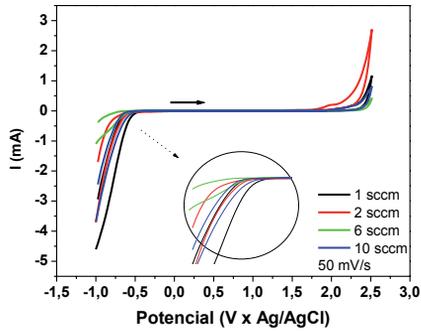


Figura 4.17- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 15000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).

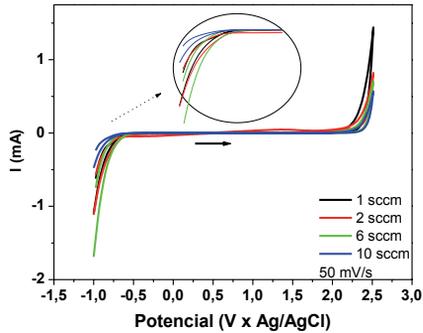


Figura 4.18- Janela de potencial dos filmes DDB com dopagem de 30000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm).

Observa-se através dos resultados apresentados nas Figuras 4.15 a 4.18 que os valores obtidos para a janela de potencial de trabalho dos eletrodos são da ordem de 2,5 V Vs Ag/AgCl. Este valor é comparável com os resultados descritos na literatura para estes filmes depositados sobre substratos de silício [76,77,78]. A vantagem do eletrodo de diamante possuir uma extensa janela de

potencial é o fato de que esta permite a detecção de reações de oxidação-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.

Em relação à reação de decomposição da água, verifica-se que a mesma ocorreu durante a aplicação do ciclo de potencial, para todos os eletrodos. É possível observar através desses resultados de janela de potencial, que a reação de geração de O_2 se iniciou em aproximadamente 2 V, e a reação de geração de H_2 , em aproximadamente -0,7 V. O intervalo de potencial pode ser considerado como uma estimativa do comportamento do eletrodo em relação ao seu comportamento eletroquímico, bem como sua resposta frente à oxidação eletroquímica. Como foi dito a reação de desprendimento de O_2 iniciou-se em aproximadamente 2 V. Esse valor evidencia que os eletrodos em estudo são promissores na aplicação em eletrooxidação de compostos devido ao alto sobrepotencial de desprendimento de O_2 e assim espera-se que esses eletrodos sejam eficientes na oxidação eletroquímica, pois a reação de desprendimento de O_2 é uma reação competitiva com o processo de oxidação eletroquímica através da geração de radicais hidroxila. O alto valor do limite anódico positivo destes eletrodos mostra que os mesmos são bons candidatos para aplicação como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos [79].

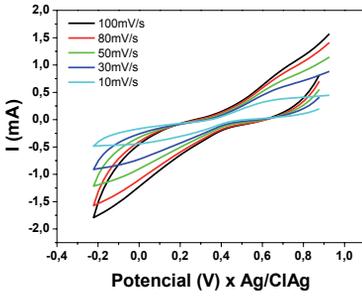
Comparando estes resultados primeiramente em função da concentração de CH_4 observa-se, através dos mesmos, que não houve uma mudança significativa no intervalo de potencial dos eletrodos em função da concentração de CH_4 para as quatro dopagens estudadas. Na literatura é apresentado [80,81] que existe uma tendência de que com o aumento da concentração de CH_4 ocorra uma diminuição da janela de potencial, porém, neste trabalho não observou-se esta tendência.

4.3.2. Reversibilidade

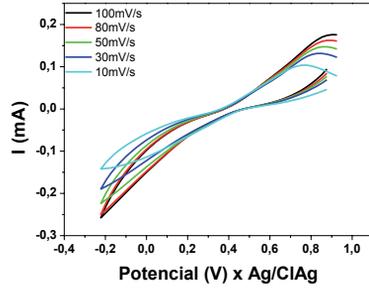
A quantidade de carbono com ligações do tipo sp^2 e sp^3 , a estrutura cristalográfica, o nível de dopagem, entre outros, são fatores que podem influenciar diretamente o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB. Desta forma, diversas reações redox podem ser utilizadas para caracterizar este comportamento nos eletrodos. Com o objetivo de estudar a cinética eletroquímica dos eletrodos foram realizados experimentos utilizando a técnica de voltametria cíclica em solução redox de Ferrocianeto de Potássio. Essas medidas foram realizadas para verificar a resposta dos eletrodos de DDB de acordo com os critérios de reversibilidade de reações de oxi-redução. Para o estudo foi utilizado um eletrólito suporte de H_2SO_4 0,5 M + 1 mM de $K_3Fe(CN)_6$, variando a velocidade de varredura de 10 a 100 mV/s. Com a finalidade de discutir a reversibilidade do sistema diamante/ $K_3Fe(CN)_6$ foram analisados os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), e as intensidades das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da velocidade de varredura (v) para todos os eletrodos.

Nas Figuras 4.19 a 4.22 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos a partir dos filmes de DDB nas quatro dopagens estudadas e com as diferentes concentrações de CH_4 .

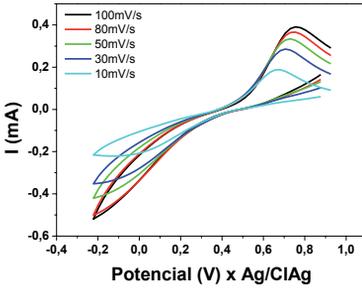
1 sccm



2 sccm



6 sccm



10 sccm

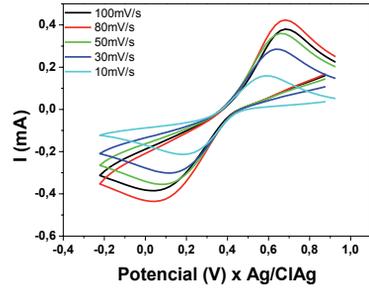


Figura 4.19- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 2000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).

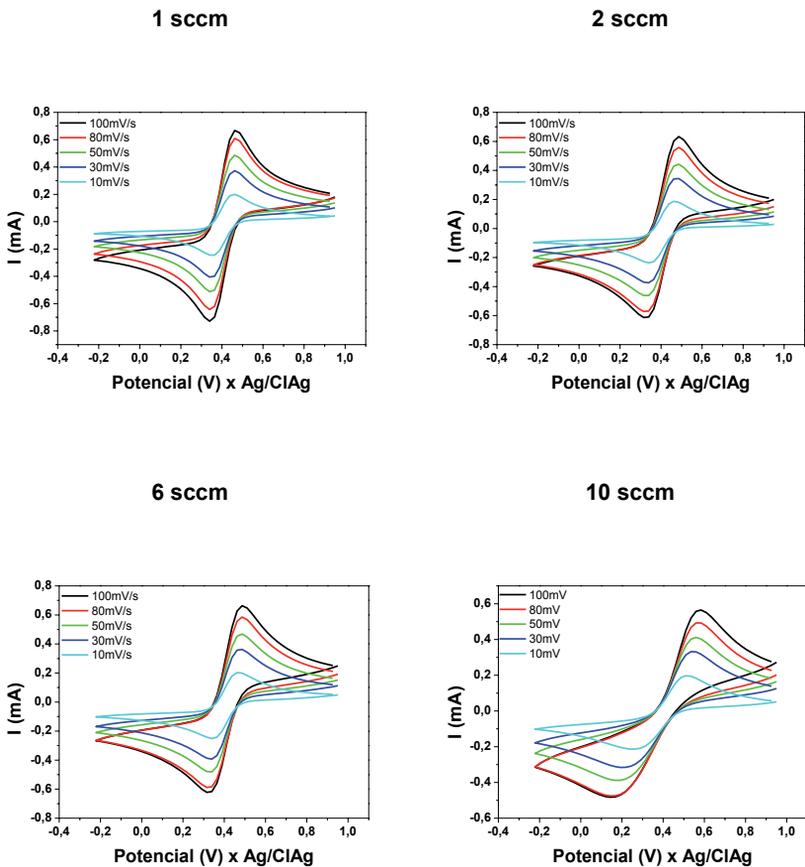
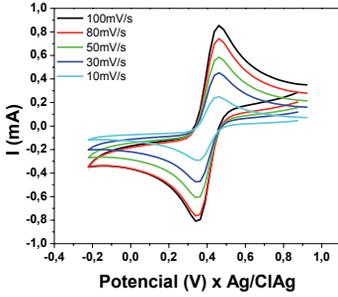
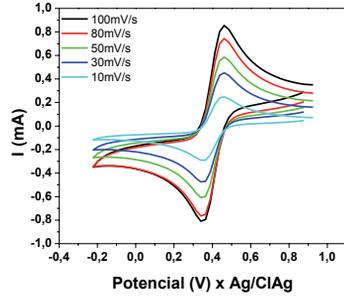


Figura 4.20- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 7000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).

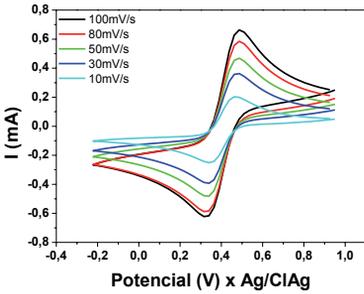
1 sccm



2 sccm



6 sccm



10 sccm

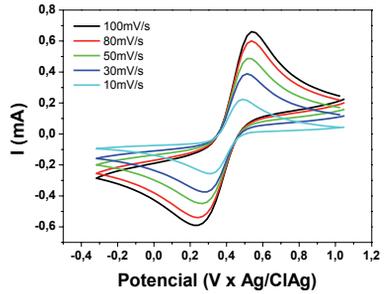


Figura 4.21-Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 15000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).

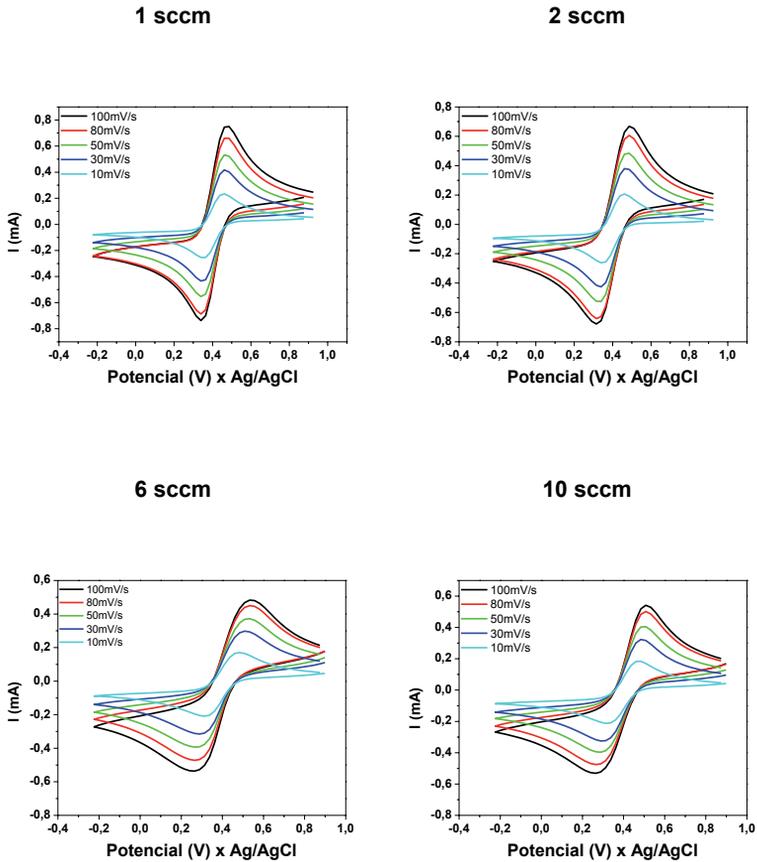


Figura 4.22- Reversibilidade dos filmes DDB com dopagem de 30000 ppm em relação às diferentes concentrações de metano (1, 2, 6 e 10 sccm) e velocidades de varredura (10, 30, 50, 80 e 100 mV/s).

Pode-se observar através dos resultados apresentados nas Figuras 4.19 a 4.22 que com o aumento na velocidade de varredura de potencial ocorre um

aumento das intensidades das correntes de pico catódico e pico anódico para todos os eletrodos estudados. Este resultado está de acordo com dados da literatura para eletrodos que apresentam características quase-reversíveis [79].

Analisando os resultados referente a dopagem de 2000 ppm (Figura 4.18), pode-se observar que pelo fato do filme ser pouco condutivo, não foi possível retirar dados relacionados aos picos anódico e catódico para as concentrações de 1, 2 e 6 sccm de CH₄. Desta forma, pode-se caracterizar o filme como irreversível. À medida que se aumentou a concentração de CH₄ para 10 sccm foi observada uma melhora na reversibilidade tendendo para características de um filme com características quase-reversível, porém o filme apresentou valores para a variação dos potenciais (ΔE_p) de E_{pa} e E_{pc} de aproximadamente 550 mV.

Para analisar o comportamento em ferrocianeto para os eletrodos DDB nas outras dopagens estudadas, avaliou-se os potenciais de E_{pa} e E_{pc} , e as intensidades das correntes de I_{pa} e I_{pc} . Essas informações foram analisadas em função da velocidade de varredura (v) para todos os eletrodos. Na Figura 4.23 é apresentado um voltamograma cíclico de um sistema reversível e seus principais pontos, para demonstrar como foi retirado os respectivos valores para avaliar os critérios mostrados acima caracterizando o tipo de reversibilidade apresentada pelos eletrodos de DDB nas dopagens de 7000, 15000 e 30000 ppm para os filmes, com diferentes concentrações de CH₄.

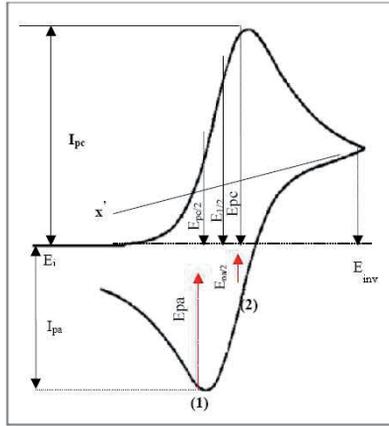
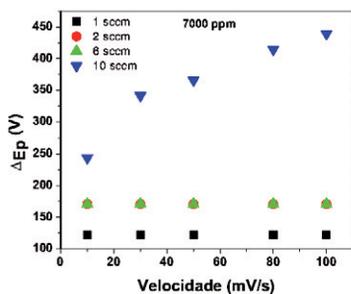


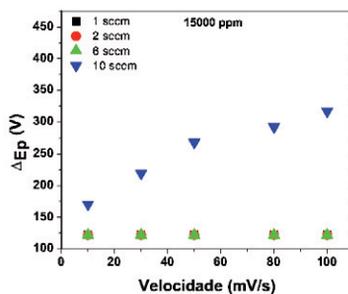
Figura 4.23- Voltamograma cíclico de um sistema reversível e seus principais pontos [82].

Para avaliar a reversibilidade dos eletrodos foram analisados primeiramente os resultados referente a variação dos potenciais (ΔE_p) de E_{pa} e E_{pc} . Os resultados referentes aos valores da ΔE_p em função da velocidade de varredura, são apresentados na Figura 4.24 para as diferentes dopagens e em relação a diferença da concentração de CH_4 .

7000 ppm



15000 ppm



30000 ppm

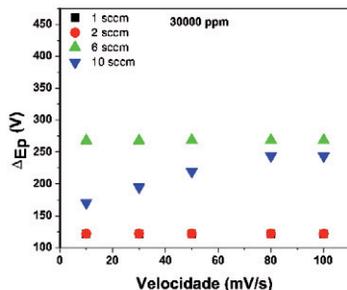


Figura 4.24- Valores de ΔE_p em função da velocidade de varredura dos filmes DDB em relação às diferentes concentrações de CH_4 (1, 2, 6 e 10 sccm) para as dopagens de 7000, 15000 e 30000 ppm.

Os resultados apresentados na Figura 4.24 mostram que os filmes de DDB apresentam o comportamento de um eletrodo quase-reversível para maiores concentrações de CH_4 e com uma tendência de um eletrodo reversível para menores concentrações de CH_4 , porém com valores de ΔE_p acima de 120

mV. Podemos observar também através destes resultados que para as menores dopagens (7000 e 15000 ppm) o comportamento foi praticamente o mesmo, ou seja, até a concentração de 6 sscm os eletrodos apresentaram uma tendência de um eletrodo reversível, ou seja sem variação do ΔE_p , porém com valores de ΔE_p da ordem de 120 mV, valor este que é acima do valor apresentado pela literatura (59 mV) para caracterizar um eletrodo como reversível [83]. Já para os eletrodos com a maior concentração de CH₄ (10 sscm) em todas as dopagens observa-se que os valores dos picos de potencial (catódico(E_{pc}) e anódico(E_{pa})) variaram a medida que a velocidade foi aumentada, conseqüentemente, o valor de ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) tende a aumentar.

Para explicar esta mudança de comportamento temos que considerar além do efeito do aumento da concentração de CH₄ a dopagem envolvida. Isto porque, como já foi discutido nos resultados apresentados anteriormente filmes com dopagens mais elevadas já apresentam uma quantidade elevada de ligações do tipo sp². Desta forma, de acordo com Yagi *et al.* (1999) [84] os eletrodos de diamante com terminações em oxigênio são menos reversíveis em relação ao sistema [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ do que os filmes de diamante com terminações em hidrogênio. Nos eletrodos de diamante formados por um alto conteúdo de carbono hibridizado na forma sp², os grupos funcionais formados por átomos de carbono ligados a oxigênio, tendem a formar ligações nas extremidades dos planos de sítios dos carbonos ligados entre si por dupla ligação, ou seja, que contém ligações sp². Isto resulta numa estrutura de diamante com terminações de oxigênio. Estes oxigênios terminais assim estabelecidos são sítios disponíveis para o estabelecimento de novas ligações entre as espécies presentes na solução, levando ao estabelecimento de reações paralelas ou, ainda, para a captura de elétrons. A alta eletronegatividade dos oxigênios terminais pode ser a responsável por dificultar a saída dos elétrons a eles ligados, o que conseqüentemente tem direta influência na baixa velocidade de transferência destes elétrons no sistema.

O comportamento da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os filmes DDB foram analisados e os resultados são apresentados na Figura 4.25.

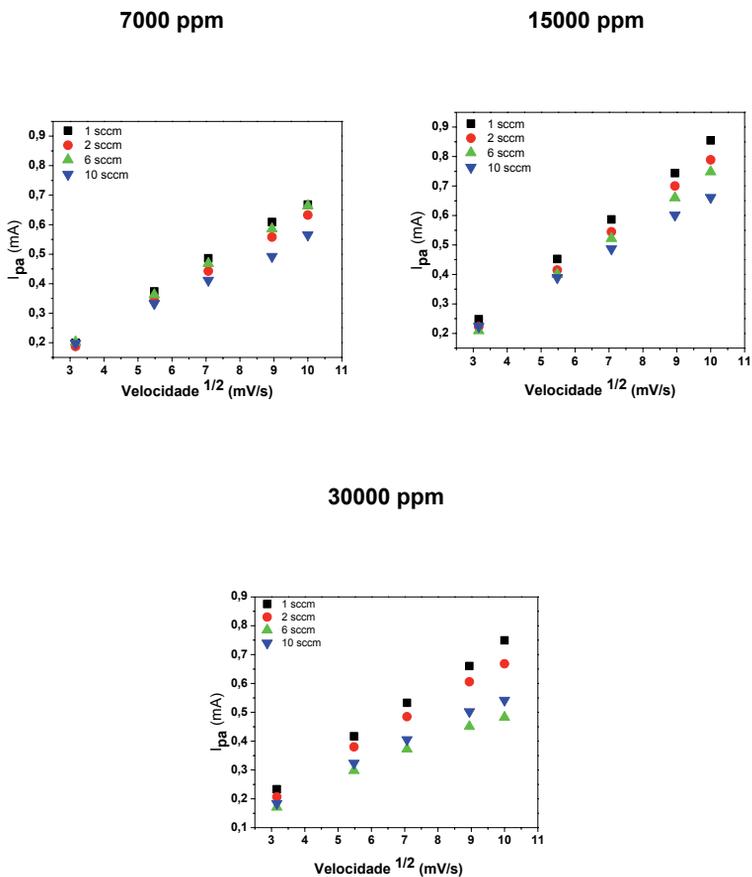


Figura 4.25- I_{pa} como uma função da $v^{1/2}$ dos eletrodos com diferentes concentrações de CH₄ para as dopagens de 7000, 15000 e 30000 ppm.

Os resultados apresentados na Figura 4.25 mostram que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para todos os eletrodos. O fato dos gráficos ($I_{pa} \times v^{1/2}$) apresentarem esta relação para todos os eletrodos analisados, confirma que I_{pa} aumenta com $v^{1/2}$, sendo este um critério de reversibilidade de um eletrodo quase-reversível. Desta forma, podemos concluir, através de todas essas análises de reversibilidade do sistema diamante/ $K_3Fe(CN)_6$ que estes filmes apresentam características de um eletrodo quase reversível, porém quando analisamos os resultados referentes aos menores concentrações de CH_4 e menores dopagens podemos dizer que os mesmos apresentam algumas características de um eletrodo reversível, porém com um valor de ΔE_p acima do valor estabelecidos para os eletrodos serem caracterizados como reversível.

4.3.3. Mott-Shottky Plot (MSP)

As curvas de Mott-Shottky Plot (MSP) foram realizadas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em um potencial entre $-0,1$ até 1 V x $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$, nas frequências de 1 e 10 kHz em duas amplitudes diferentes (10 e 20 mV) para os eletrodos com diferentes dopagens e diferentes concentrações de CH_4 . As medidas de capacitância foram utilizadas para calcular a concentração de portadores de carga nos eletrodos. O significado físico do MSP é o efeito do potencial na espessura de região de carga espacial no semiconductor. A interceptação no eixo do potencial equivale ao potencial de banda plana, enquanto que a inclinação da reta permite calcular a concentração de portadores [85]. Considerando um trabalho anterior do grupo onde análises de MSP foram estudadas em função de tratamento superficiais em filmes de DDB crescidos sobre silício e em função da concentração de CH_4 [86], as análises de MSP deste trabalho foram realizadas após tratamento catódico para garantir a hidrogenação das mesmas, pois estas amostras anteriormente tinham sido

submetidas as medidas de reversibilidade que poderiam ter alterado o estado de superfície de cada amostra estudada. Na Figura 4.26 é mostrado uma curva de MSP para o eletrodo de 2000 ppm na frequências de 1 kHz e nas duas amplitudes que as medidas foram realizadas.

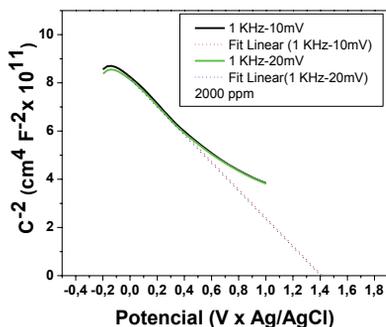


Figura 4.26- Curvas de MSP para o eletrodo de DDB na dopagem de 2000 B/C.

Vale ressaltar que para todos os eletrodos estudados o comportamento da curva de MSP foi praticamente o mesmo e com valores muito próximos. Este fato ocorreu em todas as frequências e amplitudes estudadas. Sendo assim, foi calculada a média para cada eletrodo, da concentração de portadores de carga e do potencial de banda plana (V_{fb}) para as diferentes condições experimentais em que as medidas foram realizadas. É importante salientar que o efeito dispersivo com a frequência pode estar associado às irregularidades na superfície, estados de superfície e baixa ionização dos doadores.

Nas Figuras 4.27 são apresentados os gráficos dos valores médios da concentração de portadores de carga e dos V_{fb} , bem como os seus desvios quadráticos. Os resultados estão em função da concentração de CH_4 adicionado na mistura gasosa e em função da dopagem estudada.

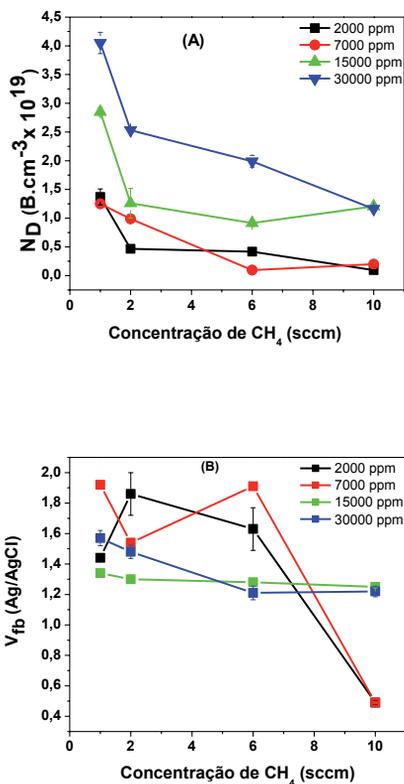


Figura 4.27- Os valores médios da (A) concentração de portadores de carga e dos (B) potenciais de banda plana (V_{fb}) para os eletrodos de diferentes dopagens e nas diferentes concentrações de CH₄ na mistura gasosa e de diferentes dopagens.

Considerando que as medidas de MSP estão associadas ao carácter semicondutor dos filmes de DDB, a sua condutividade está relacionada com a incorporação de boro substitucional na estrutura cristalina do diamante. Para filmes que apresentam maior teor sp² ou seja, maior concentração de CH₄ na mistura gasosa, a maior parte do boro está presente nos contornos de grão,

sendo assim não contribuem para estados eletrônicos do filme [86]. Este fato justifica a queda da concentração dos portadores de carga em função da concentração de CH_4 .

Os resultados em função dos valores médios de V_{fb} apresentados na Figura 4.27 (B), mostram uma tendência de diminuição dos valores de V_{fb} com o aumento da concentração de CH_4 . Estes resultados indicam que as amostras com uma quantidade superior de ligações do tipo sp^2 parecem apresentar uma maior hidrogenação. Como já foi visto, com o aumento da concentração de CH_4 , temos a diminuição do tamanho do grão, conseqüentemente uma maior contribuição das ligações do tipo sp^2 . Além disso, foi observado também que a orientação cristalográfica preferencial também pode ser alterada com o aumento da concentração de CH_4 que está em concordância com a literatura [87]. Os resultados de raios-X mostraram que o aumento da concentração de CH_4 pode favorecer o crescimento dos grãos na direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$. Desta forma, pode-se dizer que, com o aumento da concentração de CH_4 a superfície do filme estará mais hidrogenada, pois o hidrogênio se liga mais facilmente na direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ [88].

5 APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE DDB NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE VERDE BRILHANTE

Nesta etapa do trabalho será apresentado o estudo das degradações eletroquímicas do corante têxtil, o Verde Brilhante. As degradações foram realizadas utilizando os eletrodos de DDB com diferentes dopagens e diferentes concentrações de CH_4 na mistura gasosa. Os primeiros parâmetros experimentais otimizados foram: concentração do eletrólito suporte, densidade de corrente e temperatura das eletrólises. Vale ressaltar que para a otimização destes parâmetros foi utilizado somente o eletrodo de DDB na dopagem de 15000 ppm com concentração de CH_4 na mistura gasosa de 2 sccm. Este eletrodo foi escolhido para a realização do estudo da otimização dos parâmetros experimentais, pois o eletrodo de dopagem de 15000 ppm apresenta uma boa condutividade, com número de portadores da ordem de $10^{19} \text{ B.cm}^{-3}$, na condição minimizada de impurezas associadas ao processo de dopagem, quando comparado ao eletrodo de 30000 ppm. Essa escolha também foi baseada no trabalho anterior de Dissertação de Mestrado [89]. Após a otimização desses parâmetros foi estudada também a influência dos eletrodos de DDB com as diferentes dopagens e diferentes concentrações de CH_4 .

5.1. Variação da concentração do eletrólito suporte em função da densidade de corrente.

Os primeiros parâmetros avaliados nesta etapa foi a variação da concentração do eletrólito suporte em 0,1 e 0,5 mol L^{-1} de K_2SO_4 e densidade de corrente (30, 75 e 100 mA cm^{-2}). A densidade de corrente é um dos parâmetros fundamentais na eletroquímica, pois está diretamente relacionada aos custos operacionais bem como a cinética envolvida no processo.

A escolha do eletrólito suporte também é um parâmetro importante no processo eletroquímico de tratamento de efluentes. Neste trabalho utilizou-se um eletrólito suporte neutro, pois o corante Verde Brilhante também pode ser utilizado como indicador ácido-base, onde para um pH ácido, a cor do corante muda visualmente de azulado para verde e para um pH básico para amarelo-alaranjado [57]. Por este motivo, durante as degradações, o eletrólito suporte utilizado foi o K_2SO_4 nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol L^{-1} .

Este eletrólito foi escolhido, pois na literatura é reportado que a eletrooxidação de compostos orgânicos pode ser favorecida em eletrólito contendo os íons SO_4^{2-} [54]. Observa-se que através do uso de K_2SO_4 como eletrólito suporte pode haver a formação do íon persulfato ($S_2O_8^{2-}$ - agente oxidante) através da oxidação do mesmo. Portanto, esta espécie ($S_2O_8^{2-}$) pode contribuir de forma significativa, para eletrooxidação dos compostos orgânicos.

Foram realizados experimentos em densidades de corrente de 30, 75 e 100 mA cm^{-2} . Todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais, ou seja, temperatura da célula de 25 °C, agitação constante e alterando apenas a densidade de corrente aplicada no sistema e a concentração do eletrólito suporte. O tempo total da eletrólise foi de 300 min. Nos primeiros tempos foram retiradas alíquotas em um intervalo de tempo menor (15 min) e depois aumentou-se gradativamente este intervalo (30 min e 60 min). Esses intervalos de tempo menores iniciais para a retirada das alíquotas foram utilizados porque a queda da concentração tende a ser acentuada nos primeiros minutos de tratamento, tornando-se menos acentuada nos tempos finais do processo.

Os primeiros resultados foram obtidos utilizando um eletrólito suporte de K_2SO_4 (0,1 mol L^{-1}) + 100 ppm do corante Verde brilhante nas três densidades de corrente citadas acima. Estes resultados são apresentados na Figura 5.1 em termos da diminuição da concentração do corante pelo monitoramento da intensidade das duas bandas características de absorção no espectro visível.

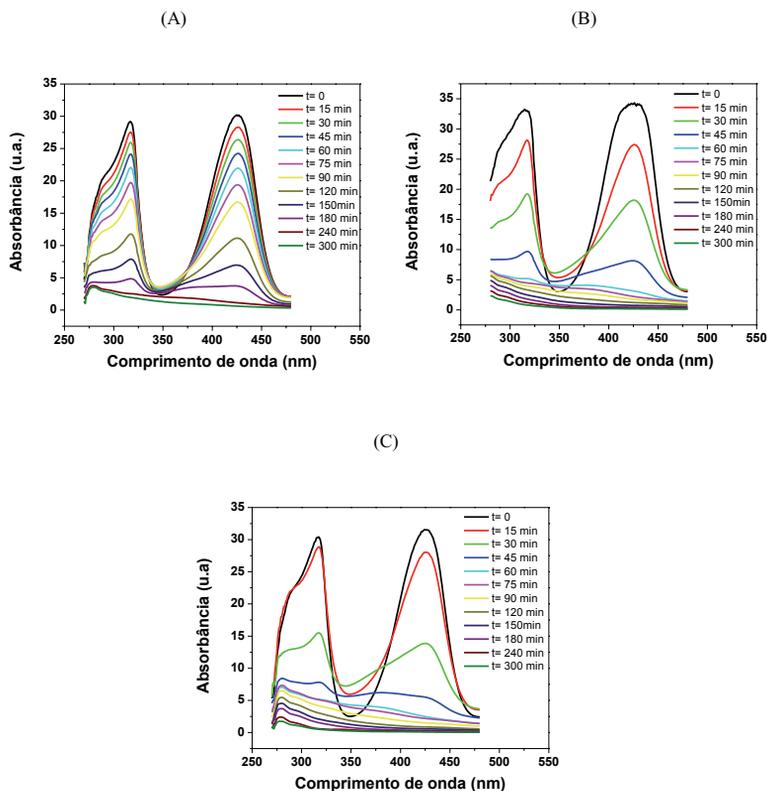


Figura 5.1: Espectros de absorção das soluções contendo o corante Verde Brilhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm⁻², em meio eletrolítico de K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) + 100 ppm do corante Verde Brilhante, entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.

Como pode ser observado na Figura 5.1 o corante Verde Brilhante possui duas bandas características de absorção no espectro visível (~320nm e ~426 nm, respectivamente). A tonalidade esverdeada deste corante é atribuída à presença da banda de absorção secundária ~426 nm associada ao grupo azo e a banda em torno de ~320 nm pode estar associada as transições dos anéis aromáticos[90]. Para todas as densidades de corrente estudadas, foi possível

observar uma redução nas intensidades das duas bandas de absorção em função do tempo de eletrólise, onde ao final de 300 min estas duas bandas desapareceram por completo nos três experimentos, porém este desaparecimento das principais bandas foi proporcional a densidade de corrente aplicada, ou seja, foi mais rápido com a maior densidade de corrente aplicada. Este resultado fica mais nítido quando se observa as imagens das alíquotas dos respectivos experimentos. Essas imagens são apresentadas na Figura 5.2.

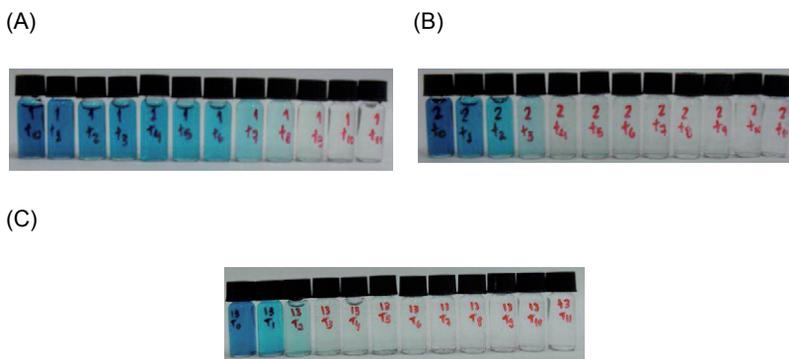


Figura 5.2-Imagens das soluções do corante Verde brilhante eletrolisadas em meio de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando densidades de corrente de (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm^{-2} para o eletrodo de dopagem de 15000 ppm, em função do tempo de eletrólise.

É possível confirmar visualmente através das imagens da Figura 5.2 a eficiência do eletrodo DDB para a remoção da cor das soluções contendo o corante Verde Brilhante. A melhor eficiência da densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} está nítida em relação as outras densidades, pois em apenas 15 min de tratamento a solução já ficou praticamente incolor. Já nas outras densidades de corrente para se obter a completa remoção da cor este tempo foi maior. Este comportamento também foi observado por Costa, R.C e colaboradores [91] nos seus estudos sobre oxidação eletroquímica do corante ácido negro 210 utilizando eletrodo de DDB na presença de íons fosfato

Os mesmos experimentos mostrados acima foram repetidos, porém agora utilizando uma concentração do eletrólito suporte de $0,5\text{mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 . Os resultados nas três densidades de corrente são apresentados na Figura 5.3 em função da diminuição da concentração do corante pelo monitoramento da intensidade das duas bandas características de absorção no espectro visível.

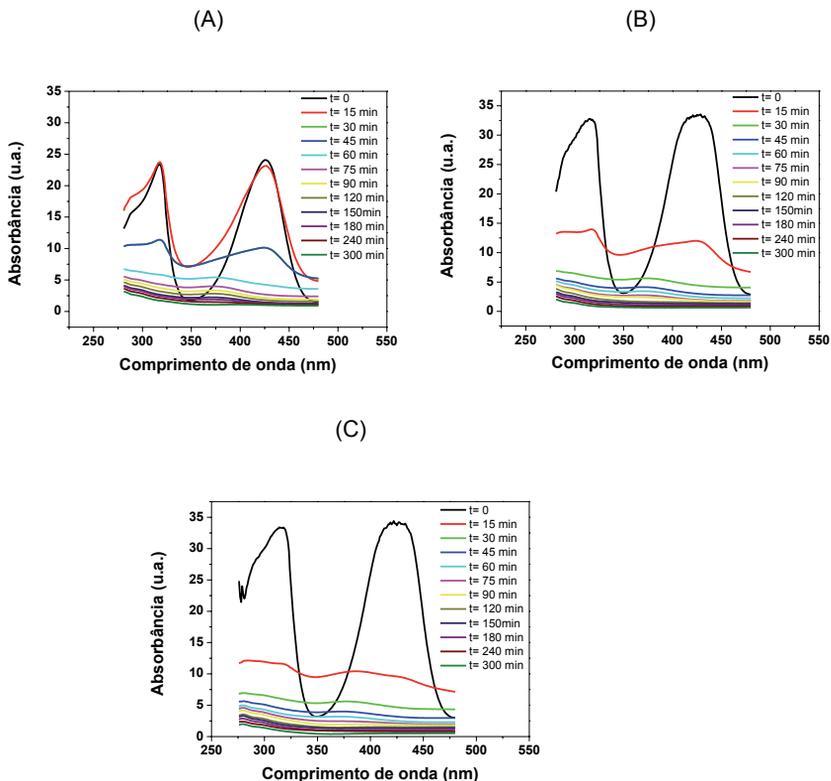


Figura 5.3- Espectros de absorção das soluções contendo o corante Verde brilhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 30, (B) 75 e (C) 100 mA cm^{-2} , em meio eletrolítico de K_2SO_4 ($0,5\text{ mol L}^{-1}$) + 100 ppm do corante Verde Brilhante entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.

Observa-se novamente através desses resultados que para todas as densidades de corrente estudadas, foi possível observar uma redução nas intensidades das duas bandas de absorção em função do tempo de eletrólise, onde ao final de 300 min estas duas bandas desaparecem por completo nos três experimentos, porém novamente o desaparecimento das principais bandas é mais nítido com o aumento da densidade de corrente. Desta forma, observou-se que com o aumento da concentração do eletrólito suporte o pH durante as eletrólises variou, ou seja, teve uma mudança do pH neutro para um pH básico já nos primeiros tempos de eletrólises. Como dito anteriormente, o corante Verde Brilhante também pode ser utilizado como indicador ácido-base, sendo assim, mesmo depois que a alíquota foi retirada continuou ocorrendo uma mudança da cor, ou seja a cor das alíquotas mudou de verde-azulado para um tom amarelado [92]. Desta forma, ficou-se sem parâmetros para comparar os resultados, pois além das degradações alterarem a cor da solução a mudança de pH também estava alterando a mesma. Os resultados utilizando a maior concentração do eletrólito suporte apresentaram uma queda de concentração mais rápida quando comparado com os resultados utilizando a menor concentração, porém como teve a alteração do pH durante as eletrólises, optou-se por continuar realizar os experimentos no eletrólito suporte de K_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), permitindo desta forma, o controle de todos os parâmetros experimentais.

Para se obter resultados quantitativos dos experimentos utilizando a menor concentração de eletrólito suporte, foi realizada uma curva de calibração para o cálculo das concentrações do corante. Utilizou-se uma solução inicial do corante Verde Brilhante em uma concentração de 120 mg L^{-1} . A partir desta solução foi realizada a diluição até 10 mg L^{-1} . Na Figura 5.4 é apresentado o espectro de absorção das soluções preparadas para a montagem da curva de calibração.

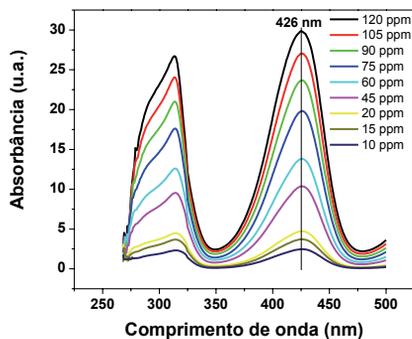


Figura 5.4-Espectros de absorção das soluções do corante Verde Brilhante em diferentes concentrações.

Utilizando-se o espectro apresentado na Figura 5.4 foram obtidos os valores da absorbância para cada solução, a partir do máximo de comprimento de onda em 426 nm. A partir desses valores da absorbância foi montado um gráfico da absorbância pela concentração, conforme apresentado na Figura 5.5.

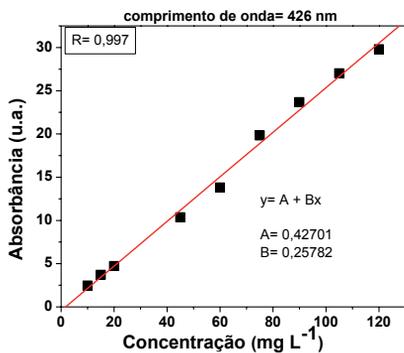


Figura 5.5-Relação entre a absorbância máxima e a concentração de soluções de diferentes concentrações do corante Verde brilhante.

É possível observar no gráfico acima uma linearidade da curva de calibração, com coeficiente de correlação de 0,997. A partir da equação da reta mostrada no gráfico foi possível montar as curvas de decaimento das concentrações do corante Verde Brilhante 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 o valor de y para cada tempo de tratamento. Assim através dos valores de A e B da curva de calibração obteve-se as concentrações em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente de 30, 75 e 100 mA cm⁻². Esses resultados estão mostrados na Figura 5.6.

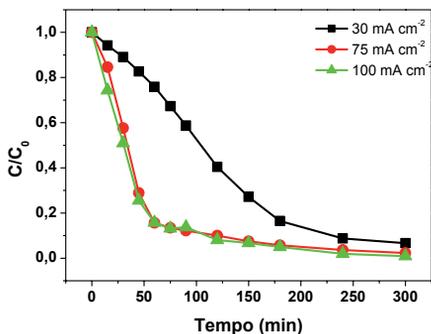


Figura 5.6-Curvas de decaimento da concentração do corante Verde Brilhante ($\lambda = 426$ nm) em função do tempo de eletrólise nas diferentes densidades de corrente estudadas (30, 75 e 100 mA cm⁻²) em função do tempo de eletrólise utilizando o eletrodo de dopagem de 15000 ppm.

Observa-se através dos resultados apresentados na Figura 5.6, que a concentração do corante decai exponencialmente em função do tempo de eletrólise principalmente para as maiores densidades de correntes. Nota-se também que nos primeiros tempos de degradação o experimento com a maior

densidade de corrente, apresentou melhor desempenho. Assim, o perfil exponencial das curvas de decaimento da concentração do corante em função do tempo 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. Desta forma, determinou-se a constante de velocidade aparente (k_{ap}) a partir da equação 5.1 [93]:

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

Na Tabela 5.1 são apresentadas as constantes de velocidade aparente em função da densidade de corrente aplicada para o eletrodo utilizado no estudo da otimização dos parâmetros experimentais.

Tabela 5.1: Constantes de velocidade aparente para a remoção do corante Verde Brilhante a partir da eletrooxidação, utilizando diferentes densidades de corrente.

J (mA cm ⁻²)	k _{ap}
30	5,64x10 ⁻³
75	3,25 x10 ⁻²
100	6,08x10 ⁻²

Observa-se, através dos resultados apresentados na Tabela 5.1 uma tendência de aumentar a constante cinética com o aumento da densidade de corrente aplicada. Este comportamento cinético é um indicativo da constante formação de radicais hidroxilas durante o processo de degradação do corante em estudo e também está diretamente relacionado com a eficiência de degradação. Comparando-se os resultados, observa-se que utilizando a maior densidade de corrente estudada a cinética de remoção do corante Verde Brilhante foi mais rápida se comparada com as outras densidades de corrente.

Desta forma, este resultado confirma o melhor desempenho do tratamento utilizando a maior densidade de corrente (100 mA cm⁻²).

Apesar dos resultados apresentados, a análise da diminuição da concentração não é um indicativo da completa remoção da matéria orgânica da solução eletrolisada. Isto porque intermediários de degradação podem ser formados durante o processo. Desta forma, foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) para verificar a porcentagem de mineralização, ou seja, quantificar a carga orgânica presente no final dos processos de degradação. Estes resultados estão sendo apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função da densidade de corrente aplicada para o eletrodo DDB.

J (mA cm ⁻²)	% de Mineralização
30	40
75	50
100	67

Observar-se nos resultados apresentados na Tabela 5.2 a mesma tendência observada anteriormente, ou seja, que a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes nas soluções contendo o corante aumenta com o aumento da densidade de corrente utilizada. Desta forma, obteve-se uma remoção de COT de aproximadamente 40, 50 e 67 % para as densidades de corrente de 30, 75 e 100 mA cm⁻², respectivamente.

A partir dos dados obtidos na análise de COT calculou-se a energia elétrica específica consumida por massa de COT removida no processo eletroquímico de degradação do corante Verde Brilhante conforme equação 5.2 [94]:

$$CE = \frac{E_{cell}.i.t}{m.1000} \quad (5.2)$$

Tal que E_{cell} é o potencial de célula (V), i é a corrente aplicada (A), t é o tempo de eletrólise (h) e m é a massa de carbono orgânico total removido (g). Os resultados de CE e o valor médio de E_{cell} ($n=12$, ou seja, valor médio de E_{cell} a partir de 10 alíquotas coletadas) são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Consumo energético em função da densidade de corrente aplicada (30, 75 e 100 mA cm⁻²).

J (mA cm ⁻²)	E_{cell} (V)	CE (KWh g ⁻¹)
30	6,086	0,488
75	8,857	1,303
100	9,342	1,049

Quando se compara o processo de degradação do corante Verde Brilhante em diferentes densidade de corrente observa-se que a medida que houve o aumento da densidade de corrente até 75 mA cm⁻² ocorreu o aumento do consumo energético. Quando se utilizou uma densidade de 100 mA cm⁻² observou-se uma pequena diminuição desse consumo energético, quando comparado com as outras densidades de corrente, porém com uma maior eficiência de degradação do corante Verde Brilhante e na mineralização da matéria orgânica.

Diante desses resultados foi possível observar que a densidade de 100 mA cm⁻² e a menor concentração do eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹), apresentaram uma melhor eficiência no tratamento das soluções contendo o corante Verde Brilhante. Desta forma foi fixado estes dois parâmetros para dar continuidade na otimização dos próximos parâmetros experimentais.

5.2. Variação da temperatura

Com os resultados de eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$) e densidade de corrente de 100 mAcm^{-2} otimizados, variou-se a temperatura da solução. Foi realizado um experimento nas mesmas condições descritas anteriormente, porém com uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro resultado a ser comparado foi o monitoramento da intensidade das duas bandas características de absorção no espectro visível para avaliar a queda da concentração do corante. Este resultado é apresentado na Figura 5.7.

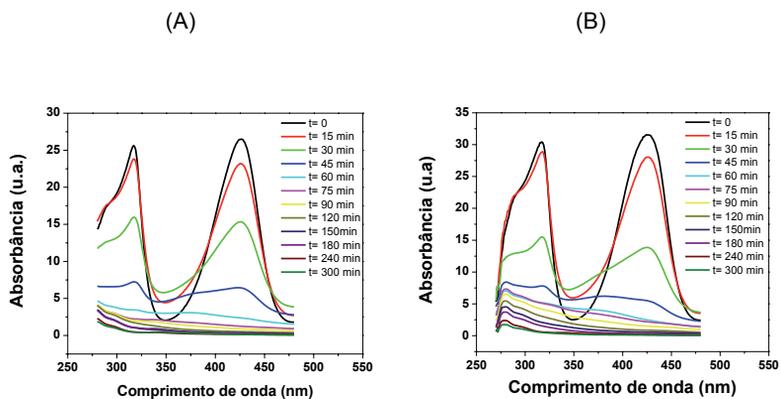


Figura 5.7- Espectro de absorção da solução contendo o corante Verde Brilhante eletrolisada utilizando uma densidade de corrente 100 mA cm^{-2} , em meio eletrolítico de K_2SO_4 ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) + 100 ppm do corante Verde Brilhante e temperatura de: (A) $40\text{ }^\circ\text{C}$ e (B) $25\text{ }^\circ\text{C}$, entre 250 e 500 nm, em função do tempo de eletrólise.

Observa-se na Figura 5.7, uma diminuição considerável nas intensidades das bandas de absorção em função do tempo de eletrólise para o experimento com a temperatura de 40 e $25\text{ }^\circ\text{C}$. Se compararmos a eficiência em função da temperatura é possível observar que ao final do tratamento ambos os experimentos tiveram os resultados bem semelhantes. Com 60 min de

tratamento em ambas as condições experimentais, foi possível obter 93% de remoção da concentração inicial do corante Verde Brilhante. Este resultado mais claro quando observamos as imagens das alíquotas dos respectivos experimentos, apresentadas na Figura 5.8.

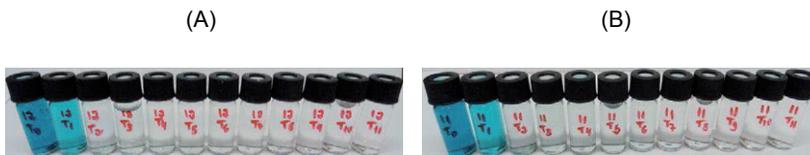


Figura 5.8- Imagens das soluções do corante Verde Brilhante eletrolisadas utilizando densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e temperatura de: (A) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (B) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o eletrodo de dopagem de 15000 ppm, em função do tempo de eletrólise.

É possível confirmar visualmente através das imagens mostradas na Figura 5.8 a eficiência do eletrodo DDB para a remoção da cor das soluções contendo o corante Verde Brilhante nas duas temperaturas estudadas. Como não houve mudanças significativas em termos de eficiência de degradação do corante utilizando uma temperatura mais alta optamos por trabalhar em temperatura ambiente. Uma vez que elevadas temperaturas aumenta o consumo energético do processo final.

5.3. Variação da concentração da dopagem em função da variação de CH_4 nos eletrodos de DDB

Após a otimização dos parâmetros experimentais como: eletrólito suporte (K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), densidade de corrente (100 mA cm^{-2}) e temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) foi estudada a influência da dopagem e da concentração de CH_4 nos filmes de DDB. Todos os experimentos realizados para a otimização dos parâmetros experimentais até agora descritos foram realizados utilizando um eletrodo com uma dopagem de 15000 ppm com concentração de 2 sccm de CH_4 . Para comparar os resultados em função dos diferentes eletrodos de DDB, foram

realizados experimentos com as condições otimizadas utilizando os filmes crescidos nas 4 dopagens (2000, 7000, 15000 e 30000 ppm) e com as diferentes concentrações de CH₄ na mistura gasosa (1, 2, 6 e 10 sccm).

O primeiro parâmetro avaliado para comparar o comportamento dos diferentes filmes de DDB foi novamente a monitoração da intensidade das duas bandas características de absorção no espectro visível (426 nm). Na Figura 5.9 apresenta-se os resultados em termos das curvas de decaimento da concentração do corante para as quatro dopagens estudadas em função do tempo de tratamento e da concentração de CH₄ na mistura gasosa.

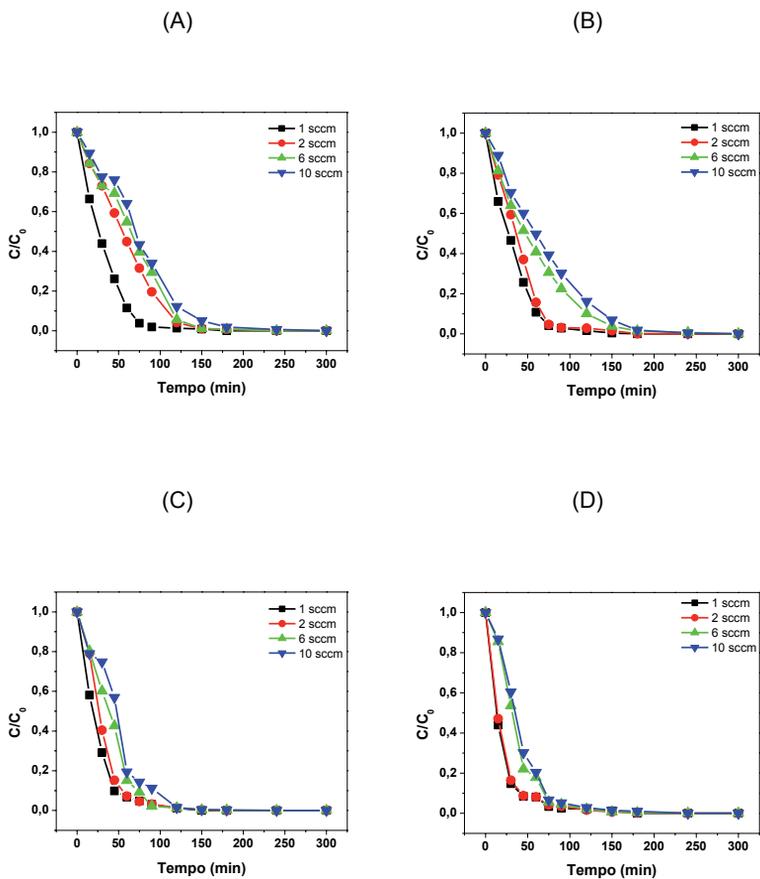


Figura 5.9-Curvas de decaimento da concentração do corante Verde Brillhante ($\lambda = 426$ nm) em função do tempo de eletrólise para os eletrodos de dopagens de: (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (c) 15000 ppm e (D) 30000 ppm nas diferentes concentrações de CH_4 .

Observa-se na Figura 5.9, uma diminuição considerável da concentração do corante Verde Brillhante em função do tempo de eletrólise. Este comportamento

foi observado para as quatro dopagens estudadas e para as diferentes concentrações de CH_4 . Comparando-se a eficiência de degradação em função da concentração de CH_4 é possível observar que ao final do tratamento os eletrodos se mostraram eficientes na diminuição da concentração do corante Verde Brilhante presente nas soluções. Porém nota-se através das curvas de decaimento que os experimentos com os eletrodos de concentração de 1 e 2 sccm (Figura 5.9 (A) e (B)) tiveram comportamentos semelhantes em termos da queda de concentração sendo também que a queda da concentração foi mais acentuada nos primeiros tempos de eletrólise quando comparada com os outros eletrodos (6 e 10 sccm).

Para um melhor entendimento desses resultados tanto em termos de concentração de CH_4 como em termos de dopagem foram avaliadas as concentrações nos tempos de 15 e 60 min de eletrólise. Estes resultados apresentam a relação da queda da C/C_0 em função das diferentes concentrações de CH_4 (Figura 5.10) e diferentes dopagens (Figura 5.11). Foi escolhido os tempos de 15 e 60 min, pois como foi explicado anteriormente nos intervalos de tempo iniciais a queda da concentração tende a ser mais acentuada.

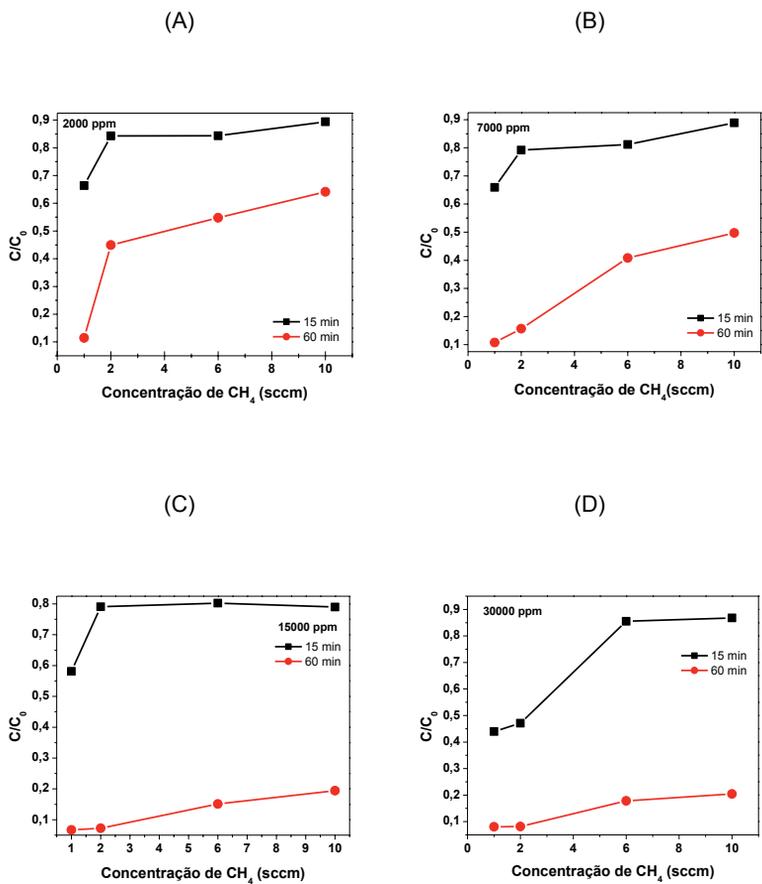


Figura 5.10- Relação da queda da C/C_0 em função das diferentes concentrações de CH_4 nos primeiros tempos de eletrólise para as dopagens: (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm.

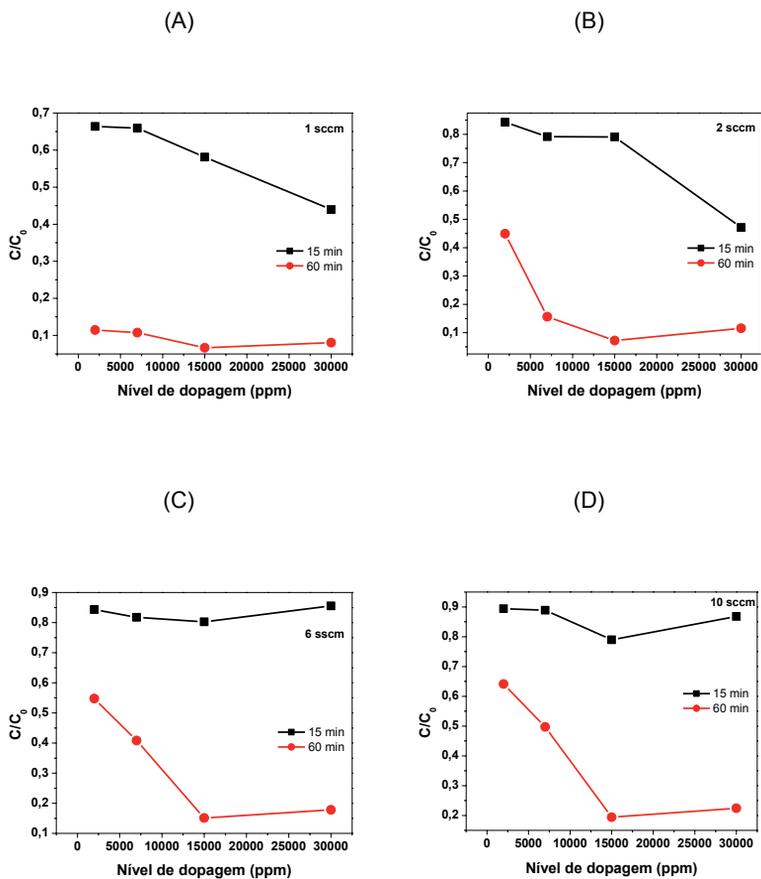


Figura 5.11- Relação da queda da C/C_0 em função dos níveis de dopagem nos primeiros tempos de eletrólise para as concentrações de CH_4 de: (A) 1 sccm, (B) 2 sccm, (C) 6 sccm e (D) 10 sccm.

Analisando primeiramente os resultados em função da concentração de CH_4 observa-se através da Figura 5.10 que para ambos os tempos analisados (15 e 60 min) o valor da queda da concentração aumenta em função do aumento da

concentração de CH_4 , ou seja, quanto menor a concentração de CH_4 , maior a eficiência do eletrodo na remoção da cor das soluções. Este mesmo comportamento foi observado para as quatro dopagens estudadas nos dois tempos analisados. Esta tendência nos resultados pode ser justificada pelo fato de os eletrodos com menor concentração de CH_4 serem mais organizados em termos estruturais e, principalmente, na qualidade do diamante depositado. Como discutido anteriormente, o aumento da concentração de CH_4 na mistura gasosa leva a um aumento de defeitos, principalmente tipo sp^2 . Assim, uma consequência intrínseca da adição de CH_4 na mistura de gás é a maior participação do carbono do tipo sp^2 nos filmes de diamante. Como se pode observar, este tipo de participação de carbono sp^2 mostrou-se prejudicial na eficiência de degradação das soluções contendo o corante em estudo, pois houve uma diminuição na eficiência das soluções tratadas.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5.11 em função da dopagem para todas as concentrações de CH_4 , as respostas dos eletrodos de uma forma geral foram similares para todas as dopagens estudadas, considerando os dois tempos de eletrólise analisados. Porém, para o tempo de 15 min observa-se que nas concentrações de CH_4 de 1 e 2 sscm o eletrodo de 30000 ppm apresentou uma maior queda de concentração da cor das soluções. Neste caso, existe uma eficiência aparentemente superior para estes eletrodos nas menores concentrações de CH_4 . Isto é compreensível analisando sempre a maior contribuição de sp^3 destes filmes associados às suas superiores condutividades. Por outro lado, em tempos superiores de eletrólise, essa eficiência não se mantém. Este comportamento pode ser explicado considerando que um eletrodo mais dopado também carrega um maior nível de defeitos que pode promover uma maior oxidação da superfície desses eletrodos diminuindo sua eficiência de degradação. Neste caso, considerando os tempos inicial e final de eletrólise, o eletrodo com a dopagem de 15000 ppm foi o que apresentou melhor desempenho. Esta observação pode ser confirmada em todos os resultados apresentados na Figura 5.11. Desta forma,

mais uma vez pode-se justificar essa melhor resposta da dopagem de 15000 ppm pelos mesmos argumentos apresentados anteriormente, que a inclusão de boro na rede cristalina de diamante promove um aumento de defeitos na estrutura do diamante além da inclusão de impurezas, principalmente do tipo sp^2 . Cabe ressaltar que todos os eletrodos foram eficientes na degradação do corante em estudo. No entanto, existe um compromisso entre o nível de dopagem e da concentração de CH_4 do eletrodo de diamante para se obter uma eficiência otimizada neste tipo de aplicação.

Outra forma para avaliar a eficiência dos eletrodos na degradação das soluções contendo o corante Verde Brilhante foi através das medidas deCOT. Essas análises estão sendo apresentadas na Tabela 5.3 em função das diferentes concentrações de CH_4 e das quatro dopagens estudadas.

Tabela 5.4- Porcentagem de mineralização da matéria orgânica em função dos eletrodos com diferentes concentrações de CH_4 e nas quatro dopagens estudadas.

% CH_4	% de Mineralização			
	2000 ppm	7000 ppm	15000 ppm	30000 ppm
1 sccm	57	57	72	60
2 sccm	47	55	67	52
6 sccm	39	47	55	41
10 sccm	33	42	51	35

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.4 pode-se observar a mesma tendência mostrada nos resultados anteriores. A eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução do corante diminuiu com o aumento da concentração de CH_4 na mistura gasosa, para todas as dopagens estudadas. Comparando os níveis de dopagem pode-se notar que até a dopagem de 15000 ppm a porcentagem de mineralização aumentou, em qualquer concentração de CH_4 . A partir da dopagem de 30000 ppm nota-se

que essa eficiência de mineralização da matéria orgânica diminuiu, quando comparada a dopagem de 15000 ppm. Como pode ser confirmado através dos resultados de COT, a melhor condição em termos de eletrodo foi na dopagem de 15000 ppm na concentração de 1 sccm de CH₄. Nesta condição foi possível obter 72% de remoção da matéria orgânica presente na solução eletrolisada, confirmando as explicações anteriores para o compromisso entre o nível de dopagem e a concentração de CH₄ para a obtenção dos eletrodos de diamante visando aplicações em processos eletroquímicos de oxidação de orgânicos.

Através destes resultados observa-se que além da completa remoção da cor, uma remoção de COT considerável para os eletrodos de DDB nos quatro níveis de dopagem e nas diferentes concentrações de CH₄. No entanto, ao final de cada tratamento ainda se observa a presença de compostos orgânicos, parcialmente degradados ou não, que podem apresentar risco ambiental, tais como os compostos aromáticos. Neste sentido, foram realizadas análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (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 Verde Brillante. O aparecimento de sinal cromatográfico a 254 nm está relacionado à transição π - π^* de sistemas conjugados como os compostos aromáticos que compõem a solução do corante Verde Brillante. Vale ressaltar que essa análise foi realizada para os eletrodos nas quatro dopagens estudadas, porém apenas para a concentração de CH₄ de 1 sccm, tendo em vista que essa concentração de CH₄ mostrou o melhor resultado para todas as dopagens avaliadas nas medidas UV/Vis e COT. Na Figura 5.12 são apresentados os cromatogramas da solução contendo o corante Verde Brillante sem tratamento (1), das soluções após 45 min dos ensaios eletrolíticos, após (2), 90 min (3), 120 min (4) e 300 min (5), para a densidade de corrente de 100 mA cm⁻², utilizando-se os eletrodos nos quatro níveis de dopagem na concentração de 1 sccm de CH₄.

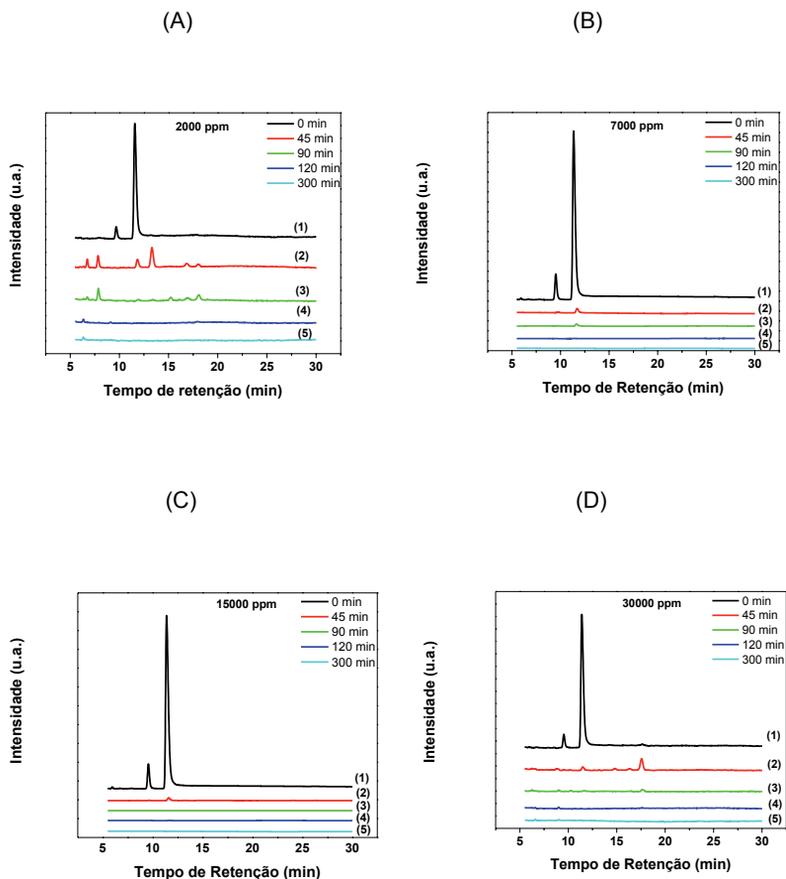


Figura 5.12- Cromatogramas das amostras do corante Verde Brilhante obtidos com uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} com os eletrodos de diferentes dopagens (A) 2000 ppm, (B) 7000 ppm, (C) 15000 ppm e (D) 30000 ppm para os eletrodos com concentração de 1 sccm.

Pode-se observar através dos cromatogramas que na solução do corante sem tratamento (cromatograma 1) em todas as curvas há a presença de 2 picos. O

pico de maior intensidade deve estar associado diretamente ao corante Verde Brillhante, tendo em vista que o corante utilizado foi de 90%. O cromatograma (2) é referente a 45 min, o (3) referente a 90 min, o (4) referente a 120 min e o (5) referente a 300 min de tratamento. Após o tratamento eletroquímico a 100 mA cm⁻², com os quatro eletrodo de dopagens diferentes, observa-se que os dois picos praticamente desaparecem em 45 min de tratamento, indicando uma forte diminuição da presença de compostos aromáticos. Pode-se observar o aparecimento de outros pequenos 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 pode ser melhor visualizada na Figura 5.13, 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 na concentração de 1 sccm de CH₄. 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.

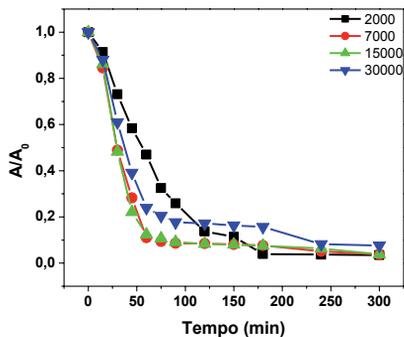


Figura 5.13: Área cromatográfica total normalizada em função do tempo de tratamento com os eletrodos de diferentes dopagens (2000, 7000, 15000 e 30000 ppm).

Observa-se através dos resultados apresentados na Figura 5.13 que todos os eletrodos se mostraram eficientes na degradação dos compostos aromáticos presentes na solução do corante Verde Brilhante, assim como dos respectivos subprodutos aromáticos. Os eletrodos de dopagem de 7000 e 15000 ppm apresentaram um comportamento muito semelhante, porém nos primeiros tempos de eletrólise o eletrodo de dopagem de 15000 ppm ainda apresentou uma maior queda da área cromatográfica total confirmando também sua melhor eficiência na análise CLAE.

Apesar da remoção de COT não ser completa, todos os 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 [95].

5.4. Identificação de subprodutos de degradação do corante verde brilhante.

Oxidações eletroquímicas exaustivas (8 h) do corante verde brilhante foram realizadas a 100 mA cm^{-2} utilizando-se eletrodo de DDB, na dopagem de 15000 ppm com 1 sccm de CH_4 . Alíquotas foram coletadas em intervalos distintos e os intermediários aromáticos e alifáticos formados durante o processo de mineralização do composto foram identificados por Cromatografia Líquida acoplada ao espectrômetro de massas (HPLC-MS (LTQ-Orbitrap Scientific Accela 1250 Pump)). Os subprodutos de degradação foram filtrados e extraídos com metanol, utilizando-se o método de extração em fase sólida (SPE – cartuchos). Posteriormente, amostras de degradação (20 μL), coletadas em intervalos de 30 min foram analisadas por HPLC-MS, utilizando uma C_{18} column (Ascentis® 15cm x 4.6mm, 3mM).

Após 30 minutos de experimento e utilizando-se a análise de HPLC/MS, foi possível identificar alguns produtos de hidroxilação (abstração de H^+ e inserção de radical hidroxila) do corante verde brilhante, de acordo com a Figura 5.14, abaixo descrita:

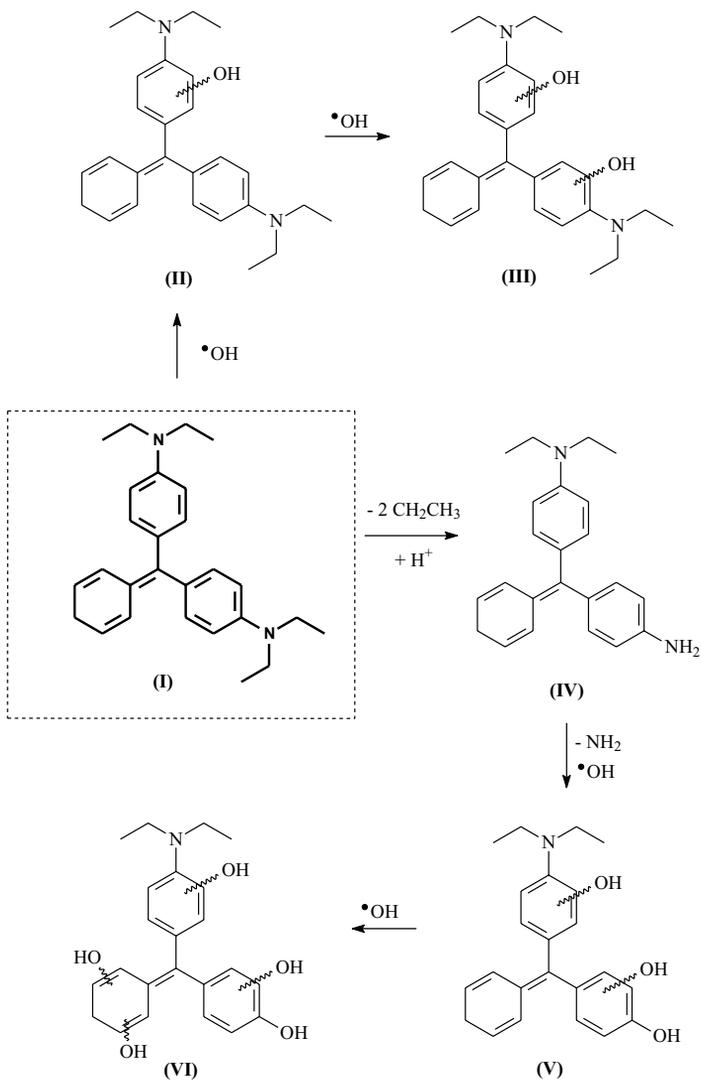
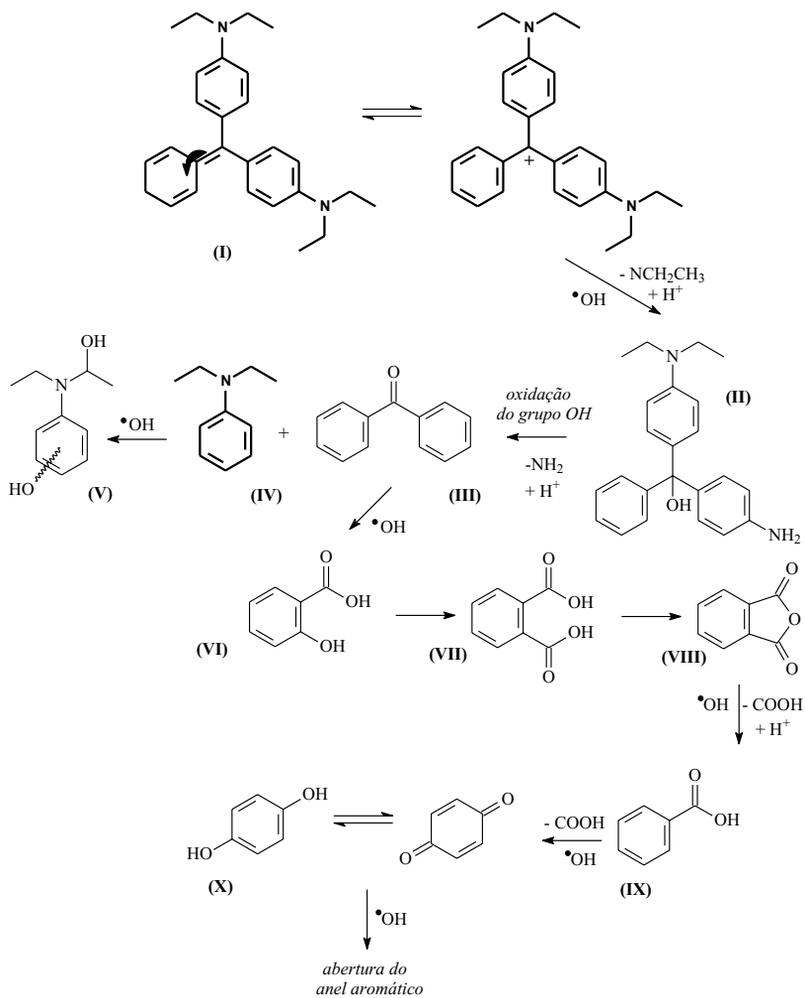


Figura 5.14 - Fórmulas estruturais dos produtos de hidroxilação formados durante os primeiros 30 minutos de eletrólise: (I) 386; (II) 403; (III) 417; (IV) 330; (V) 363; (VI) 395.



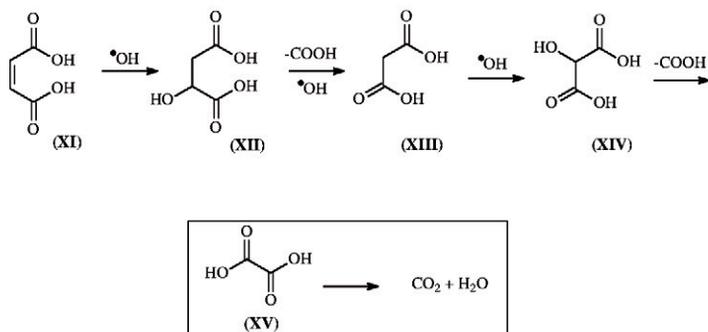


Figura 5.15 - Mecanismo proposto para a degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante usando o eletrodo de DDB. As espécies intermediárias foram identificadas por HPLC/MS: (I) $m/z = 386$, (II) $m/z = 346$, (III) $m/z = 182$, (IV) fragmento neutro (não detectadas), (V) $m/z = 165$, (VI) $m/z = 138$, (VII) $m/z = 166$, (VIII) $m/z = 148$, (IX) $m/z = 122$, (X) $m/z = 110$, (XI) $m/z = 116$, (XII) $m/z = 134$, (XIII) $m/z = 104$, (XIV) $m/z = 120$, (XV) $m/z = 90$.

O mecanismo proposto para a completa degradação do corante verde brilhante foi baseado na detecção e análise de subprodutos ou produtos de oxidação por HPLC-MS.

Inicialmente, ocorre a inserção ou adição de um radical hidroxila no C_{11} presente em uma das estruturas canônicas da molécula do corante. Em seguida, há a eliminação do grupamento $-NCH_2CH_3$, seguido pela inserção de H^+ , formando o intermediário (II). O grupamento OH adicionado a tal intermediário é facilmente oxidado a $-C=O$, eliminando como fragmento neutro (IV) e formando a benzofenona (III) como intermediário de oxidação.

Após consecutivos processos de adição de $\cdot\text{OH}$ ao intermediário benzofenona (III), obtém-se como produtos de degradação os compostos (VI) e (VII). Em uma etapa posterior, ocorre um processo de ciclização interna, de tal forma que o intermediário (VIII), conhecido como anidrido ftálico, é identificado; o qual,

posteriormente, após um processo de descarboxilação, seguido por adição de $\cdot\text{OH}$ gera o ácido benzoico (IX) como subproduto.

A partir da oxidação do ácido benzóico são formados os tautômeros: catecol e hidroquinona (X); a partir desse ponto, ocorre a abertura do anel aromático e os compostos alifáticos passam a ser identificados (XII a XIV), até convergirem para o ácido oxálico (XV), o qual por sua vez é oxidado a CO_2 e H_2O , de acordo com a sequência reacional proposta.

5.5. Ensaio de Ecotoxicidade

Com o objetivo de avaliar a toxicidade das soluções após o tratamento eletroquímico, foi estudada a bioluminescência (a 490 nm) das bactérias nas soluções contendo a bactéria marinha *Vibrio fischeri* Gram-negativa. As bactérias ficaram expostas por 15 minutos de incubação nas soluções. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5. Vale ressaltar que essas análises foram realizadas com o eletrodo de 15000 ppm na concentração de 1 sccm de CH_4 , pois o mesmo apresentou os melhores resultados na degradação do corante em estudo. Para compararmos o resultado do ensaio de ecotoxicidade foi realizada essas mesmas análises também para o eletrodo na menor dopagem (2000 ppm com concentração de 1 sccm de CH_4).

Tabela 5.5: Toxicidade das soluções contendo o corante Verde brilhante antes e após o tratamento eletroquímico.

Amostra	Toxicidade Relativa (%)^a
Solução inicial	100
Solução após tratamento (2.000 ppm)	3,34
Solução após tratamento (15.000 ppm)	69,92

^a Toxicidade relativa calculada a partir: [(inicial EC 50 /final EC 50)x100].

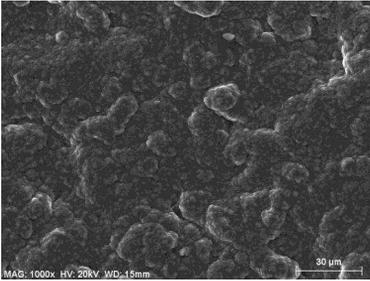
Os resultados indicam que para o filme com um nível de dopagem de 2.000 ppm a toxicidade diminuiu em aproximadamente 96%, enquanto que para o filme de 15000 ppm foi de 31%. Este resultado pode ser associado à elevada condutividade do eletrodo com dopagem de 15000 ppm. Essa alta condutividade podem melhorar as reações secundárias geradas através do eletrólito suporte utilizado. Como discutido anteriormente o uso de K_2SO_4 como eletrólito suporte pode gerar o íon $S_2O_8^{2-}$ (agente oxidante) através da oxidação do mesmo. Neste sentido, a geração elevada desses íons persulfatos proporciona esta elevada toxicidade nas soluções degradadas [96]. Este comportamento pode ser confirmado pelas análises de ecotoxicidade utilizando apenas o eletrólito suporte. Este resultado mostrou que quando se eletrolisa apenas o eletrólito suporte para o eletrodo de dopagem de 15000 ppm a toxicidade da solução aumenta após a eletrólise. Dessa maneira, tais espécies podem ser responsável pelo aumento da toxicidade média. De acordo com a literatura [96] os sais existentes podem afetar os ensaios de toxicidade e exibem um efeito muito forte. Desta forma, estes resultados sugerem que o corante verde brilhante é um composto tóxico. No entanto, após a eletrólise,

utilizando os dois eletrodos DDB, observou-se uma diminuição considerável na toxicidade destas soluções contendo este composto.

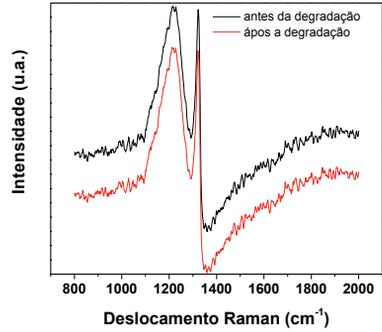
5.6. Estabilidade dos eletrodos

Um parâmetro muito importante que tem que ser estudado é a estabilidade dos ânodos utilizados nas degradações eletroquímicas, sendo que esta estabilidade está diretamente relacionada à qualidade do filme de DDB depositado. Alguns problemas podem ocorrer na superfície do eletrodo, como por exemplo: processo de adsorção física e/ou química de substâncias oriundas da eletrólise, desativação do eletrodo e corrosão anódica. Porém os eletrodos de DDB se destacam como ânodos a serem utilizados em degradação eletroquímica por apresentarem baixa propriedade de adsorção e também por serem resistentes à desativação. Entretanto, a corrosão deste tipo de eletrodo depende fortemente do eletrólito utilizado [97]. Para avaliar a estabilidade do eletrodo de DDB foram realizadas medidas de MEV, Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS), janela de potencial e reversibilidade após os ensaios de degradação. Cabe ressaltar que só será apresentado os resultados referente ao eletrodo na dopagem de 15000 ppm na concentração de 1 sccm de CH₄. Os resultados de MEV, Raman e XPS são apresentados na Figura 5.16.

(A)



(B)



(C)

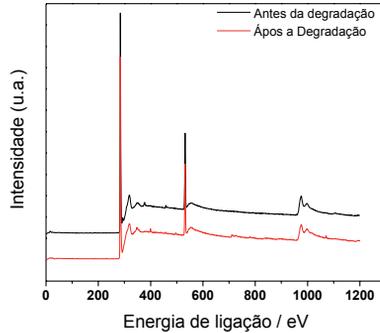


Figura 5.16- (A) Imagem MEV após degradação, (B) Espectro Raman e (C) XPS após e antes os ensaios de degradação para o eletrodo de dopagem de 15000 ppm na concentração de 1sccm.

Observa-se através dos resultados apresentados que a morfologia e a qualidade do filme permaneceu inalterada após as degradações realizadas utilizando este eletrodo. A ausência de delaminações ou rachaduras demonstrou a alta qualidade na produção, bem como uma boa aderência do filme no substrato de titânio. Através do espectro Raman foi possível observar que a qualidade do filme se manteve, pois o pico em 1332 cm^{-1} , referente à linha característica do diamante permaneceu inalterado.

As análises de XPS mostraram a composição química de todos os elementos presentes na amostra antes e depois da eletrooxidação do corante Verde Brilhante que foi obtida a partir do espectro Survey, apresentado na Figura 5.16 (c). O espectro mostra a presença de dois picos principais referentes ao C 1s (284,5 eV) e O 1s (529,2 eV). Como pode ser visto na Figura 5.16 (c), não observou-se a presença de elementos químicos diferentes após a eletrooxidação do corante Verde Brilhante. Este resultado confirma que não houve a adsorção de intermediários durante o processo de degradação do corante. As informações detalhadas das concentrações atômicas do C 1s e do O 1s foram calculadas a partir destes espectros utilizando-se Kratos Vision software. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: % de concentração de massa de C 1s e O 1s obtidas dos espectros de XPS.

Pico	Antes da degradação % conc. massa	Após a degradação % conc. massa
C 1s	83,26	84,11
O 1s	16,74	15,89

Na Tabela 5.6 mostra-se que não houve diferença significativa na relação C/O na superfície do diamante antes e após a degradação do corante. Este comportamento evidencia a alta estabilidade química do eletrodo.

Na Figura 5.17 são apresentados os resultados referentes às medidas de janela de potencial e reversibilidade do eletrodo após as degradações eletroquímicas.

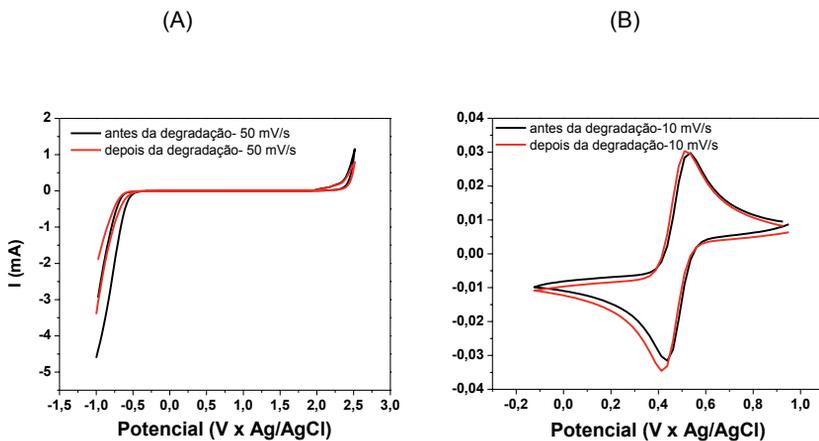


Figura 5.17- (A) Janela de Potencial e (B) Reversibilidade do filme de dopagem de 15000 ppm na concentração de 1 sccm após os ensaios de degradação.

Pode-se observar através dos resultados apresentados na Figura 5.17 que o comportamento da faixa de potencial e a reversibilidade do filme foi o mesmo após todos os ensaios de degradação. Desta forma, a partir dos resultados obtidos na degradação do corante Verde Brilhante pode-se dizer que os eletrodos de DDB além de serem altamente eficientes no processo aplicado, também apresentaram alta estabilidade química após os ensaios eletroquímicos, além da integridade morfológica e estrutural.

6 CONCLUSÕES

Primeiramente neste trabalho discutiu-se os parâmetros de deposição dos filmes de DBB crescidos em substratos de titânio, considerando a influência da variação de CH_4 na fase gasosa para diferentes níveis de dopagem. A caracterização morfológica através das imagens MEV confirmou que os filmes de DBB cresceram totalmente fechados, sem rachaduras ou delaminações. Em primeiro lugar, este resultado é 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, principalmente, devido à incompatibilidade de coeficiente térmico entre eles.

As análises de Raman demonstraram a elevada qualidade dos filmes de BDD com a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1} , bem como a influência nos espectros em função da adição de CH_4 . Como esperado, a banda a 1580 cm^{-1} , atribuída a fase sp^2 , aumentou com a adição de CH_4 para todos os filmes estudados. Para os filmes crescidos na dopagem de 7000 ppm de B/C, verificou-se uma diminuição abrupta sobre as bandas de 500 e 1220 cm^{-1} , em função do aumento de CH_4 . Este fato pode ser justificado tendo em vista que a incorporação do boro seguiu uma via alternativa para as ligações sp^2 . Um segundo aspecto associado é que com o aumento da inclusão de boro, diminui o grão do diamante, devido à diminuição da taxa de crescimento do filme. Para os filmes altamente dopados, esta diminuição de grãos levou ao aumento de sp^2 no filme. A partir dos espectros de Raios-x, observou-se que as $\langle 111 \rangle / \langle 220 \rangle$ diminuíram com o aumento de CH_4 para todos os níveis de dopagem estudadas. Este efeito pode estar associado ao processo de renucleação. Quando grande quantidade de carbono está disponível no crescimento de filmes de diamante, também confirmado pelos valores GTI, a formação de diamante é dominante sobre a formação TiC na interface filme/substrato. Em resumo, estes resultados mostraram que existe uma concentração limite de CH_4 (até 6 sccm de CH_4) que favorece o crescimento

de filme de diamante, acima desse limite favorecerá o crescimento de fases não diamante, independentemente dos níveis de dopagem.

As caracterizações eletroquímicas mostraram através do estudo de janela de potencial o grande intervalo de potencial de trabalho desses eletrodos. Os estudos sobre a reversibilidade desses filmes também evidenciaram o comportamento de um eletrodo quase-reversível. Essas características, faz desses filmes bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos. Além disso, através das medidas de Mott-Shottky Plot foi possível estimar o número de portadores de carga obtendo valores da ordem de 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} .

Os estudos da degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante foram realizados nas densidades de corrente (30, 75 e 100 mA cm^{-2}). Os espectros UV-Vis registrados revelam o decaimento da absorvância em 426 nm, tal que a taxa de decaimento é dependente da densidade de corrente aplicada para os todos os eletrodos estudados, independente da concentração de CH_4 e da dopagem. Observou-se também que a temperatura não tem efeito significativo na eficiência de degradação, porém a concentração do eletrólito suporte influenciou na mudança de pH das soluções. Todos os eletrodos de DDB se mostraram eficientes na remoção da cor das soluções, na porcentagem de COT presente nas mesmas e na degradação dos compostos aromáticos. Observou-se também que a eficiência de mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução do corante diminuiu com o aumento da concentração de CH_4 na mistura gasosa para todas as dopagens estudadas. Os melhores resultados obtidos foram utilizando o eletrodo com a menor concentração de CH_4 (1 sccm) na dopagem de 15000 ppm de B/C, Estes resultados foram realizados com a menor concentração do eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} em uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O eletrodo de 15000 ppm de B/C na concentração de 1 sccm de CH_4 apresentou a maior queda de concentração do corante em um menor tempo de degradação, uma maior porcentagem de mineralização (72%) e

maior redução dos compostos aromáticos. Pode-se explicar este comportamento pelo fato de que este filme tende a ser mais organizado em termos estruturais, como por exemplo, apresentar uma melhor qualidade do diamante depositados, conseqüentemente uma menor quantidade de impurezas na sua estrutura cristalina.

A partir dos resultados de ecotoxicidade das soluções pode-se dizer que o eletrodo de 2.000 de B/C apresentou uma menor toxicidade das soluções. Este resultado pode estar associados à elevada condutividade do eletrodo de 15.000 ppm de B/C. Essa condutividade elevada melhora as reações secundárias geradas através do eletrólito suporte, formando os íons persulfatos. Esses íons gerados são os responsáveis pela maior toxicidade das soluções quando utiliza o eletrodo de maior dopagem.

Diante de todos os resultados discutidos nesta tese, conclui-se que o método proposto, utilizando os eletrodos DDB com diferentes níveis de dopagem e diferentes concentrações de CH_4 , é promissor na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante, promovendo alta eficiência com estabilidade química e física dos filmes de diamante. Pode-se dizer a dopagem intermediária foi suficiente para uma boa condutividade do filme sem uma grande contribuição das impurezas geradas durante o processo de crescimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LAHKIMI, A.; OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro- Fenton process. **Environmental chemistry letters**, v.5, 35-39, 2007.
- [2] GASSI, M. T.. **As águas do planeta terra**. Caderno Temáticos de Química Nova na Escola. Edição Especial, p. 31-40. 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/aguas.pdf>. Acesso em: 16 de maio de 2014.
- [3] As principais ameaças à qualidade da água no Brasil. Acesso em: 25 de agosto de 2014 <http://noticias.terra.com.br/ciencia/as-principais-ameacas-a-qualidade-da-agua-nobrasil,178025e12f4e4410VgnCLD2000000dc6eb0aRCRD.html>
- [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, 121-139, 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, 393-399, 2002.
- [6] PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochim.Acta**, v. 51, p. 191-199, 2005.
- [7] PANIZZA, M.; OUATTARA, L.; BARANOVA, E.; COMNINELLIS, C. DSA-type anode based on conductive porous p-silicon substrate. **Electrochem.Commun.** V. 5, p. 365-368, 2003.
- [8] BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic

oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 68, p. 199-209, 2007.

[9] 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, 236-240, 2010.

[10] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 127-154.

[11] IRIÁCO, L.; ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. J.; LOPES, A. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v.54, 1464–1472, 2009.

[12] DEGAKI, A. H.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Effect of specific active chlorine species and temperature on the electrochemical degradation of the reactive blue 19 dye using a boron-doped diamond or DSA anode in a flow reactor. **Electrocatalysis** v. 5, p. 8-15, 2014.

[13] Associação brasileira da indústria têxtil e confecção (ABIT). O Brasil é um dos maiores parques fabris do planeta. 2010. Disponível em <http://www.abit.org.br/site/>. Acesso em: 20 de maio de 2013.

[14] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n.1, 71-78, 2000.

[15] SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

- [16] HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para a degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- [17] CASTANHO, M. **Degradação fotoeletroquímica de corantes reativos característicos de efluentes industriais têxteis**. 2005. 148f. Tese (doutorado em Físico- Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [18] CASTANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, 5, 983-986, 2006.
- [19] CAMMAROTA, M. C.; COELHO, M. A. Z. Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, v. 65, 40-47, 2001.
- [20] PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. M.; PELEGRINI, R.; MOLEIRA, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes: a comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, 835-852, 1999.
- [21] ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, 61-64, 2001.
- [22] BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONOMA. **Resolução n. 357 de 17 de março de 2005**. Diário oficial da união, Brasília, 18 de março de 2005. Seção1, 58-63.
- [23] GIORDANO, G. **As indústrias e o meio ambiente**. Florianópolis: UFSC, 1998.

- [24] RAJKUMAR, D.; SONG, B.J.; KIM, J.G. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes and pigments**, v. 72, 1-7, 2007.
- [25] SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 3, 59-72, 1996.
- [26] 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, 748-754, 2009.
- [27] TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Electrochemical Acta**, v.45, n. 15-16, 2377-2385, 2000.
- [28] MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, 138-144, 2009.
- [29] MATTHEWS, M. A. Green electrochemistry. Examples and challenges. **Pure Applied Chemical**, v.73, n. 8, 1305-1308, 2001.
- [30] JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHIMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, 2575-2594, 2000.
- [31] MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.A.; RODRIGO, A.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, 79-83, 2003.

- [32] 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, 105-145, 2009.
- [33] KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **J Appl Electrochem**, v.38, p.7–16, 2008.
- [34] MARTINEZ-HUITLE, C.A.; SANTOS, E.V.; ARAÚJO, D.M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.
- [35] PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v.174, 612–618, 2011.
- [36] NAVA, J.L.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of indigo. A comparative study between 2D (plate) and 3D (mesh) BDD anodes fitted into a filter-press reactor. **Environ Sci Pollut Res**, v.21,p. 8485–8492, 2014.
- [37] SCIALDONE, O.; GALIA, A.; SABATINO, S. Abatement of acid orange 7 in macro and micro reactors. Effect of the electrocatalytic route. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.148-149, 473–483, 2014.
- [38] GUENFOUD, F; MOKHTARI, M; AKROUT, H. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. **Diamond & Related Materials**, v. 46, p. 8-14, 2014.
- [39] AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192,p. 1275–1282, 2011.

- [40] MIGLIORINI, F.L.; BRAGA, N.A.; ALVES, S.A.; LANZA, M.R.V.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, n. 192, p. 1683-1689, 2011.
- [41] TSANTAKI, E.; VELEGRAKI, T.; KATSAOUNIS, A.; MANTZAVINOS, D. Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. **Journal of hazardous Materials**, v. 207-208, p. 91-96, 2012.
- [42] KUMAR, B.N.; SUNIL, P. Removal of Brilliant Green from Aqueous Solution by Electrocoagulation using Aluminum Electrodes: Experimental, Kinetics, and Modeling. **Separation science and technology**, v. 49, p. 601-612, 2014.
- [43] KUMAR, C. G.; MONGOLIA, P.; JOSEPH, J. Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus* sp isolated from Ladakh, India. **Process biochemistry**, v. 47, p. 1388-1394, 2012.
- [44] VITTHAL, L.G.; PARAG, R.G. Degradation of brilliant green dye using combined treatment strategies based on different irradiations. **Separation and Purification technology**, v. 133, p. 212-220, 2014.
- [45] 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, 63-67, 2007.
- [46] 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. **Diam. Relat. Mater.** v.17, p. 189-189, 2008.
- [47] WILD, C.; KOILD, P.; SEBERT, W. M.; KOHL, R.; WALKER, H. Chemical vapor deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 2-4, 158-168, 1993.

- [48] MAY, P.W., SMITH, J.A., MANKELEVICH, Y. A., Deposition of NCD Films Using Hot Filament CVD and Ar/CH₄/H₂ Gas Mixtures. **Diamond Relat. Mater.** V.15, p. 345-352, 2006.
- [49] JIANG, N., KUJIME, S., OTA, I., INAOKA, T., SHINTANI, Y., MAKITA, H., HATTA, A., HIRAKI, A., Growth and structural analysis of nano-diamond films deposited on Si substrates pretreated by various methods. **J. Crystal Growth**, v. 218, p. 265-271, 2000.
- [50] ASKARI, S.J.; AKHTAR, F.; CHEN, G.C.; HE, Q.; WANG, F.Y.; MENG, X.M.; LU, F.X. Synthesis and characterization of nano-crystalline CVD diamond film on pure titanium using Ar/CH₄/H₂ gas mixture. **Mater. Lett.** v.61, p. 2139-2142, 2007.
- [51] HAUBNER, R.; LUX, B. Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. **Int. J. Refract Metals Hard. Mater.** v 20, p. 93-100, 2002.
- [52] AGER, J.W.; WALUKIEWICZ, W.; MCCLUSKEY, M.; PLANO, M.A.; LANDSTRASS, M.I. Fano interference of the Raman phonon in heavily borondoped diamond films grown by chemical vapor deposition. **Appl. Phys. Lett.** v. 66, p. 616-618, 1995.
- [53] ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diam. Relat. Mater.** v. 5, p. 1288-1294, 1996.
- [54] 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. **Diam. Relat. Mater.**, v. 17, p. 105-117, 2008.
- [55] NIU, L.; ZHU, J.Q.; HAN, X.; TAN, M.; GAO, W.; DU, S.Y. First principles study of structural, electronic and vibrational properties of heavily boron-doped diamond. **Phys. Lett.** v. A 373, p. 2494-2500, 2009.

- [56] MAY, P.W., HARVEY, J.N., SMITH, J.A., MANKELEVICH, Y.A., Re-evaluation of the mechanism of ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures. **J. Appl. Phys.** v.99, p. 1-11, 2006.
- [57] 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, 2003.
- [58] WANG, W.L., POLO, M.C., SANCHEZ, G., CIFRE, J. Esteve. Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond films grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition. **J. Appl. Phys.** v.80, p. 1846-1850, 1996.
- [59] BRUNET, F., GERMI, P., PERNET, M. Microstructural study of boron-doped diamond films by x-ray-diffraction profiles analysis. **Thin Solid Films**, v. 322, p. 143-147, 1998.
- [60] CIFRE, J., PUIGDOLLERS, J., POLO, M.C., ESTEVE, J. On the electrical properties of polycrystalline diamond films on silicon. **Diamond Relat. Mater.**, v. 3, p. 628-631, 1994.
- [61] ISSAOUI, R., ACHARD, J., SILVA, F., TALLAIRE, A., MILLE, V., GICQUEL, A., Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond. **Phys. Status Solidi**, v. A. 208, p. 2023-2027, 2011.
- [62] AZEVEDO, A.F; BALDAN, M.R; FERREIRA, N.G. Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 599-604, 2013.
- [63] JIANG, X., WILLICH, P., PAU, L.M., KLAGES, C.P., In situ boron doping of chemical-vapor-deposited diamond films. **J. Mater. Res.**, v. 14, p. 3211-3220, 1999.

- [64] RUAN, J., KOBASHI, K., CHOYKE, W. J. Effect of oxygen on boron doping in chemical vapor deposition of diamond as deduced from cathodoluminescence studies. **Appl. Phys. Lett.**, v. 60, p. 1884-1886, 1992.
- [65] 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 Relat.Mater.** v.11, p. 153-159, 2002.
- [66] ASHCHEULOV, P., SEBERA, J., KOVALENKO, A., PETRÁK, V., FENDRYCH, F., NESLÁDEK, M., TAYLOR, A., VICKOVÁ ZIVCOVÁ, Z., FRANK, O., KAVAN, L., DRACÍNSKÝ, M., HUBÍK, P., VACÍK, J., KRAUS, I. KRATOCHVÍLOVÁ, I. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. **Eur. Phys. J. B** 86, p. 443-452, 2013.
- [67] UMEZAWA, H., TAKENOUCI, T., KOBAYASHI, K., TAKANO, Y., NAGAO, M., TACHOKI, M., HATANO, T., KAWARADA, H. Growth of heavily boron-doped polycrystalline superconducting diamond. **New Diam. Front.Carb.Tech.**, v. 17, p. 1-9, 2007.
- [68] Ferreira, N.G., Silva, L.L.G., Corat, E.J., Trava-Airold, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diam. Relat. Mater.**v.11, p. 1523-1531, 2002.
- [69] KIM, J.W., BAIK, Y.J., EUN, K.Y. **Applications of diamond films and related materials.** Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991.
- [70] SINGH, J., VELLAIKA, L.M., DAT, R. Gas flow effects in synthesis of diamond by hot-filament chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 238, p. 133-140, 1994.
- [71] HAQUE, M.S., NASEEM, H.A., MALSHE, A.P., BROWN, W.D. A study of stress in microwave plasma chemical vapor deposited diamond films using X-ray diffraction. **Chem. Vap. Depos.**v.3, p. 129-135, 1997.

- [72] Van der DRIFT, A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers. **Philips Res. Rep.** v. 22, p. 267-288, 1967.
- [73] SILVA, F., BÉNÉDIC, F., BRUNO, P., GICQUEL, A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study. **Diam. Relat. Mater.**, v. 14, p. 398-403, 2005.
- [74] GUO, L., CHEN, G., High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method. **Diam. Relat. Mater.**, v. 16, p. 1530-1540, 2007.
- [75] KNIGHT, D.S., WHITE, W.B. Characterization of diamond film by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 385-393, 1989.
- [76] 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, 1996.
- [77] WANG, J.; SWAIN, G.M.; TACHIBANA, T.; KOBASHI, K. Incorporation of Pt particles in boron-doped diamond thin films applications in electrocatalysis. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 6, p. 286-289, 2000.
- [78] GRANGER, M.C.; XU, J.S.; STROJEK, J.W.; SWAIN, J.M.. Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 397, n. 1-3, p. 145-161, 1999.
- [79] BRAGA, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substratos de titânio puro poroso: uma proposta para aplicação como eletrodo.** 2008. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, São Paulo. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.27.10.41>>. Acesso em: 31 mar. 2015.

[80] SHOW, Y.; SWOPE V.M.; SWAIN, G.M. The effect of the CH₄ level on the morphology, microstructure, phase, purity and electrochemical properties of carbon films deposited by microwave- assisted CVD from Ar- rich source gas mistures. **Diamond & Related Materials**, v. 18, p. 1426-1434, 2009.

[81] HUPERT, M., MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. **Diamond and Related Materials** v.12, p. 1940–1949, 2003.

[82] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 197 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Campo Montenegro, São José dos Campos, 2001.

[83] GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in electrochemistry**. New York: John Wiley & Sons, Ch.3, 1985.

[84] YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, n. 1-2, p. 173-178, 1999.

[85] PLESKOV, Y.V. Electrochemistry of diamond: a review, Russ. **J. Electrochem.** v.38,p. 1275-1291, 2002.

[86] 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, p. 1523–1531, 2002.

[87] TAO LIU; DIERK RAABE; WEI- MIN MAO. A review of crystallographic texturas in chemical vapor-deposited diamond films. **Adv. Funct. Mater.**v.19, p. 3880–3891, 2009.

[88] GIRARD, H.; SIMON, N.; BALLUTAUD, D.; HERLEM, M.; ETCHEBERRY, A. **Diam. Rel. Mat.** v.16, p. 316-325, 2007.

[89] MIGLIORINI, F.L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, São Paulo. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3945RG8>>. Acesso em: 31 mar. 2015.

[90] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

[91] COSTA, R.C.; MONTILLA, F.; MARALLÓN, E.; OLIVE, 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, p. 7048-7055, 2009.

[92] KHALIFA, H.; EL-SIRAFY, A. A. Studies on Brilliant Green and Solochrome Red B: I. The Acid-Base Properties. **Microchemical Journal**, v. 18, n. 5, p. 554-568, 1973.

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

[94] 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, 2009.

[95] HONGWEI, Y.; ZHANPENG, J.; SHAOQI, S. Anaerobic biodegradability of aliphatic compounds and their quantitative structure biodegradability relationship. **Sci.Total Environ.**, v. 322, p. 209–219, 2004.

[96] GUIVARCH, E.; TREVIN, S.; LAHITTE, C. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, p. 38–44, 2003.

[97] COMMINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**. New York: Springer, 2010. P. 1-140.

ANEXO A- Publicações

MIGLIORINI, F. L.; Vasconcelos, V.; Alves, S. A.; Lanza, M. R. V.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G. Ecotoxicity Measurements of Degraded Textile Dye by Electrochemical Process Using Boron-Doped Diamond Electrodes, Aceito para publicação ECS transactions, 2014.

MIGLIORINI, F. L.; Alegre, M. D.; Alves, S. A. ; Lanza, M. R. V. ; Baldan, M. R. ; Ferreira, N. G. Optimization of a promising technology to degrade the persistent azo-dye (RO16) using boron doped diamond electrodes, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.33 n.1-2, 23-32, 2014.

MIGLIORINI, F. L.; Alegre, M. D.; Alves, S. A. ; Lanza, M. R. V. ; Baldan, M. R. ; Ferreira, N. G. Influence of the sp^2 Content on Boron Doped Diamond Electrodes Applied in the Textile Dye Electrooxidation. ECS Transactions, v. 58, p. 27-33, 2014.

Ferreira, N. G.; Couto, A. B.; Migliorini, F. L.; Baldan, M. R. Titanium Oxide Electrodeposition on Diamond/Ti Electrodes with Different Boron Dopings. ECS Transactions, v. 58, p. 47-52, 2014.

MIGLIORINI, F.L.; Alegre, M.D.; Baldan, M.R.; Lanza, M.R.V.; Ferreira, N.G. Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp^2/sp^3 hybridization at different boron levels. Thin Solid Films, v. 564, p. 97-103, 2014.

Reis, Rafael Machado; Baio, José Augusto Fragale; MIGLIORINI, Fernanda Lanzoni; Rocha, Robson Da Silva; Baldan, Maurício Ribeiro; Ferreira, Neidenêi Gomes; Lanza, Marcos R.V. Degradation of dipyrone in an electrochemical flow-by reactor using anodes of boron-doped diamond (BDD) supported on titanium. Journal of Electroanalytical Chemistry (1992), v. 690, p. 89-95, 2013.

Cordeiro, G.S.; Rocha, R.S.; Valim, R.B.; MIGLIORINI, F.L.; Baldan, M.R.; Lanza, M.R.V.; Ferreira, N.G. Degradation of profenofos in an electrochemical flow reactor using boron-doped diamond anodes. Diamond and Related Materials, v. 32, p. 54-60, 2013.

Couto, A.B.; Ribeiro, M.C.E.; MIGLIORINI, F.L.; Ferreira, N.G.; Baldan, M.R. A comparative study of copper electrodeposition and photoelectron deposition on boron doped diamond. Diamond and Related Materials, v. 38, p. 104-108, 2013.

Alves, Suellen A.; Ferreira, Tanare C.R.; MIGLIORINI, Fernanda L.; Baldan, Maurício R.; Ferreira, Neidênei G. ; Lanza, Marcos R.V. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 702, p. 1-7, 2013.

MIGLIORINI, F. L.; Alegre, M.D.; Alves, S.A.; Lanza, M.R.V.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Electrooxidation of the Reactive Orange 16 Dye Using Boron Doped Diamond and DSA Type Electrodes. ECS transactions, v. 43, p. 89-96, 2012.

Alves, S.A.; MIGLIORINI, F. L.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G.; Lanza, M.R.V. Electrochemical and Morphology Study of the BDD/Ti Electrodes with Different Doping Levels. ECS transactions, v. 43, p. 191-197, 2012.

Alves, S.A.; Ferreira, T.C.R.; Sabatini, N.; Trientini, A. C. A.; MIGLIORINI, F. L.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G.; Lanza, M.R.V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. Chemosphere (Oxford), v. 88, p. 155-160, 2012.

**More
Books!** 



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.get-morebooks.com

Compre os seus livros mais rápido e diretamente na internet, em uma das livrarias on-line com o maior crescimento no mundo! Produção que protege o meio ambiente através das tecnologias de impressão sob demanda.

Compre os seus livros on-line em
www.morebooks.es

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscrptum.com
www.omniscrptum.com

OMNIScriptum 

