

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E
ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE DIAMANTE

Bolsista: Willys Amaral de Freitas, CNPq

MANAUS
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0093/2011
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E
ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE DIAMANTE

Bolsista: Willys Amaral de Freitas
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga

MANAUS
2012

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Núcleo de Estudo e Pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Núcleo de Estudo e Pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais

RESUMO

Os eletrodos de diamante vêm ganhando espaço no cenário mundial devido suas inúmeras propriedades, tendo o mesmo uma grande atenção quando se fala em tratamento de efluentes. O tratamento de efluentes com os eletrodos de diamante são feitos a partir de reações eletroquímicas, pois a eletroquímica fornece métodos limpos, versáteis e baratos com baixo limite de detecção e alta sensibilidade.

Tais eletrodos são considerados não ativos, sendo assim eles não participam da reação anódica diretamente, no que o favorece em relação a tratamentos com reagentes químicos.

O método CVD (do inglês - "Chemical Vapor Deposition") de crescimento de filmes de diamante, bem como as diferentes técnicas utilizadas na caracterização estrutural, morfológica e elétrica de novos materiais são ferramentas poderosas para o desenvolvimento e a aplicação de eletrodos, dopados ou não, por permitirem estabelecer correlações entre as propriedades eletroquímicas dos mesmos e os parâmetros de crescimento, ou ainda, mudanças superficiais causadas por diversos tipos de pré-tratamentos, sejam estes eletroquímicos ou não. Sob este aspecto, a existência de um grupo de pesquisa no estado do Amazonas, nesta área, interagindo com pesquisadores dos mais diversos campos da ciência, é de fundamental importância para o avanço nas áreas tecnológicas de desenvolvimento e aplicação destes filmes.

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo das propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímica de filmes de diamante dopados com boro, crescido sobre substratos de titânio para aplicação do mesmo no tratamento de efluentes. Os filmes foram depositados pela técnica da deposição química a partir da fase de vapor utilizando um reator de filamento quente. A caracterização morfológica e estrutural das amostras foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e as caracterizações eletroquímicas das amostras foram realizadas pela técnica da voltametria cíclica (VC). Através dessas análises, observou-se a formação de filmes morfológicamente homogêneos e bem aderidos à superfície de Ti, quanto à estrutura, identificou-se há presença de ligações sp^2 em seu interior, além de avaliar a orientação da rede cristalina, composição e estrutura do filme, e as caracterizações eletroquímicas das amostras que nos mostraram uma alta janela de potencial e corrente de fundo, na qual evidenciaram claramente que as propriedades dos eletrodos de diamante depositados sobre substratos de titânio poroso apresentam equivalência em suas propriedades eletroquímicas em comparação com outros eletrodos, além da eficiência na degradação da molécula do corante RO16 mineralizando boa parte da matéria orgânica presente nas soluções analisadas.

ABSTRACT

The diamond electrodes are gaining space on the world stage because of its many properties, and the same great attention when it comes to wastewater treatment. The wastewater treatment with diamond electrodes are made from electrochemical reactions, however, the electrochemical methods provides clean, versatile and inexpensive to low detection limits and high sensitivity.

Such electrodes are not considered active, so they do not directly participate in the anodic reaction in the favor in relation to treatment with chemical reagents. The method for CVD growth of diamond films, as well as the different techniques used to characterize structural, morphological and electrical new materials are powerful tools for the development and application of electrodes, doped or not, by allowing for correlations between the electrochemical properties of and the same growth parameters, or even superficial changes caused by various types of pre-treatment, whether or not electrochemical. In this regard, the existence of a research group in the state of Amazonas, in this area, interacting with researchers from various fields of science, is of fundamental importance to the advancement in technological development and application of these films.

This work aims to conduct a study of morphological properties, structural and electrochemical diamond films doped with boron, grown on titanium substrates for the same application in wastewater treatment. The films were deposited by the technique of chemical deposition from the vapor phase using a hot filament reactor. The morphological and structural characterization of the samples will be performed by scanning electron microscopy (MEV), Raman scattering spectroscopy and electrochemical characterizations of the samples will be performed by the technique of cyclic voltammetry (VC). Through these analyzes, we observed the formation of films morphologically homogeneous and well adhered to the surface of Ti and the structure was identified for the presence of sp^2 bonds in its interior, as well as evaluating the orientation of the crystal lattice, composition and structure of film, and electrochemical characterization of the samples showed that the potential window and high background current, which clearly showed that the properties of diamond electrodes deposited on porous titanium have equivalence in their electrochemical properties in comparison with other electrodes, apart from efficiency degradation of the dye molecule RO16 mineralizing much of the organic matter present in the solution analyzed.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 7 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 8 |
| 2.1 Filmes de Diamantes Dopados com Boro | 8 |
| 2.2 Eletroquímica do Diamante na Degradação do Efluente | 8 |
| 3. MÉTODOS UTILIZADOS..... | 10 |
| 3.1 Técnicas Utilizadas Para a Caracterização Morfológica e Estrutural dos Filmes DDB..... | 10 |
| 3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 10 |
| 3.1.2 Espectroscopia de Raman | 10 |
| 3.2 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB..... | 10 |
| 3.5.1 Voltametria Cíclica..... | 11 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 12 |
| 4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB..... | 12 |
| 4.2 Caracterização Eletroquímica e Cálculo de Área ativa dos eletrodos de DDB..... | 13 |
| 5. Aplicação dos Eletrodos DDB na Degradação Eletroquímica do Corante RO16..... | 15 |
| 6. CONCLUSÃO | 17 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 18 |
| CRONOGRAMA | 20 |

1. INTRODUÇÃO

Atualmente muito se fala dos problemas ambientais, uma vez que tal problema interfere diretamente em nossas vidas. Jardim (1993, p. 16) descreve: “Os principais fatores que tornam cada vez mais graves é o mau uso dos recursos ambientais, a falta de consciência ambiental, a falta de informação dos malefícios do uso de substâncias que causam o agravamento do problema [...]”. Um dos assuntos de grande destaque é o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato da grandiosidade dos impactos ambientais que são causados, devido à consequência da má administração dos mesmos. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos “limpos”, com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria prima e até mesmo comportamentais.

Buscando melhorias para o tratamento de efluentes, novas tecnologias veem sendo estudadas, e o que se observa é que os filmes de diamantes merecem uma maior atenção para tal tratamento, pois se destacam devido às suas propriedades únicas, como por exemplo, estabilidade mecânica, inércia química, baixa adsorção em sua superfície, entre outras.

Para aplicação dos filmes diamante é necessário considerar que o comportamento eletroquímico dos eletrodos de diamante, em geral, depende do nível de dopagem. Davis (1993) comenta que o diamante em seu estado natural é considerado um semicondutor de banda larga ($E_g = 5,5$ eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas. Filmes de diamante possuem propriedades eletrônicas que vão desde o isolante em baixas dopagens, para o semicondutor ou até comportamento de um semi-metálico, em altos níveis de dopagem. A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons (Souza, 2011).

Os Processos Oxidativos Eletroquímicos têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. O processo envolve a transferência de oxigênio anódico de moléculas de H_2O para orgânicos via radicais hidroxila formada por descarga de água.

No Brasil, esta área de pesquisa começou a ser divulgada e difundida por meio do Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos/SP. Os autores cresceram filmes de diamante dopado com boro sobre silício, em reator assistido por filamento quente. Os filmes e eletrodos foram caracterizados quanto à morfologia, nível de dopagem e qualidade do diamante, usando técnicas como microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman; quanto às propriedades elétricas, através de gráficos Mott-Schottky e análises fotoeletroquímicas, que ajudam no entendimento do processo elétrico na interface semicondutor/ eletrólito e quanto ao comportamento voltamétrico, na tentativa de correlacionar as propriedades anteriores ao comportamento eletroquímico dos eletrodos.

Neste trabalho foi analisado a caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica de eletrodos de diamante dopados com boro sobre substrato de titânio para a aplicação como material eletródico na degradação da matéria orgânica presente em amostras de águas. Os eletrodos foram caracterizados morfológicamente e estruturalmente por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman e eletroquimicamente por medidas de Voltametria de Varredura Cíclica (VC) em diferentes eletrólitos e velocidades, além da degradação da matéria orgânica do corante RO16.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filmes de Diamante Dopado com Boro

Para Almeida (2007) os filmes policristalinos crescidos pelo método CVD podem conter, em sua rede cristalina, certa quantidade de impurezas provenientes de gases não totalmente eliminados do reator pelo vácuo, ou dos materiais usados no reator (filamento, porta-substrato, tubo de quartzo), mas também podem ser formadas ligações sp^2 entre os próprios átomos de carbono.

De acordo com Barros (2005) o diamante natural é um material isolante (com exceção do tipo IIb, que contém boro em sua estrutura), com resistividade da ordem de 10^{16} Ωcm . Os filmes de diamante terminados em hidrogênio, ou o próprio diamante natural tratado em plasma de hidrogênio, tem sua resistividade reduzida para algo em torno de $10^6\Omega\text{cm}$, mas do ponto de vista de obtenção de materiais semicondutores, este valor de resistividade ainda é muito alto.

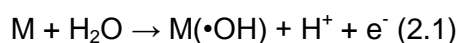
Quanto ao dopante, diferentes compostos podem ser usados e injetados no reator simultaneamente com hidrogênio e metano. Os dopantes mais empregados são o boro e seus derivados, que não contém carbono ou oxigênio na molécula, o que evita a inclusão de elementos extras no reator, é facilmente encontrado e possibilita controle de concentração de boro, mas é altamente tóxico, explosivo e reativo.

Uma aplicação dos filmes de diamante dopados é na fabricação de eletrodos para uso eletroquímico, onde na presença de outros elementos poluentes, por exemplo, como metais pesados dispersos na água, ela venha à degradar. O eletrodo excitado por corrente elétrica emitiria como resposta um valor de tensão elétrica específica, identificando assim o poluente e o grau de contaminação da água. E dependendo do tipo de poluente será necessário um sensor de comportamento semicondutor do tipo p ou do tipo n, pois as terminações das ligações na superfície, influenciadas pelo dopante, causam uma maior facilidade de interação de determinados tipos de poluentes, enquanto dificulta essa interação para outros tipos. Segundo a literatura dopagens com o gás nitrogênio oferecem filmes de comportamento semicondutor do tipo n (Souza, 2011).

2.2 Eletroquímica do Diamante na degradação de efluentes

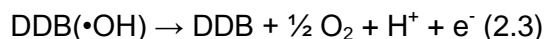
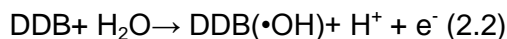
Marselli (2003, p. 80) explicou o comportamento de diferentes eletrodos na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, considerando dois casos extremos: os “chamados” eletrodos ativos e os não-ativos.

Exemplos típicos dos chamados eletrodos ativos são: IrO_2 , Pt, RuO_2 e para os chamados não ativos são exemplos eletrodos de PbO_2 , SnO_2 e DDB (Diamantes Dopados com Boro). A proposta deste modelo assume que a reação inicial em ambos os tipos de ânodos (genericamente designados por M) começa com a descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas :



Os eletrodos DDB são considerados eletrodos não ativos, pois não participa da reação anódica direta com envolvendo os compostos orgânicos e não fornece qualquer sítio ativo para a sua adsorção em meio aquoso.

O mecanismo para os eletrodos de diamante inicia-se com descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas (Equação 2.2) que são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio (Equação 2.3).



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

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



Nesta reação esquemática, R é a fração do composto orgânico, que precisa de um átomo de oxigênio para ser transformado em elementos oxidados. Existe uma competição entre a reação de oxidação dos compostos orgânicos (Equação 2.4) com a reação de descarga anódica destes radicais para evolução de oxigênio (Equação 2.3), que estão diretamente relacionadas com a interação dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo. De maneira geral, quanto mais fraca a interação entre radicais hidroxilas e a superfície do eletrodo, menor é a atividade eletroquímica para a evolução de oxigênio e maior é a reatividade química para oxidação de compostos orgânicos. Desta forma, o eletrodo de diamante é considerado um ânodo de alto poder de oxidação, pois possui fraca interação entre DDB e os radicais hidroxilas.

3. Métodos Utilizados

3.1 Técnicas Utilizadas Para a Caracterização Morfológica e Estrutural dos Filmes DDB

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

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite a visualização da superfície de amostras volumosas, através da sua varredura com um feixe de elétrons. A imagem no MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra analisada. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e, com o auxílio dos sinais secundários assim originados a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, gerando a imagem do objeto. Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a sua interpretação. A aquisição de sinal digital possibilita o seu processamento, bem como a manipulação e o processamento das imagens (Braga, 2008, p. 75).

3.1.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Além de identificar cada fase de carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, requer pouca ou nenhuma preparação da amostra e pode ser feita de forma localizada, ou seja, podem ser analisadas pequenas regiões em um filme heterogêneo.

A espectroscopia Raman é largamente utilizada como uma ferramenta de diagnóstico para avaliação de filmes de diamante depositados pela técnica CVD. A técnica é útil porque cada alótropo do carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. Além de identificar cada fase de carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica não-destrutiva, requer pouca ou nenhuma preparação da amostra e pode ser feita de forma localizada, ou seja, podem ser analisadas pequenas regiões em um filme heterogêneo. Essa técnica é importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino e ainda pode ser utilizada para se estimar a dopagem do filme (Migliorini, 2011, p. 26).

3.2 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, conectado a um microcomputador para

aquisição de dados usando-se o software GPES. Foram utilizadas técnicas de Voltametria Cíclica (VC), onde se estudou a janela de potencial e a reversibilidade do eletrodo.

3.2.1 Voltametria Cíclica

Este método eletroquímico consiste em aplicar uma varredura cíclica de potencial ao eletrodo de trabalho que, por sua vez, gera um fluxo de corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, esta técnica nos fornecerá informação sobre a determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos nos faz verificar a reversibilidade do eletrodo frente ao sistema redox $Fe^{III/II}$.

Ainda na Figura 3.1, estão assinalados os parâmetros cinéticos que serão usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos testados neste trabalho. São eles: os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) e as correntes de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}). E_i é o potencial no qual se inicial a varredura e E_λ é o potencial de inversão do sentido da varredura.

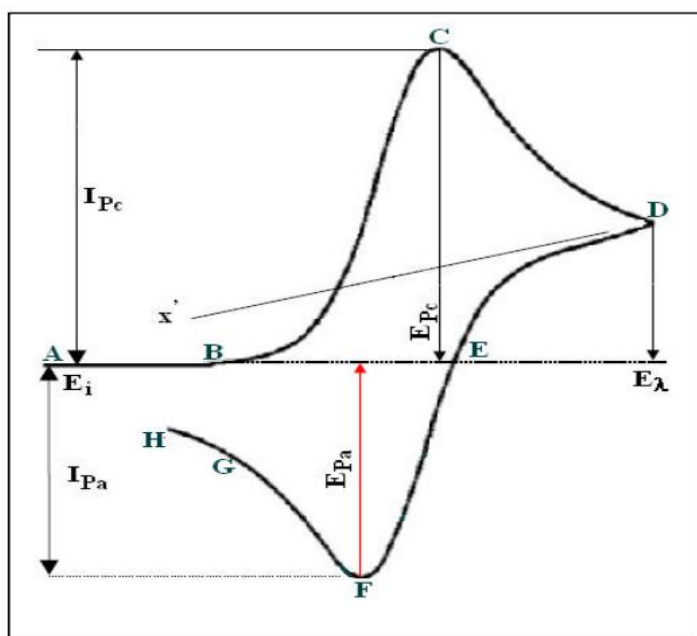


Figura 3.1 – Aspectos básicos de um voltamograma típico de um sistema reversível.

Fonte: Adaptada de SILVA (2001)

A corrente de pico pode ser expressa pela equação de Randles-Sevcik (BARD, 1980):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^\infty v^{1/2} \quad (3.1)$$

sendo I_p dada em Ampère, A (área) em cm^2 , C_0^∞ em $mol \cdot cm^{-3}$, v em $V \cdot s^{-1}$ e D_0 em $cm^2 \cdot s^{-1}$.

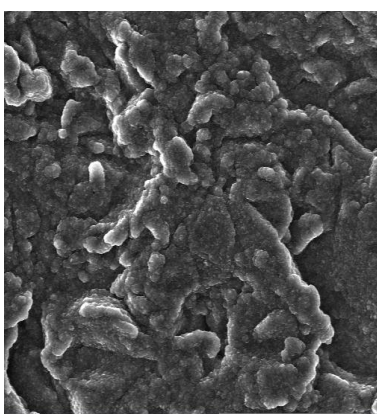
Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico em função de $v^{1/2}$, que deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação $(I_p/v^{1/2})$ constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo. A aplicação dos critérios de reversibilidade para a caracterização dos eletrodos de diamante foi objeto do estudo feito por Silva (2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB

As imagens MEV dos eletrodos DDB mostraram que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de rupturas. Esse fato é muito importante, pois o crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre o coeficiente dilatação térmica destes dois materiais (Ti e diamante) e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias como o hidreto de titânio. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante.

(A)



(B)

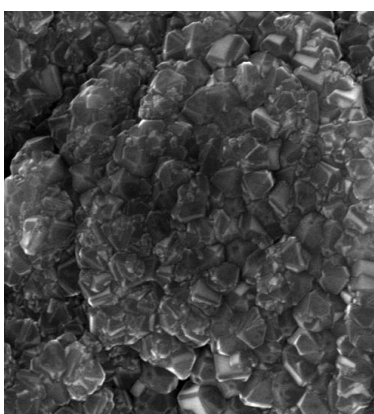


Figura 4.1: Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio da borda da amostra com diferentes tamanhos de ampliação da análise:

A) 1500X B)10000X

Ao avaliar a imagem também se observa que são eletrodos microcristalinos. O processo de crescimento de diamante microcristalino obedece ao tipo de crescimento colunar, isto é, nas primeiras camadas do filme os grãos vão crescendo até o processo de coalescência dos núcleos, que apresentam cristalinidade aleatória devido ao caráter policristalino e não orientado do filme.

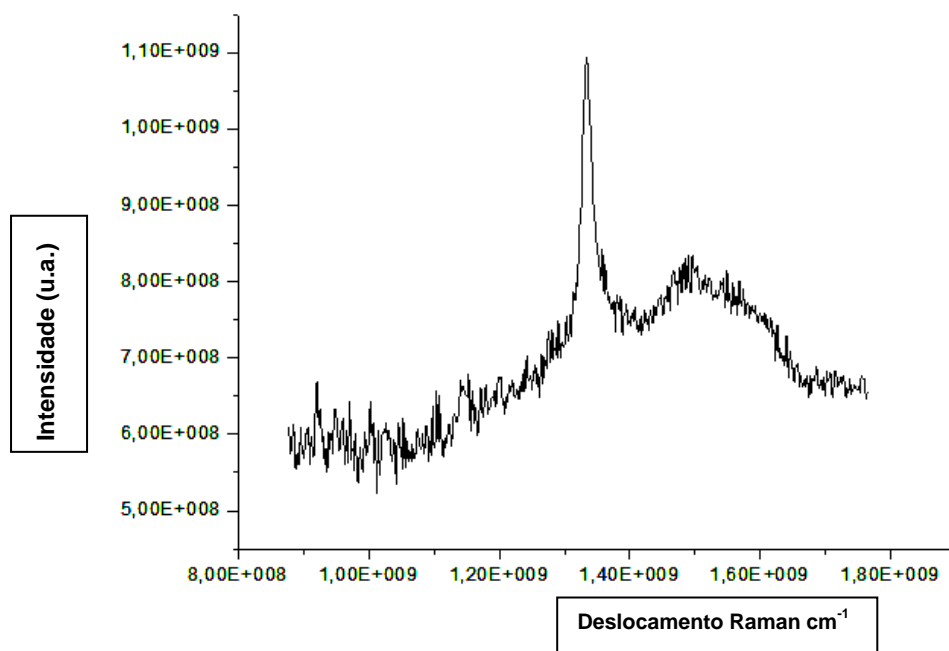


Figura 4.2: Espectros Raman – 99% de H₂ e 1% de CH₄

Com a técnica da Espectroscopia Raman foi possível investigar a estrutura dos filmes, identificando a presença de ligações sp³ e sp² em seu interior. A análise de espectroscopia Raman, apresentou o pico do diamante próximo a 1332 cm⁻¹, com o aumento da concentração de CH₄ ocorre um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo sp², que tende a piorar a qualidade do filme de diamante, é importante ressaltar que a quantidade de carbono grafítico é muito pequena, isso deve-se ao fato de que a técnica de Raman é 50 vezes mais sensível à carbono grafítico (sp²) do que à carbono diamante (sp³).

4.2 Caracterização Eletroquímica e Cálculo de Área ativa dos eletrodos de DDB

Neste capítulo do trabalho, são apresentadas as análises dos resultados referentes às caracterizações eletroquímicas, de voltametrias cíclicas e o estudo da área ativa. Para a escolha do eletrólito de suporte, preparou-se 3 soluções eletrolíticas diferentes sendo elas de H₂SO₄, KCl e NaCl, todas em uma concentração de 1 mol.L⁻¹ e em uma velocidade de varredura 10mv/s .

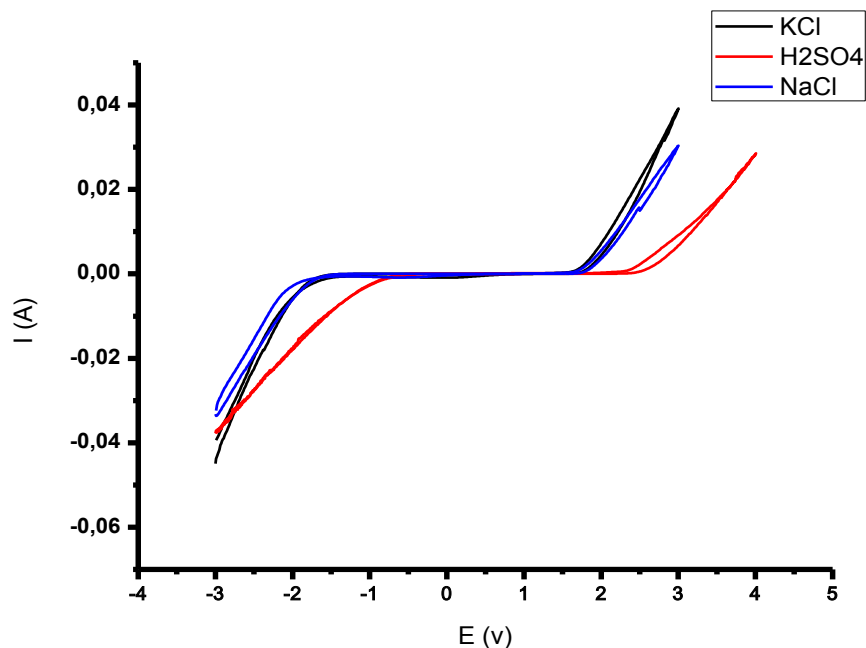


Figura 4.3 – Voltamogramas cíclicos de diferentes soluções, para a escolha do eletrólito de suporte.

A Figura apresenta os voltamogramas cíclicos para os eletrodos DDB em diferentes eletrólitos de suporte. Os valores obtidos para a janela de potencial de trabalho dos eletrodos de diamantes são da ordem de 3,0 V. Este valor é comparável com o encontrado experimentalmente para o eletrodo DDB depositado sobre o titânio, bem como com os valores descritos na literatura para estes mesmos eletrodos (Martin, 1996). A vantagem do eletrodo de diamante possuir uma extensa janela de potencial é 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. A solução de KCl em comparação aos demais eletrólitos, foi a solução escolhida para o cálculo da janela de potencial, pois com ela foi possível detectar metais que se tem correntes de intensidades compreendidos dentro da janela de potencial do KCl.

É possível observar através desses resultados que a reação de geração de O_2 iniciou-se em aproximadamente 2,0 V, e a reação de geração de H_2 em aproximadamente -2,0 V vs Ag/AgCl. Esse alto valor do limite anódico positivo dos eletrodos evidenciam os mesmos como bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos (Diniz, 2003, p.579).

Para a análise da reversibilidade, foi variada a velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s em solução de $K_3Fe(CN)_6$. Foram analisados os potenciais de pico anódico (Epa) e catódico (Epc), as intensidades das correntes de pico anódico (Ipa) e catódico (Ipc) em função da velocidade de varredura.

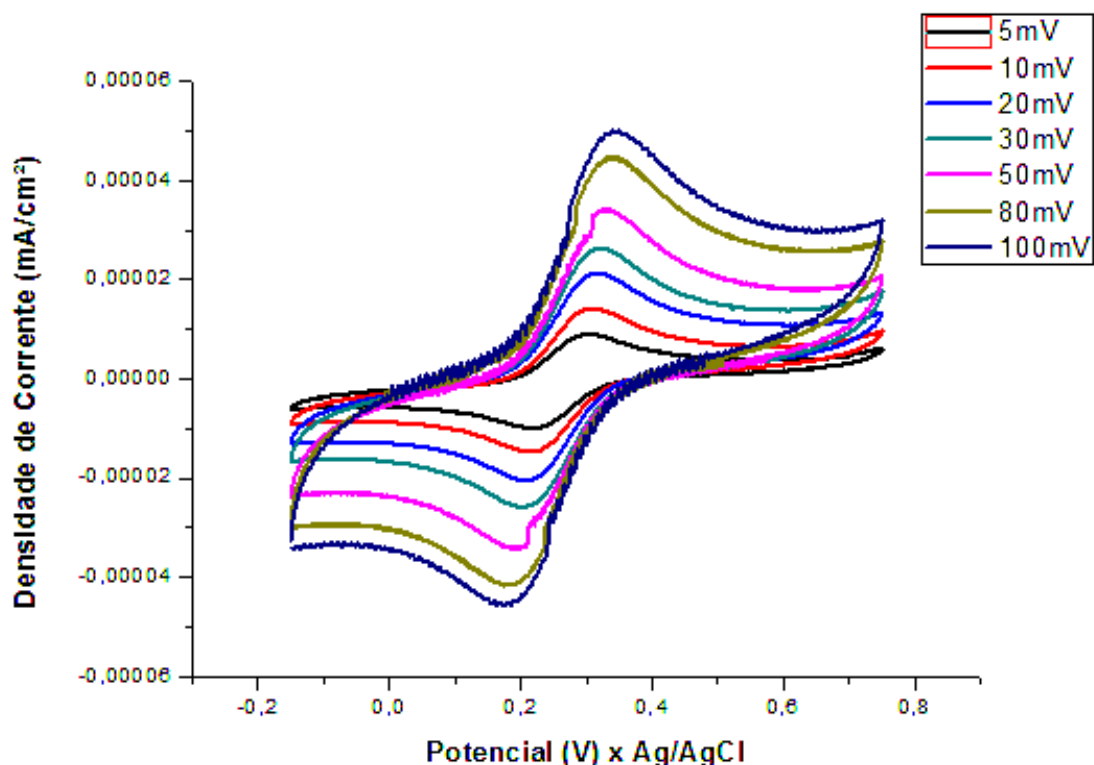


Figura 4.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mM de $K_3Fe(CN)_6$ / 1 M KCl e em diferentes velocidades de varredura, para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti).

A Figura 4.4 apresenta a variação de ΔE_p com a velocidade de varredura, (v) para os eletrodos DDB/Ti em solução 1 mM de Ferricianeto/0,1 M KCl. A sua observação revela que ΔE_p aumenta quando a velocidade de varredura é aumentada. Os valores de ΔE_p podem ser tomados como critério de reversibilidade, mesmo quando se desviam do valor teórico, desde que este desvio não seja muito grande (PLESKOV, 2005).

4.3. Aplicação dos Eletrodos DDB na Degradação Eletroquímica do Corante RO16

Os ensaios de degradação do corante RO16 pode ser visualizado na figura 5.1. Para o eletrodo, foi utilizado uma corrente no valor de intensidade e $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando uma solução de 1M de KCl como eletrólito de suporte contendo aproximadamente 100 mg L^{-1} de RO16. O DDB é um bom candidato para a degradação de poluentes devido à sua alta evolução sobrepotencial de O_2 o que resulta em uma alta eficiência de corrente (SALAZAR, 2006). Além disso, o DDB depositado sobre substrato de Ti fornece alta condutividade elétrica, inércia eletroquímica e uma alta resistência mecânica.

Para avaliar a eficiência dos diferentes eletrodos, um parâmetro importante é a remoção da cor durante o processo de degradação dessa espécie em estudo. O corante RO16 apresenta duas bandas características de absorção no espectro visível ($\sim 390 \text{ nm}$ e $\sim 500 \text{ nm}$, respectivamente), que podem ser associadas à sua intensa

coloração alaranjada. Em todo o experimento realizado, o tempo total da eletrólise foi de 40 minutos, sendo que foram retiradas alíquotas de 10 em 10 minutos, até completar o tempo total de 40 min. No ensaio da degradação observa-se a eficiência na descoloração da solução com o corante, Essa diminuição da coloração da solução durante os ensaios de degradação eletroquímica é um indicativo de que as moléculas do RO16 podem estar sendo quebradas. Pode-se observar essa remoção da cor da solução na imagem da Figura 5.3, mostrada abaixo. Essas alíquotas de solução foram retiradas nos tempos já descritos para as análises especificadas.

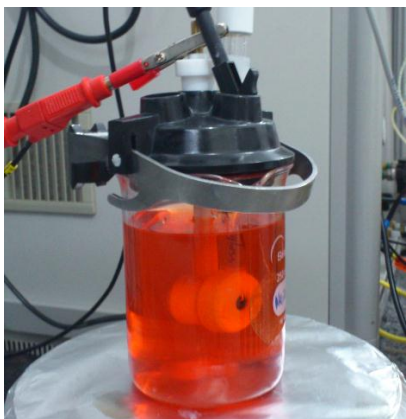


Figura 5.1 – Célula eletroquímica antes da eletrólise

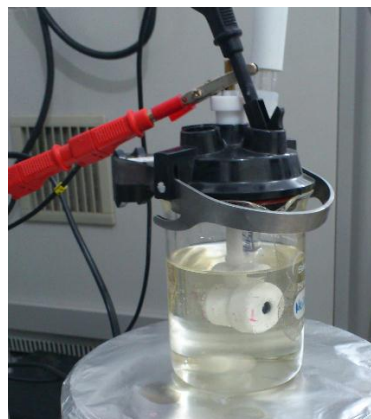


Figura 5.2 – Célula eletroquímica depois da eletrólise



Figura 5.3 – Imagem da solução de RO16 eletrolisada à $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Este resultado é um indicativo da eficiência do tratamento eletroquímico para a redução de cor, utilizando os eletrodos DDB, na qual é possível confirmar visualmente através das imagens mostradas acima a eficiência dos eletrodos DDB para a remoção da cor das soluções contendo o corante RO16.

6. CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização morfológica dos filmes mostraram os mesmos completamente fechados e sem a presença de rachaduras. Isto 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. Foi possível observar através das análises de Raman e MEV a alta qualidade dos filmes e os picos característicos relacionados com a presença do diamante assim como a influência do dopante nestes espectros.

As caracterizações eletroquímicas através do estudo de janela de potencial mostraram o grande intervalo de potencial de trabalho dos eletrodos ratificando os mesmos como bons candidatos para aplicações como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos. Quanto à aplicação desses eletrodos na degradação do corante RO16 muitos parâmetros ainda podem ser mais bem avaliados. Dentre este, por exemplo, realizar um estudo do melhor eletrólito suporte, melhor tempo de tratamento dessas soluções, influência do pH dessas soluções que serão degradadas, para assim aplicar esses eletrodos de alto desempenho na degradação do corante em estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, E.C.; Azevedo, A.F.; Baldan, M.R.; Braga, N.A.; Rosolen, J.M.; Ferreira, N.G.; Chem. Phys. Lett. 438 (2007) 47.

BRAGA, N. A. Filmes de Diamante-CVD sobre substratos de Titânio Puro Poroso: Uma Proposta para Aplicação como Eletrodo. 2008. (INPE-15255-TDI/1340) Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008. Disponível em <<http://mtcm17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.27.10.41/doc/publicacao.pdf>>;

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods** – fundamentals and applications. 5^a ed. New York: John Wiley

Barros, R.C.M.; M.C. Ribeiro, P.T. An-Sumodjo, M.S.S. Julião, H.P. Serrano e N.G. Ferreira, *Quim. Nova*, 28 (2) 317-325 (2005).

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo: CETESB - 1993. 764p**

CULLITY, B. D.; STOCK, R.S.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Adison-Wesley, 1978. 664 p.

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

DINIZ, A.V.; FERREIRA, N.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. *Diamond and Related Materials*, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, March/July 2003.

JARDIM, W.F. As indústrias químicas e a preservação ambiental. **Revista de Química Industrial**, v. 692, p. 16-18, 1993.

MARTIN, H.B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J.C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 6, p. L133-L136, June 1996.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.A.; RODRIGO, A.; Comninellis, C. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. 79-83, February 2003.

Migliorini, F.A. Produção e Caracterização de Eletrodos de Diamante Dopados com Boro Crescidos sobre substrato de Titânio, Aplicados na Degradação de corante Têxtil. 2011. (INPE- 01.28.17.52-TDI) ;

SALAZAR-BANDA,G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A.P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped

diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 4612-4619, February 2006.

Souza, F.A.; Azevedo, A.F.; Ferreira, N.G. Filmes de Diamante Nanocristalinos Dopados com Boro. (2011). 2-8 p.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 5^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2000. p. 28-30.

CRONOGRAMA

| Atividade | 1° trimestre | 2° trimestre | 3° trimestre | 4° trimestre |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Pesquisa bibliográfica contínua | | | | |
| Estudo teórico das técnicas de caracterização: MEV e Raman | | | | |
| Caracterização morfológica e estrutural dos eletrodos de diamante | | | | |
| Estudo teórico das técnicas de caracterização eletroquímica: VC e CA | | | | |
| Caracterização eletroquímica dos eletrodos de diamante | | | | |
| Análise do desempenho dos eletrodos durante a eletrooxidação de orgânicos | | | | |
| Relatórios de atividades | | | | |