



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

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

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

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

E-mail: william.diniz@unifesp.br

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

E-mail: neidenei@las.inpe.br

COLABORADORES

Me. André Ferreira Sardinha (LAS/CTE/INPE)

E-mail: sardinha@unifesp.br

Julho de 2015

RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2014 tem como objetivo obter filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro (DNDB) para futura aplicação como eletrodos de alto desempenho em um reator de fluxo para tratamento de água via processo oxidativo avançado (POA). Os filmes foram crescidos em substrato de titânio pelo método de deposição química da fase vapor em condições controladas de pressão, mistura gasosa precursora e temperatura em um reator ativado por filamento quente. Foram realizadas as caracterizações quanto à morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas. As condições experimentais de crescimento foram a partir de mistura gasosa de metano, hidrogênio e argônio mantendo-se a concentração de 76,2 % de Ar e 22,4 % de H₂ e 1,4 % de CH₄ totalizando um fluxo de 210 sccm. A pressão no interior do reator foi mantida em 30 Torr, a temperatura na superfície do substrato de Ti foi controlada em 923K e o tempo de deposição foi mantido em 8 h. Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que uma atmosfera rica de argônio fornece filmes com menores tamanhos de grão mudando a forma de crescimento de colunar para não colunar com formação de aglomerados de grãos arredondados denominados “ballas”. A análise da espectroscopia RAMAN mostrou que o pico de diamante (1332 cm⁻¹) não foi evidenciado devido a sobreposição da banda D (1345 cm⁻¹) da grafite e foi observado uma intensidade na banda G (1550 cm⁻¹) correspondente a abundância de carbono sp², comportamentos normalmente observados em filmes DNDB. As caracterizações eletroquímicas mostraram uma janela de potencial de trabalho de aproximadamente 2,0 V para os filmes obtidos, essa ampla janela permite a detecção de reações de oxirredução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de trabalho de eletrodos convencionais. Os filmes obtidos apresentaram comportamento quase-reversível e a concentração do número de portadores obtido pelo gráfico de Mott-Shottky foi 7,32x10²⁰ cm⁻³, valor correspondente a elevados níveis de dopagem.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Processo de deposição dos filmes de diamante a partir da fase gasosa pelo método CVD.....	2
2.1.1 Estrutura química corante verde brilhante.....	6
2.4.1 Transições eletrônicas.....	10
2.4.2. Substituição de grupos no anel benzeno.....	12
2.4.3 Ilustração da lei de Beer-Lambert.....	13
2.4.4 Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis.....	14
4.1.1.1 Componentes básicos de um reator CVD ativado por filamento quente.....	16
4.1.3.1. Componentes do reator eletroquímico.....	18
5.1.1. Micrografia dos filmes de diamante nanocristalinos obtidos sobre substrato de Ti. A)ampliação de 1000 x; B) Ampliação de 5000 x; C) ampliação de 10000x; D) ampliação de 20000x.....	21
5.2.1 Espectro Raman do filme de 20000 ppm B/C.....	22
5.3.1. Voltamograma ciclico obtido em solução de 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	23
5.3.2. Gráfico de Mott-Schottky Plot para o filme de 20000 ppm B/C, na frequência de 10 kHz.....	24
5.3.3. Curva do sistema redox em solução de ferrocianeto obtida por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.....	25
5.3.4. Variação do potencial (ΔE_p) em função de diferentes velocidades de varredura.....	26
5.4.1 Espectros de absorção das soluções contendo verde brilhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 10 mA/cm ² ; (B)50 mA/cm ² 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 em função do tempo de eletrólise.....	27
Figura 5.4.2. Imagem das soluções do corante verde brilhante eletrolisadas em meio de K ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) utilizando a densidade de	

corrente de 100 mA cm ⁻² e fluxo do eletrólito de 30 lt/h em função do tempo de eletrólise.....	28
5.4.3. Curva de decaimento da absorbância do corante verde brilhante ($\lambda=426$ nm) em função do tempo de eletrólise.....	29

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.3.1 Potencial de redução de algumas espécies oxidantes.....	8
2.4.1 Grupos cromóforos e sua absorção em certo comprimento de onda.....	11

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	5
2.1 Corante verde brilhante.....	5
2.2 Eletrodos de Ti/DDB.....	6
2.3 Processo Oxidativo Avançado.....	7
2.4 Espectrofotometria UV-Vis.....	9
3 OBJETIVO.....	14
4 PARTE EXPERIMENTAL-MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 Métodos.....	15
4.1.1 Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”)).....	15
4.1.2 Limpeza e funcionalização do substrato de Ti.....	16
4.1.2 Degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	17
4.2 Equipamentos.....	18
4.2.1 Equipamentos utilizados no Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”)).....	18
4.2.2 Equipamentos utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	19
4.3 Materiais utilizados.....	19
4.3.1 Materiais utilizados no Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”)).....	19
4.3.2 Materiais utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	20
5 RESULTADO E DISCUSSÕES.....	20
5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	20
5.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN.....	21
5.3 Caracterização Eletroquímica.....	22
5.4 Análises UV-Vis.....	26
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	30

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	31
----------------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de filmes finos de diamante para estudo das suas propriedades ímpares pode ser viabilizada pelo uso da técnica de deposição química a vapor ativado por filamento quente (*hot-filament chemical vapor deposition - HFCVD*). Essa técnica visa à obtenção de filmes de diamante de boa qualidade e recobrimento superficial para diferentes substratos utilizados. Pertencentes ao leque dessas propriedades excepcionais do diamante podem ser destacadas as propriedades mecânicas, térmicas, químicas e óticas [1, 2]. Um dos substratos de grande interesse para a deposição desses filmes é o titânio, devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, como por exemplo, a baixa massa específica a ductilidade e a excelente resistência à corrosão, além de ser um material economicamente viável. Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substrato de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Para esta finalidade a propriedade elétrica intrínseca do diamante como isolante deve ser vencida com a utilização do processo de dopagem, por exemplo, com boro (Diamante Dopado com Boro—DDB). A adição de impurezas em pequena proporção possibilita obter filmes com comportamento semicondutivo ou semi-metálico. No caso dos filmes dopados com boro o comportamento condutivo observado é denominado do tipo “p”, onde a condução ocorre por lacunas, diferente do tipo “n” que pode ocorrer utilizando o nitrogênio como elemento dopante, onde a condução ocorre por excesso de elétrons. A inclusão do dopante pode ser atribuída a dois mecanismos, o primeiro deles corresponde à inclusão na forma intersticial, com o elemento dopante retido nos interstícios entre os grãos, e o segundo mecanismo se refere à inclusão substitucional, com a ligação do dopante aos átomos da estrutura cristalina. Independente da forma do mecanismo de inclusão, o efeito da condutividade será causado pela desordem na rede cristalina pela adição do dopante, e com o aumento da desordem devido ao aumento do número de defeitos causados pela incorporação do boro na rede cristalina, deverá ocorrer a sobreposição das bandas de energia, diminuindo o

gap de energia que separa a banda de valência da banda de condução [3]. No caso do diamante sem dopagem esse *gap* é de aproximadamente 5,45 eV, caindo para ~0,35 eV com a adição de átomos de boro.

O processo de crescimento dos filmes de diamante CVD pode ser realizado em condições controladas de baixa pressão, mistura gasosa precursora e alta temperatura em um reator ativado por filamento quente. Normalmente a mistura gasosa é composta de hidrogênio, com pequenas porcentagens de hidrocarbonetos, por exemplo, o metano. A ativação consiste no processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, e também a dissociação dos hidrocarbonetos em radicais para a formação de sítios ativos. Na figura 1.1 pode ser observado um esquema geral do processo de deposição a partir da fase gasosa precursora.

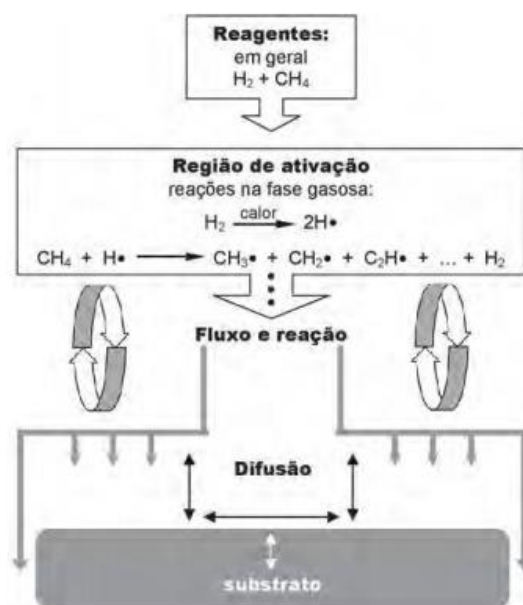


Figura 1.1 Processo de deposição dos filmes de diamante a partir da fase gasosa pelo método CVD.

A formação dos filmes de diamante pelo método CVD ocorre com a formação de ligações fortes carbono-carbono com hibridização do tipo sp³. Contudo, como a obtenção destes filmes ocorre na região metaestável da

grafite, eles também possuem a presença de ligações mais fracas com hibridização do tipo sp^2 que caracterizam a grafite [4].

Atualmente há um grande direcionamento no estudo de crescimento de filmes DNDB em comparação com os filmes DDB. Em parte esse interesse pode ser atribuído pela maior área superficial desejável em aplicações eletroquímicas melhorando as propriedades catalíticas e a adesão ao substrato, possibilitadas pela diminuição do tamanho de grão [5]. Outro fator que deve ser observado é a mudança no modo de crescimento dos filmes de colunar (filmes DDB) para não-colunar com formação de aglomerados de grãos denominados *ballas*. A diferença experimental para a obtenção de filmes DNDB se baseia na mudança da fase gasosa precursora, com uma atmosfera composta com pequenas porcentagens de hidrogênio e metano, e uma alta concentração de argônio. O uso do gás argônio altera a convecção do hidrogênio molecular e dos radicais formados dentro do reator além de dificultar a difusão dos mesmos. No caso de reatores HFCVD, o argônio faz com que os radicais residam por mais tempo na região de ativação, ou seja, na região dos filamentos, fazendo com que novos precursores de crescimento sejam criados em maiores quantidades. Estudos apontam que com a utilização de 70% Ar em volume na composição da fase gasosa, pode se obter mudanças superlativas no tamanho de grão e morfologia do diamante [5]. Além disso, a inserção desse gás nobre no meio provoca uma mudança na qualidade do filme depositado, como por exemplo, o aumento da quantidade de ligações do tipo sp^2 e de transpoliacetileno no contorno de grão [6].

Uma das aplicações dos filmes DNDB como materiais eletródicos pode ser a detecção de traços de íons metálicos Cu (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II) por voltametria anódica, para concentrações da ordem de ppb, com possibilidade de análise de amostras contaminadas, como lagos, água de poço, de torneira, tratamento de águas em lamas residuais e solo contaminado. Tais possibilidades de aplicação se devem a ampla janela de potencial de trabalho e a excelente resposta eletroquímica [7].

Uma aplicação promissora dos filmes DDB/DNDB é no tratamento de efluentes tóxicos que geram sérios impactos ambientais. Parcela significativa desses efluentes é despejada nos córregos ou rios, principalmente pelo setor têxtil devido ao grande volume de uso de corantes têxteis. Considerando essa problemática, há um grande interesse na aplicação de métodos eficientes para degradação de diferentes classes de substâncias. Um desses métodos com excelentes resultados é a aplicação dos Processos Oxidativos avançados (POA). Os POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas (OH^-), altamente reativos ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), com potencial de oxidação somente abaixo do flúor ($E^0 = 3,0 \text{ V}$), em quantidades suficientes para provocar a mineralização da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Basicamente os radicais livres (OH^-) formados atacam o composto orgânico, abstraindo um átomo de hidrogênio ou ligando-se às duplas ligações para a formação de radicais orgânicos (R^-) que reagem com o oxigênio molecular (O_2) gerando radicais peróxidos (RO_2), que por sua vez iniciam reações oxidativas em cadeia resultando na mineralização do composto. Um dos métodos propostos para a geração desses radicais são os métodos eletroquímicos, nos quais o reagente principal é o elétron [8]. Um dos desafios no método eletroquímico é o desenvolvimento de materiais anódicos que proporcionam eficiência na mineralização da matéria orgânica. Nesse desafio, o uso dos filmes DDB apresenta alta eficiência se comparado a eletrodos convencionais, como por exemplo, a platina, sem a necessidade de adição de agentes oxidantes, com possibilidade de utilização de baixas densidades de correntes e sem adoção de fontes de luz UV.

2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Corante Verde brilhante

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 [9].

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, e o segundo grupo mais importante é o antraquinona [10].

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, ou pelo grupo funcional que atua como cromóforo (azo, antraquinona, entre outros).

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, ou pelo grupo funcional que atua como cromóforo (azo, antraquinona, etc) [11].

No que se refere à degradação do corante Verde Brilhante (CAS-633-03-4), figura 2.1.1, alguns trabalhos na literatura reportam a degradação por processos de eletrocoagulação, biodegradação, sonólise [12,13 e 14]. Entretanto, a remoção deste corante utilizando eletrodo de DDB vem sendo investigada.

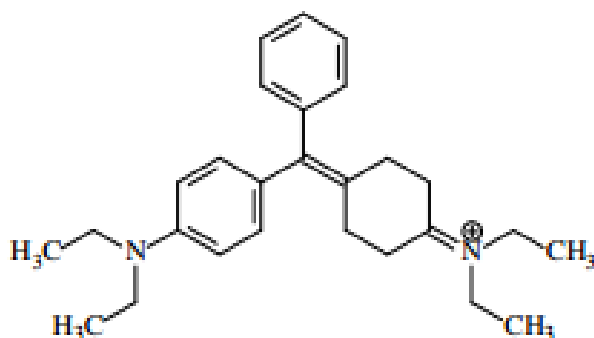


Figura 2.1.1 Estrutura química corante verde brilhante.

2.2 Eletrodos de Ti/DDB

O titânio é um elemento de transição com excelentes propriedades físico-químicas como, baixa massa específica, dúctil e excelente resistência à corrosão. O diamante é um material singular devido a suas excelentes propriedades tais como dureza, elevada resistência à corrosão, baixos valores de coeficiente de atrito em atmosfera livre, uma elevada resistência ao desgaste e inerte quimicamente. O titânio como outros metais possui uma característica de formação de uma fina camada de carbeto que adere ao substrato e ao diamante favorecendo o crescimento do filme de diamante pelo processo HFCVD e possui influência nas tensões residuais sofridas pelo diamante durante o processo de aquecimento e resfriamento. Embora o titânio e o diamante apresentem diferentes coeficientes de dilatação térmica, e formação de fases intermediárias como o hidreto de titânio que podem fragilizar a amostra e comprometer a adesão do filme, a escolha dos parâmetros experimentais podem evitar tais problemas [15]. Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro (Diamante Dopado com Boro - DDB), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o filme de diamante com

características de semicondutor ou semimetálico em altos níveis de dopagem. Esta possibilidade de condução do material denomina-se condução extrínseca, pois resulta da adição de impurezas, conhecidas como dopantes, e o processo de inclusão dessas componentes conhecido como dopagem.

Existem dois tipos de condução extrínseca: tipo n, quando portadores de carga negativa dominam, e tipo p, no qual portadores de carga positiva dominam. Devido ao caráter do presente trabalho dar-se-á uma maior ênfase teórica em semicondutores do tipo p, tratando-se do caso particular da explicação para a condução do DDB. Quando o Boro, átomo do grupo III A, forma uma solução sólida com o Carbono, átomo do grupo IV A, seus três elétrons de valência o deixam com um elétron de valência a menos que os necessários para a ligação com os quatro átomos de carbono adjacentes. A deficiência dos elétrons de valência no dopante do grupo III A produz um nível receptor perto da banda de valência para a banda de energia do carbono. Assim um elétron do carbono pode ser facilmente promovido para esse nível receptor gerando um buraco (ou seja, um portador de carga positiva) [16]. Para a adição de boro no processo de crescimento do filme de diamante pode ser utilizado uma solução de Óxido de Boro (B_2O_3) em metanol (CH_3OH) produzindo uma solução de trimetilborato ($(CH_3)_3BO_3$).

2.3 Processo Oxidativo Avançado

Os processos oxidativos avançados (POA's) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), altamente reativos, com potencial de oxidação somente abaixo do flúor, tabela 2.3.1, que detêm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres ($\bullet OH$) formados atacam o composto orgânico, abstraindo um átomo de hidrogênio ou ligando-se às duplas ligações, levando a sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O e ânions inorgânicos, ou uma oxidação parcial com ocorrência do aumento de biodegradabilidade dos poluentes envolvidos,

podendo os compostos orgânicos residuais ser removidos por tratamento biológico [17].

Tabela 2.3.1 Potencial de redução de algumas espécies oxidantes

Espécie	E ⁰ (V, 25 °C) *
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxila (HO ₂ •)	1,70
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

* Os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio

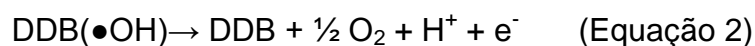
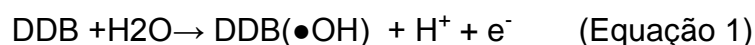
Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em fotoquímicos e não fotoquímicos, conforme definições a seguir [18]:

- **Processos não fotoquímicos:** como, por exemplo, a ozonização em meio alcalino (O₃/OH⁻), a ozonização com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂), o processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e similares, a oxidação eletroquímica, entre outros.
- **Processos fotoquímicos:** a fotólise da água em ultravioleta vácuo (UV-Vácuo), o ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), o ultravioleta com Ozônio (UV/O₃), o foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O/UV), a fotocatalise heterogênea entre outros.

Os POA's apresentam as seguintes vantagens:

- Não proporcionam somente a troca de fases do contaminante, e sim promovem sua transformação química.
- São capazes de promover a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos
- Geralmente se consegue a completa mineralização da matéria orgânica independente da faixa de concentração.
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada.

O mecanismo para geração dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da hidrólise da água nos eletrodos de diamante [19], inicia-se com a descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas, equação 1, que são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio, equação 2.



Os radicais hidroxilas podem abstrair um átomo de hidrogênio do composto a ser degradado e produzir radicais orgânicos ($\text{R}\bullet$), que se ligam ao oxigênio molecular (O_2) gerando radicais orgânicos peróxidos (RO_2), que por sua vez iniciam oxidações oxidativas em cadeia resultando na mineralização do composto.

2.4 Espectrofotometria UV-Vis

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética por muitas moléculas, quando os seus elétrons se movimentam entre níveis energéticos. A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o

infravermelho. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado), em diferentes tipos de transições eletrônicas, figura 2.4.1, que pode ser quantitativamente expresso pela equação 3.

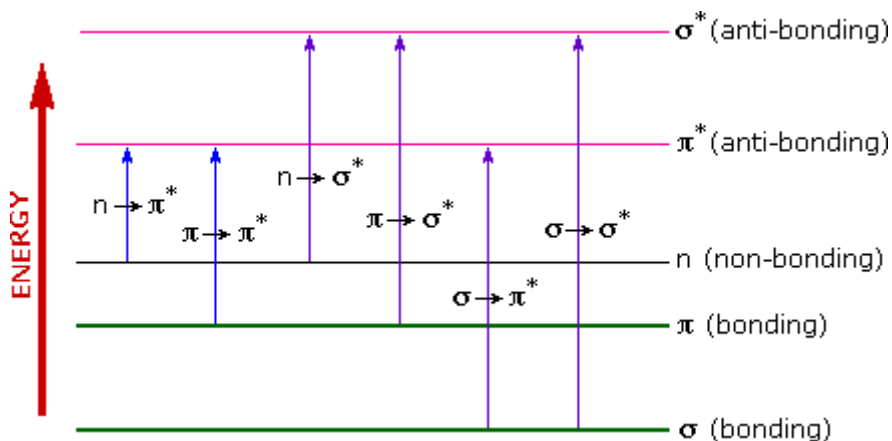


Figura 2.4.1 Transições eletrônicas.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,

h= constante de Plank.

v= frequência de radiação.

C= velocidade da luz no vácuo.

λ= comprimento de onda.

A absorção de energia dá-se em função dos grupos cromóforos, que são grupos funcionais que apresentam absorção característica na região do ultravioleta ou do visível, tabela 2.3. Quanto maior o número de moléculas capazes de absorverem luz com um dado comprimento de onda, λ, maior será

a extensão da absorção de luz, expressa através da equação de Beer-Lambert, equação 4. Através da Lei de Beer-Lambert se pode determinar a concentração de uma solução.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon * c * l \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

A= absorbância

I_0 = Feixe de luz incidente

I= Feixe de luz transmitido

ϵ = absortividade molar (L mol⁻¹ cm⁻¹)

b= caminho óptico (cm)

c= concentração (mol L⁻¹)

Tabela 2.4.1 Grupos cromóforos e sua absorção em certo comprimento de onda

Grupos cromóforos	Comprimento de onda
Carboxila (-COOH)	200-210 nm
Aldeído (-CHO)	210; 280-300 nm
Amino (-NH₂)	195 nm
Brometo (-Br)	208 nm
Dissulfeto (-S-S-)	194; 255 nm
Éster (-COOR)	205 nm
Éter (-O-)	185 nm
Nitro (-NO₂)	210 nm
Nitroso (-NO)	302 nm
Tiocarbonila (=C=S-)	205 nm
Tioeter (-S-)	194; 215 nm
Tiol (-SH)	195 nm

Ressalta-se que podem ser empregadas as regras empíricas de Woodward-Fieser para previsão da localização dos máximos de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, atentando nessa regra para os casos de incremento no comprimento de onda segundo a adição de substituintes [19]. A variação do pH afeta o máximo de absorção, como pode ser observado no caso da substituição da troca de um hidrogênio (-H) de um benzeno por um grupo hidroxila (-OH) mudando a absorção da banda primária de 203,5 nm para 210,5 nm, e a banda secundária de 254 nm para 270 nm, figura 2.4.2.

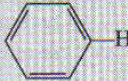
Substituent	Primary		Secondary	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
 -H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

Figura 2.4.2. Substituição de grupos no anel benzeno.

Em um espectrofotômetro UV-Vis a Lei de Beer-Lambert pode ser aplicada conforme a figura 2.4.3, ilustrando a passagem de um feixe de luz em uma amostra contida dentro de uma cubeta.

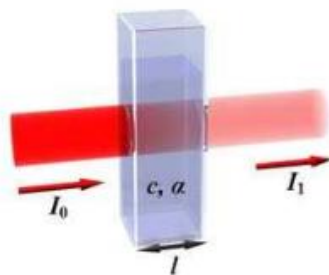


Figura 2.4.3. Ilustração da lei de Beer-Lambert.

Os componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis pode ser dividido em duas configurações (a,b) como ilustra a figura 2.4.4 Geralmente este tipo de equipamento utiliza duas diferentes fontes de luz, uma lâmpada de Deutério (160-375 nm) e uma lâmpada de tungstênio (320-2500 nm), para a análise em uma ampla faixa de comprimento de onda. As cubetas utilizadas geralmente são de quartzo (UV-Vis), acrílico (Vis) ou vidro (Vis). O seletor de comprimento de onda, ou monocromador, geralmente é um tubo fotomultiplicador ou um fotodiodo que espalha o feixe de luz em seus comprimentos de onda correspondentes, ele é composto dos seguintes componentes básicos:

- Uma fenda de entrada, que recebe a radiação contínua da fonte e fornece uma estreita imagem ótica.
- Uma lente colimadora, que torna paralelos os raios propagados através da fenda de entrada
- Uma lente de dispersão (prisma ou rede de difração), que desdobra a radiação contínua
- Uma lente de focagem, para focalizar a radiação desdobrada em uma fenda de saída
- Uma fenda de saída, que isola a linha ou banda espectral de interesse.

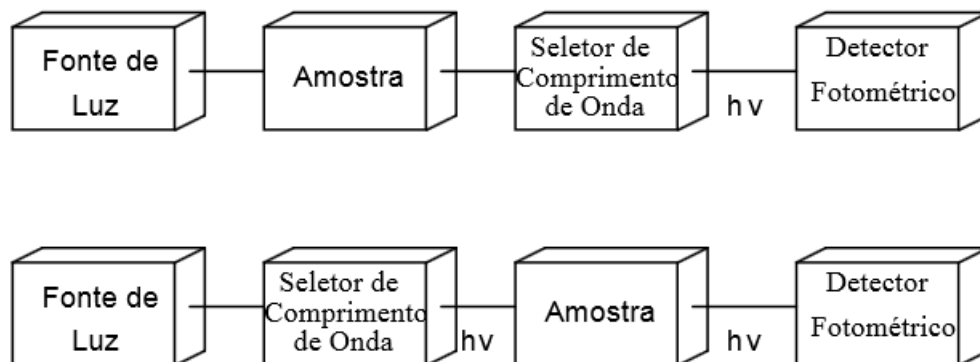


Figura 2.4.4. Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis.

3. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é a produção de filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro e a realização de caracterizações quanto a morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas dos mesmos, e a aplicação desses eletrodos como materiais anódicos em um reator eletroquímico no processo de degradação do corante verde brilhante via Processo Oxidativo Avançado (POA). Dentro desse objetivo deve ser estudada a influência da densidade de corrente aplicada no processo e dos filmes de nanocristalinos obtidos na eficiência da degradação do composto orgânico. Esse estudo tem uma característica bastante tecnológica no que se refere à implantação de um novo processo eletroquímico para degradação de efluentes tóxicos, aliando a eficiência dos processos oxidativos avançados (POA) com as propriedades superlativas dos filmes de diamante dopados com boro. A pesquisa realizada neste trabalho no sentido de explorar a eficiência dos filmes de diamante nanocristalinos em um reator eletroquímico consistente com o método de um POA é muito importante para enriquecer os estudos presentes na literatura [20].

4. PARTE EXPERIMENTAL- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos

4.1.1 Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*”)

Para a obtenção do filme de diamante foi utilizado um reator ativado por filamento quente consistente com a técnica CVD. A metodologia para o crescimento dos filmes no presente trabalho consiste em um reator descrito pela figura 4.1.1.1, no qual é criada uma atmosfera propícia ao crescimento dos filmes. A atmosfera no interior do reator se compõe da mistura de gases dada por 76,2% Ar, 22,4% de H₂ e 1,4% de CH₄ totalizando um fluxo de 210 sccm (somando o fluxo do arraste da dopagem) responsáveis pelo crescimento do filme, e a adição de dopante por arraste com gás H₂ da solução de trimetilborato para o interior do reator em um fluxo de 27 sccm. A pressão no interior do reator foi mantida em 30 Torr e a temperatura na superfície do substrato de Ti foi controlada em 923 K. O controle da temperatura dá-se em favor da corrente que passa pelos filamentos de tungstênio de 125 µm dispostos a uma distância de 5 mm da base do substrato de Ti, sendo responsáveis pela liberação de calor ao sistema que possibilita a quebra do H₂ em H· (hidrogênio monoatômico) e do CH₄ em CH₃· (radical metila). O tempo de crescimento foi mantido em 8 horas. No decorrer do experimento as variáveis como temperatura, pressão e concentração dos gases devem ser mantidas de forma a não permitir elevadas flutuações de seus valores pré-determinados. Para isso o reator de crescimento é composto por: (1) bomba de vácuo; (2) fluxímetros onde se controla a proporção do fluxo dos gases (Ar, H₂ e CH₄) para o reator; (3) um rotâmetro para se controlar o fluxo de H₂ adicional que passa por um borbulhador para carregar o dopante para o reator; (4) um termopar utilizado para determinar a temperatura na base do substrato; (5) uma fonte DC responsável para manter a corrente constante durante o processo de

crescimento. A dopagem do filme é obtida a partir de uma solução de trimetilborato utilizada com concentração boro/carbono controlada em 20.000 ppm e dissolvido em metanol. Esta solução é colocada em um borbulhador em banho-maria mantido a temperatura de 30°C, para garantir a pressão de vapor constante dentro do mesmo.

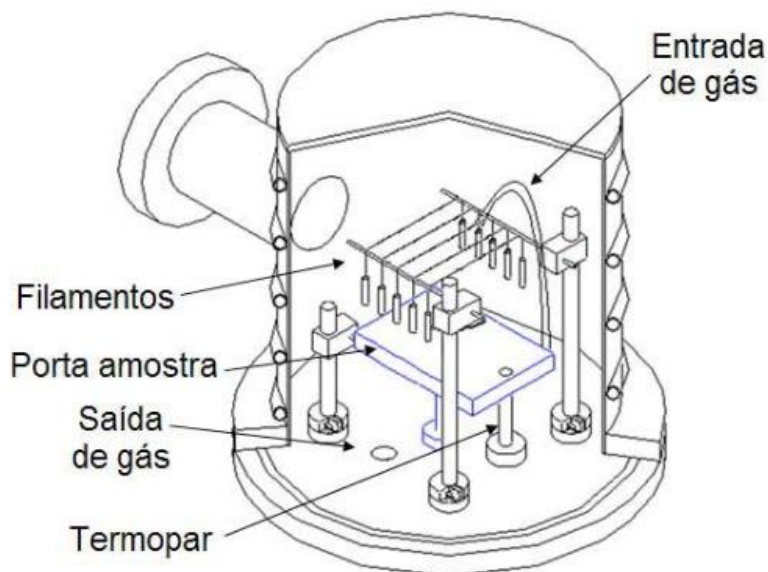


Figura 4.1.1.1 Componentes básicas de um reator CVD ativado por filamento quente.

4.1.2 Limpeza e funcionalização do substrato de Ti

As placas de titânio foram submetidas a um pré-tratamento na sua superfície, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade. A limpeza da superfície das placas de titânio cortadas nas dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm e colocadas em um béquer foi realizada separadamente em um banho de ultrassom utilizando água deionizada por 30 minutos e acetona por 30 minutos. Para a funcionalização do substrato foi usado um polímero de caráter catiônico solúvel em água conhecido por PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*), onde as placas após a limpeza foram

submersas por 30 minutos. Após esse tempo, as placas foram imersas por poucos segundos em água deionizada, e em seguida imersas por 10 minutos numa solução de KCl $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com partículas de diamante de 4 nm.

4.1.3 Degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

O efluente degradado é composto por uma solução do corante verde-brilhante numa concentração de 100 ppm diluído no eletrólito de suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A variação da densidade de corrente foi o parâmetro de estudo, a qual foi variada em 30, 75 e 100 mA cm^{-2} . O fluxo do eletrólito foi mantido constante em 30 l/h. As degradações por sua vez foram realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente. Para tal finalidade, o reator de fluxo, figura 4.1.3.1, é composto por: (1) recipiente de 2,0 litros para o eletrólito; (2) Bomba hidráulica para o fluxo do eletrólito através do sistema composto pelas tubulações, conexões e cotovelos; (3) fonte de corrente e tensão para controle da corrente nos eletrodos do sistema; (4) painel para controle da bomba hidráulica; (5) conjunto de multímetros para controle dos parâmetros de corrente e tensão; (6) fluxímetro para controle da vazão do eletrólito; (7) Banho ultratermostático para controle da temperatura do eletrólito; (8) Painel para colocar os eletrodos de aço inox (material catódico) e Ti/DDB (material anódico).

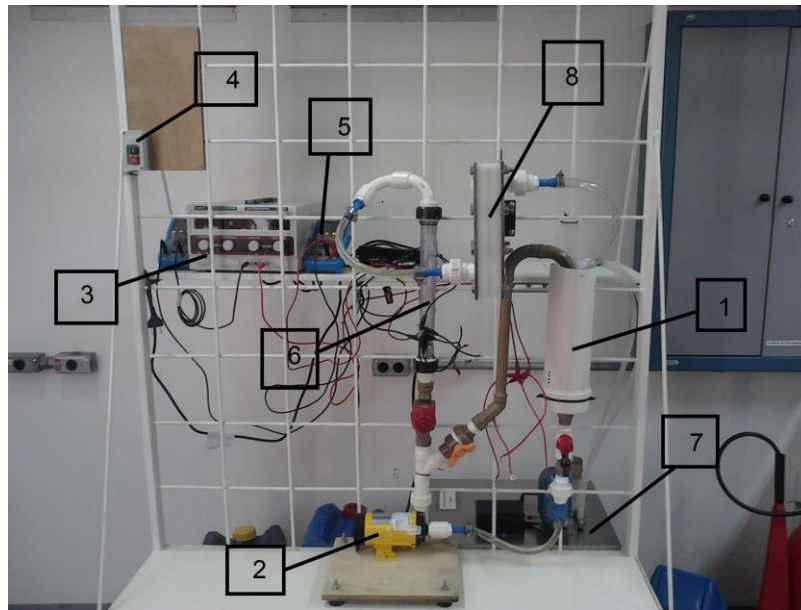


Figura 4.1.3.1. Componentes do reator eletroquímico.

4.2 Equipamentos

4.2.1 Equipamentos utilizados no crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*”)

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

4.2.2 Equipamentos utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

- Fonte de corrente e tensão da Instrutherm Instrumentos de medição, modelo DC Power Suplly FA-1030.
- Fluxímetro da Applitech com vazão máxima de 300 litros/hora.
- Uma bomba hidráulica da BOMAX, modelo NH-30PX-NPT.
- Um banho ultratermostático da QUIMIS 220 V, modelo Q214M2.
- Dois multímetros digitais da Minipa modelo ET-2082C.
- Tubulações, conexões e cotovelos de PVC para montagem do sistema de circulação.
- Banho de Ultrassom da QUIMIS, modelo Q335D.

4.3 Materiais utilizados

4.3.1 Materiais utilizados no crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*”)

- Acetona.
- Metanol.
- Uma solução de PDDA (*poly(diallyldimethylammonium chloride)*)
- Uma solução de KCl $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com partículas de diamante de 4 nm
- Substrato de Titânio de dimensões 2,5 x 2,5 cm.
- Filamentos de tungstênio de $125 \mu\text{m}$ de diâmetro.
- Solução de óxido de boro dissolvido em metanol.
- Gás Hidrogênio (H_2).
- Gás Argônio (Ar)
- Gás Metano (CH_4).

4.3.2 Materiais utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

- Corante verde brilhante da Aldrich
- Sulfato de potássio

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados para a discussão foram baseados nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes DNDB sobre substrato de Ti. Em seguida, são apresentadas as análises de Espectrofotometria UV-Vis na degradação do corante verde brilhante.

5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310 foi possível realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura. Conforme observado na figura 5.1.1, uma atmosfera composta de argônio fornece filmes com menor tamanho de grão, e este em alta concentração muda a forma de crescimento de colunar para não colunar. Também pode ser constatada a formação de aglomerados de grãos arredondados característicos dos filmes nanocristalinos.

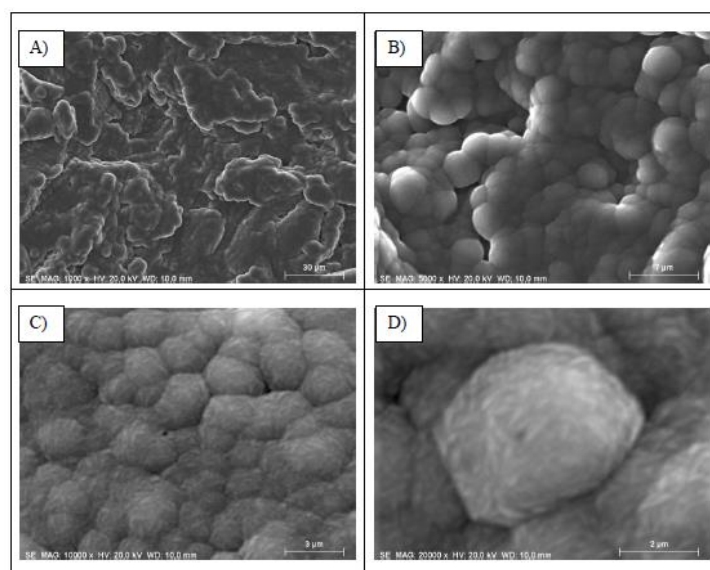


Figura 5.1.1. Micrografia dos filmes de diamante nanocristalinos obtidos sobre substrato de Ti. A) ampliação de 1000 x; B) Ampliação de 5000 x; C) ampliação de 10000x; D) ampliação de 20000x.

5.2 Espectroscopia RAMAN

Os espectros RAMAN foram obtidos com auxílio de um equipamento de espectroscopia da marca Renishaw® Ramascope modelo RAMAN. A análise de espectroscopia RAMAN para os filmes de DNDB, figura 5.2.1, mostrou que o pico de diamante que seria em 1332 cm^{-1} , não está evidenciado. Esse comportamento se deve a sobreposição da banda D (1345 cm^{-1}) da grafite. A banda em torno de 1490 cm^{-1} corresponde tanto ao transpoliacetileno quanto a banda G (1560 cm^{-1}) da grafite, ambos presentes no contorno de grão. A banda próxima a 500 cm^{-1} caracteriza a dopagem dos filmes, e é atribuída aos modos de vibração dos pares de boro que provocam distorções na rede cristalina do diamante. A banda em torno de 3000 cm^{-1} pode ser atribuída à segunda ordem de vibração da banda G. Deve ser ressaltado que segundo trabalhos realizados, a quantidade de boro incorporada no interior do cristal em filmes microcristalinos é maior do que em nanocristalinos, sendo constatado que a maioria do boro (cerca de 80%) nos filmes nanocristalinos pode ser

incorporada em regiões não detectadas pelo efeito Raman, tais como interstícios atômicos, superfície dos grãos e no contorno de grão. Deste modo, estes trabalhos propuseram que nos filmes de DNDB há a existência de diferentes mecanismos de condução e de transporte de elétrons além do boro substitucional [6].

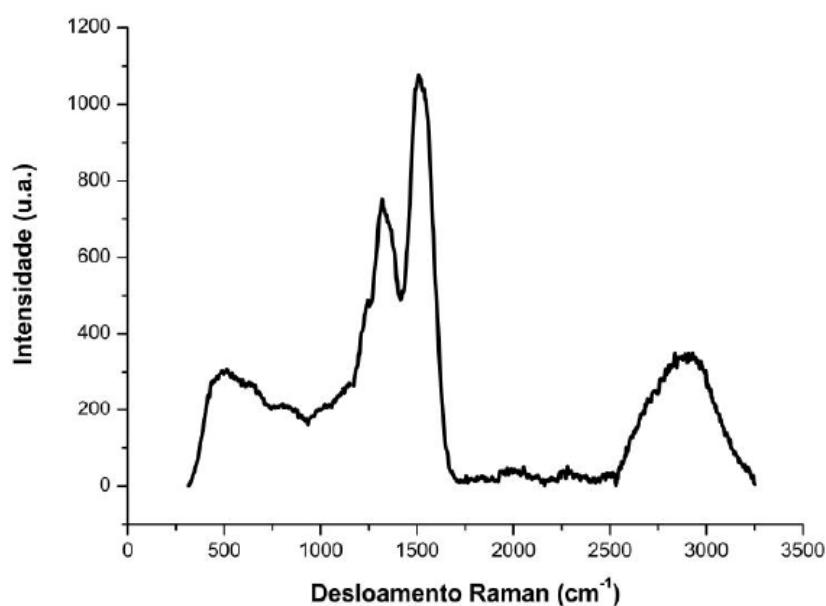


Figura 5.2.1 Espectro Raman do filme de 20000 ppm B/C.

5.3 Caracterização Eletroquímica

As análises eletroquímicas de Mott-Shottky, janela de potencial de trabalho e reversibilidade foram obtidas com auxílio de um potenciostato/galvanostato Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 302, em uma célula eletroquímica contendo como contra eletrodo o eletrodo de Pt, como referência o eletrodo de Ag/AgCl, e como eletrodo de trabalho os eletrodos de filme de diamante nanocristalinos dopados com boro.

A determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de diamante foi realizada utilizando-se como eletrólito a solução de H₂SO₄ 0,5 mol

L⁻¹ em água deionizada, num intervalo de potencial de -1 à 2 V x Ag/AgCl em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Nessa análise, colocou-se o eletrodo de DNDB com 25 mm x 25 mm de área, posicionado na base de uma célula eletroquímica com área de exposição de 0,385 cm². A figura 5.3.1 mostra a janela de potencial do filme obtido, com a seta indicando o sentido de varredura. A janela de potencial apresenta uma faixa de aproximadamente 2,0 V. Essa ampla janela de potencial permite ao eletrodo de diamante a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de trabalho de eletrodos convencionais. Na decomposição da água a reação de geração de O₂ se inicia aproximadamente em 1,5 V (potencial limite anódico) e a geração de H₂ em -0,5 V (potencial limite catódico).

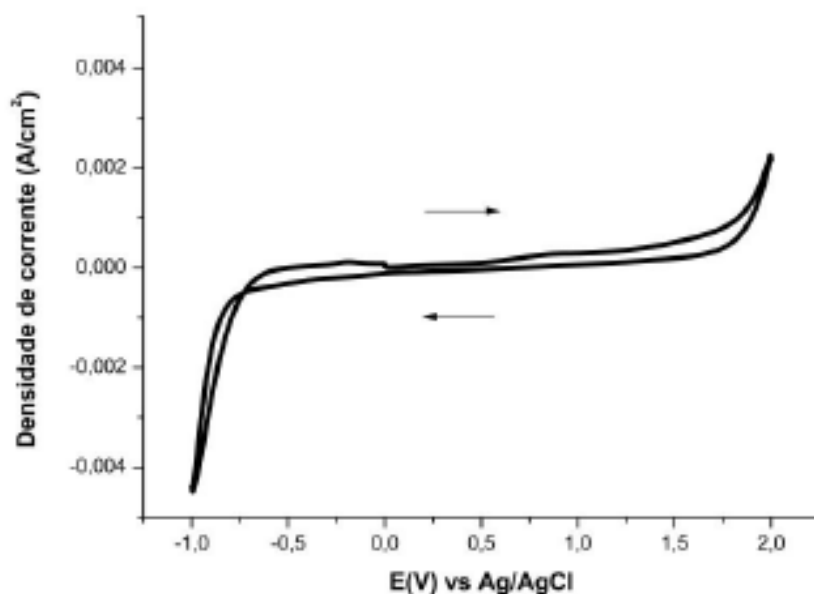


Figura 5.3.1. Voltamograma ciclico obtido em solução de 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

A concentração do número de portadores (NA) foi determinada a partir da inclinação do gráfico de Mott Shottky Plot, figura 5.3.2, utilizando-se a equação 5. Foi usado como eletrólito a solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, e os dados foram coletados numa frequência de 10kHz.

$$NA = \frac{2}{e\xi\xi_0} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 5})$$

Na equação ξ é a constante dielétrica do diamante (5,5), ξ_0 é a constante da permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$), e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$), e $\frac{d(C^{-2})}{dV}$ é o coeficiente angular da reta. Para os filmes de DNDB de 20.000 ppm Boro/Carbono, a concentração do número de portadores obtido foi $7,32 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Conforme indicado na literatura, para elevados níveis de dopagem a concentração do número de portadores deve ser situada acima de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Portanto, os filmes obtidos possuem bons níveis de dopagem.

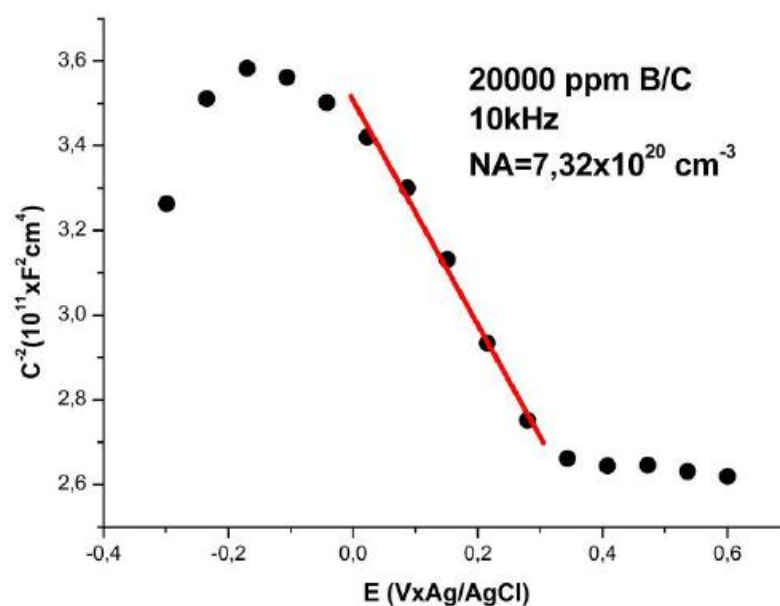


Figura 5.3.2. Gráfico de Mott-Schottky Plot para o filme de 20.000 ppm B/C, na frequência de 10 kHz

Para o estudo da reversibilidade nos eletrodos, foi utilizado uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 + 10 mmol L^{-1} $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. As velocidades de varreduras utilizadas para avaliar a resposta dos eletrodos foram 10, 20, 40,

60, 80, 100, 200 e 500 mV s^{-1} . A figura 5.3.3 apresenta o voltamograma cíclico para a solução mencionada.

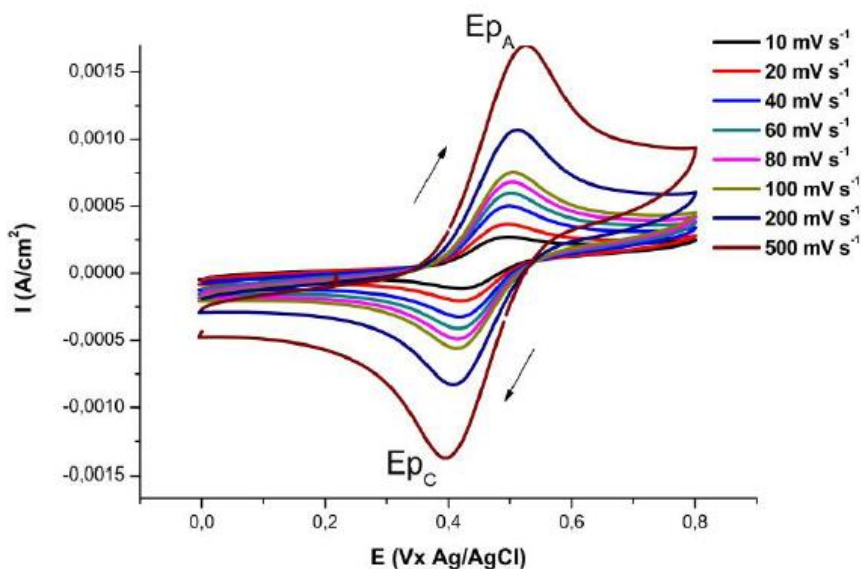


Figura 5.3.3. Curva do sistema redox em solução de ferrocianeto obtida por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.

Segundo os critérios de reversibilidade, a diferença entre o potencial do pico catódico (E_{pc}) e potencial do pico anódico (E_{pa}) deve ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível. Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e difusão [21]. Analisando os dados obtidos, pode-se notar que em todas as velocidades de varredura, os picos referentes às reações de oxidação e redução estiveram presentes, reações estas que envolve a troca de um elétron ($Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$). Conforme a figura 5.3.4, os valores de ΔE_p ficaram entre 77 e 131 mV, evidenciando um distanciamento do comportamento reversível (~ 60 mV). Na faixa de varredura entre 10-80 mV s^{-1} , o comportamento observado foi quase-reversível ($60 \text{ mV} < \Delta E_p < 90 \text{ mV}$). Para as

faixas de varredura acima de 100 V s^{-1} , o comportamento observado foi irreversível ($\Delta E_p > 90 \text{ mV}$).

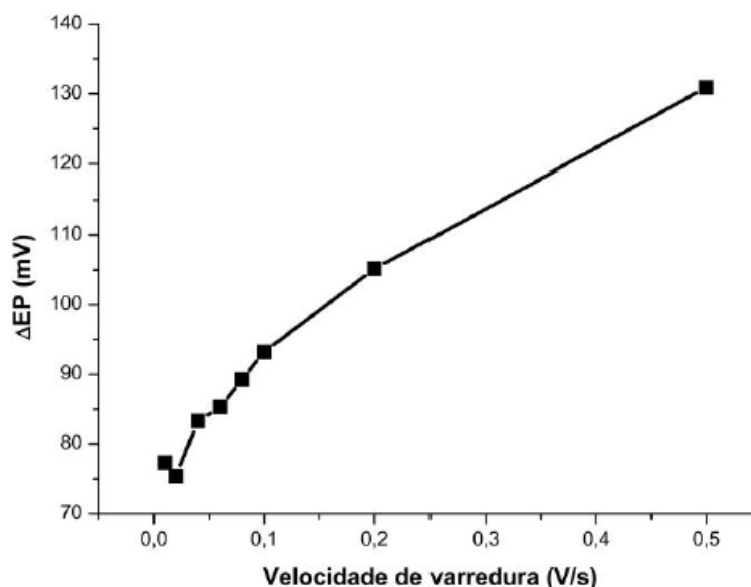


Figura 5.3.4. Variação do potencial (ΔE_p) em função de diferentes velocidades de varredura.

5.4 Análise UV-Vis

O corante verde brilhante apresenta duas bandas características de absorção na região do espectro ultravioleta, situadas em 317 nm e 426 nm. A tonalidade esverdeada deste corante é atribuída à presença da banda de absorção secundária em 426 nm associada ao grupo azo e a banda em torno de 317 nm associada às transições dos anéis aromáticos [22]. As degradações foram realizadas variando a densidade de corrente, mantendo em todos os experimentos um tempo total de degradação em 180 minutos e fluxo do eletrólito em 30 l/h. As análises em UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe da Hitachi High-Tech® modelo U-4100. Os resultados obtidos nas três diferentes densidades de correntes

usadas experimentalmente (30, 75 e 100 mA cm⁻²) são apresentadas na figura 5.4.1.

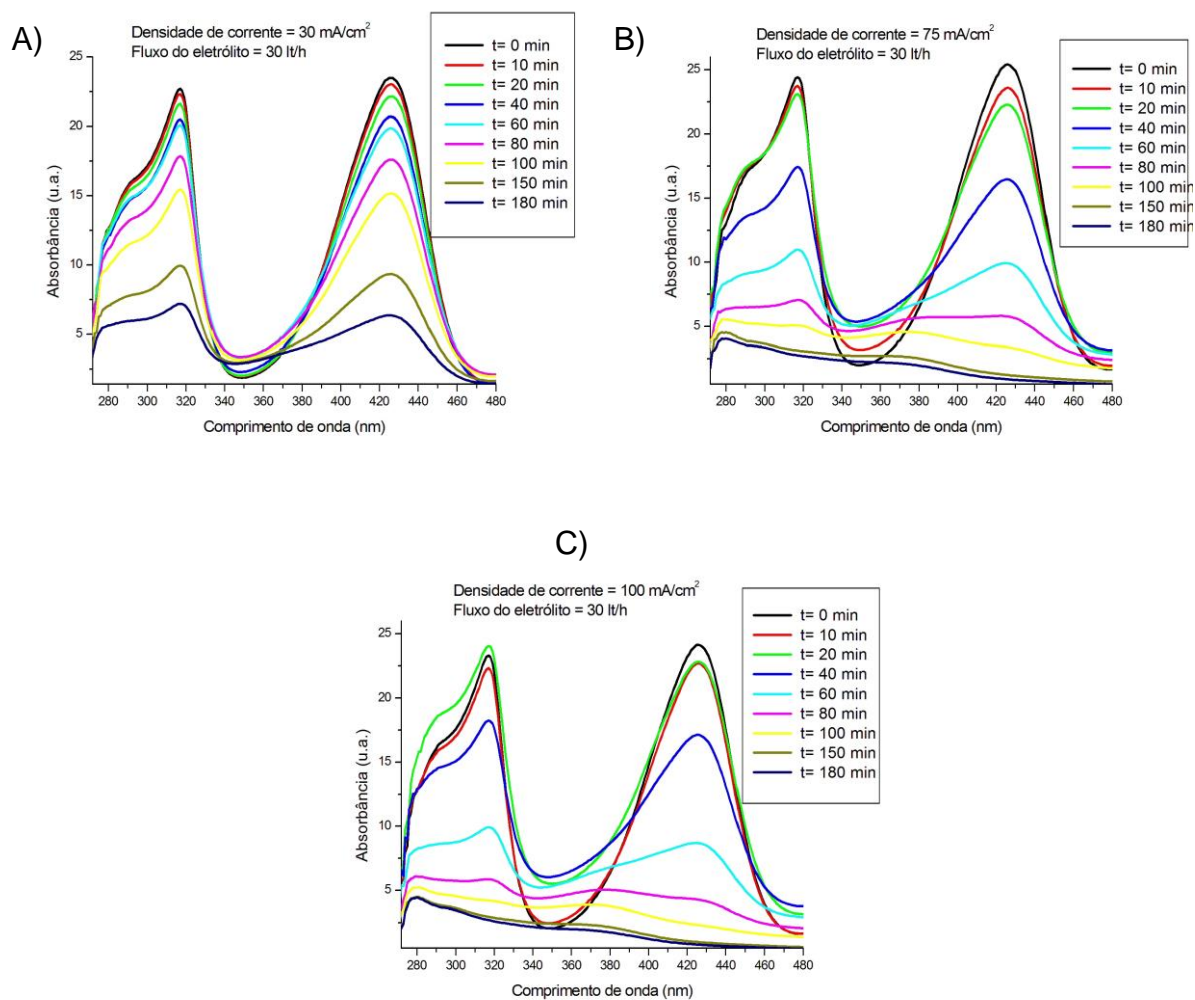


Figura 5.4.1 Espectros de absorção das soluções contendo verde brilhante eletrolisadas utilizando uma densidade de corrente: (A) 10 mA/cm²; (B) 50 mA/cm² e (C) 100 mA/cm² em meio eletrolítico de K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) + 100 ppm do corante verde brilhante em função do tempo de eletrólise.

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 180 minutos estas duas bandas desapareceram por completo nas densidades de correntes de 75 e 100 mA cm⁻², ressaltando que este desaparecimento das principais bandas foi proporcional à densidade de corrente aplicada, ou seja, foi mais rápido com a maior densidade de corrente aplicada. Esse resultado pode ser observado com a diminuição da tonalidade da solução com o tempo de eletrólise para a densidade de 100 mA cm⁻², figura 5.4.2.



Figura 5.4.2. Imagem das soluções do corante verde brilhante eletrolisadas em meio de K₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) utilizando a densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e fluxo do eletrólito de 30 l/h em função do tempo de eletrólise.

A partir dos dados obtidos, foi possível obter uma curva que relaciona a absorbância da solução do corante verde brilhante em relação à banda de 426 nm no tempo inicial de degradação (0 minutos) com as absorbâncias obtidas

com os demais tempos (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 e 180 minutos), figura 5.4.3.

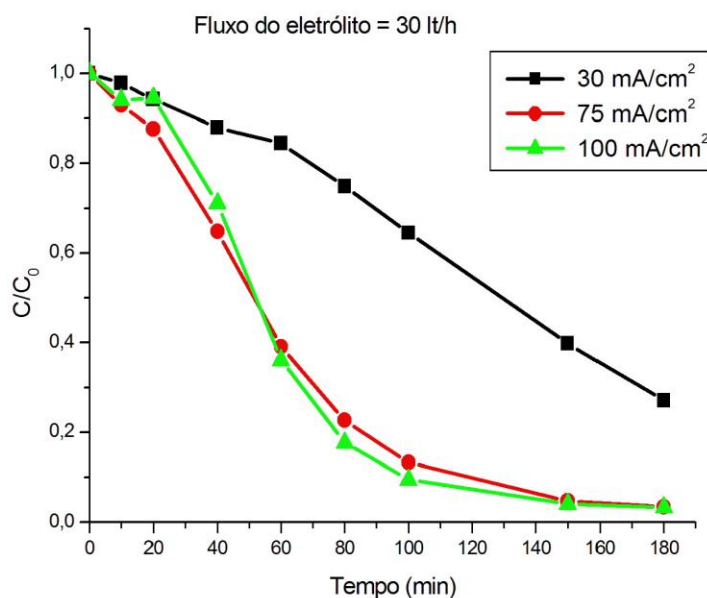


Figura 5.4.3. Curva de decaimento da absorvância do corante verde brilhante ($\lambda=426$ nm) em função do tempo de eletrólise.

Observa-se por meio dos resultados apresentados na Figura 5.4.3, 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. Desta forma, este resultado confirma o melhor desempenho do tratamento utilizando a maior densidade de corrente (100 mA cm^{-2}), onde foi possível observar uma redução de 96,7% em relação a concentração do corante verde brilhante em solução.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

Como próximo passo, podem ser realizadas análises em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) além da análise de Carbono Orgânico Total (COT) para observação da taxa de mineralização. Outro objetivo é o estudo da variação do fluxo do eletrólito e a influência do número de Reynolds no processo oxidativo avançado. Também poderão ser adotados outros corantes para serem realizadas as eletrolises.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

[1] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Conductive diamond electrodes for water purification. *Materials Research*, v.10,n.4,p. 419-424, 2007.

[2] ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.;BRAGA, N. A.;ROSOLEN, J.M.; FERREIRA, N. G. Nanocrystalline Diamond/carbono felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. *Chemical Physics Letters*, v. 438, n. 1-3, p.47-52, 2007.

[3] SWART, J. W. *Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores*. 1. Ed. Campinas: UNICAMP, 2004.

[4] GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, Sept. 2010.

[5] YANG, T.; LAI, J.; WONG, M. Combined effects of argon addition and substrate bias on the formation of nanocrystalline diamond films by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n.9, p. 4912-4917, Aug. 2002.

[6] SOUZA, F. A. *Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

[7] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P.; SWAIN, G. M. Characterization and electrochemical responsiveness of boron-doped nanocrystalline diamond thin-films electrodes. *Chemistry of Materials*, v.15, p. 879-888, Jan. 2003.

[8] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM W. F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos*. 1. Ed. Campinas: UNICAMP, 2004.

[9] 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.

[10] 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.

[11] Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M.V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n.1, 71-78, 2000.

[12] 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* 49, 601-612, 2014.

[13] Kumar, C. G.; Mongolia, P.; Joseph, J. Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus* sp isolated from Ladakh, India. *Process biochemistry* 47, 1388-1394, 2012.

[14] Vitthal, L.G.; Parag, R.G. Degradation of brilliant green dye using combined treatment strategies based on different irradiations. *Separation and Purification technology* 133, 212-220, 2014.

[15] ALEGRE, Marcela D. Eletrodos de diamante de titânio para aplicação em limpeza de efluentes. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

[16] SHACKELFORD, James F. *Ciência dos Materiais*. 6. ed. São Paulo: Artliber Ltda, 2008. P. 393-394.

[17] LANGE, L. C. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton. Eng. Sanit. Ambient., Minas Gerais, vol. 11, n. 2, p. 175-183, abr/jun., 2006.

[18] SALAZAR, R. F. S. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. USP/EEL, Lorena, 2009.

[19] MIGLIORINI, Fernanda L. Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

[20] PERES, O. M. R. Apostila módulo 1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). UNIOESTE.

[21] SANTOS, M.; Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro aplicados na eletrooxidação de fenol. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

[22] KISSNGER, P. T.; HEINERMAN, W. R. Cyclic voltammetry. Journal of Chemical Education, v.60, p.702-704, 1983.

[23] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.