



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.04.12.06-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
BINÁRIOS E TERNÁRIOS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO/DIAMANTE DOPADO COM BORO/FIBRA
DE CARBONO APLICADOS COMO ELETRODOS NA
LIMPEZA DE ÁGUAS**

Lânia Auxiliadora Pereira Constâncio

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 14 de dezembro de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SG8PMB>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GBDIR)
Serviço de Informação e Documentação (SESID)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos
Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia
Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra
(CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Murilo Luiz Silva Gino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.04.12.06-TDI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
BINÁRIOS E TERNÁRIOS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO/DIAMANTE DOPADO COM BORO/FIBRA
DE CARBONO APLICADOS COMO ELETRODOS NA
LIMPEZA DE ÁGUAS**

Lânia Auxiliadora Pereira Constâncio

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto, aprovada em 14 de dezembro de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3SG8PMB>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Constâncio, Lânia Auxiliadora Pereira.

C765p Produção e caracterização de compósitos binários e ternários de dióxido de titânio/diamante dopado com boro/fibra de carbono aplicados como eletrodos na limpeza de águas / Lânia Auxiliadora Pereira Constâncio. – São José dos Campos : INPE, 2019.
xxviii + 132 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/01.04.12.06-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadoras : Drs. Neidenêi Gomes Ferreira, e Andrea Boldarini Couto.

1. Fibras de carbono. 2. Filmes de diamante dopado com boro. 3. Dióxido de titânio. 4. Mateirais compósitos. 5. Degradação eletroquímica foto-assistida I.Título.

CDU 661.669:661.882.22-14



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

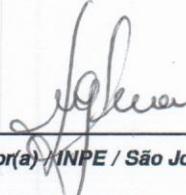
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Lânla Auxlladora Pereira Constancio**

Título: "PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BINÁRIOS E TERNÁRIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO/DIAMANTE DOPADO COM BORO/FIBRA DE CARBONO APLICADOS COMO ELETRODOS NA LIMPEZA DE ÁGUAS"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



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

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Andrea Boldarini Couto



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

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Dalva Alves de Lima Almeida



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Gislene Valdete Martins



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

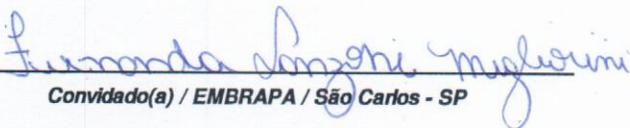
Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de *Doutor(a)* em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Fernanda Lanzoni Migliorini

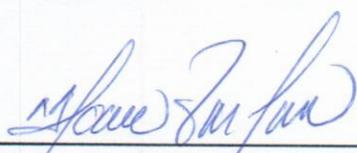


Convidado(a) / EMBRAPA / São Carlos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dr. Marco Antonio Ramirez Ramos



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

“Se você cansar, aprenda a descansar, não a desistir”

Autor desconhecido

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda força e perseverança para continuar sempre, apesar de tudo. “Não é na minha força que eu posso vencer, mas na força Daquele que é. Há quem confie em homens ou somente em si, mas eu confiarei no Senhor”. “Tudo posso Naquele que me fortalece”.

Aos meus pais, Luis Henrique e Tânia, meus exemplos de vida, por todo apoio e amor incondicional, e por serem meu porto seguro. Vocês foram e sempre serão minha força para ir mais longe, é a vocês que dedico cada conquista.

Aos meus irmãos, Luciano, Lucas e Laurinha por sempre acreditarem em mim. Em especial, a minha pequena Laurinha que inúmeras vezes se tornou gigante, me carregando em seu colo. Obrigada maninha por todo seu amor e por sempre estar comigo.

Ao meu esposo, Márcio, por todo amor, paciência, apoio e companheirismo. Por toda calma que eu sempre encontrei dentro do seu abraço e que sempre foi minha força para prosseguir. Sua presença me dá confiança para ir mais longe. Quantas vezes parou suas coisas para me ajudar, me confortar e me incentivar a não desistir. Quantos finais de semana e feriados passou comigo no laboratório do INPE, para eu fazer meu trabalho. Sempre me lembrarei do seu apoio! Obrigada por todas as inúmeras vezes que me ajudou com toda sua inteligência e sensatez. Compartilhar a vida contigo é uma dádiva. Fico feliz de estarmos trilhando os mesmos caminhos. Com pedras?! Sim, mas com flores também. E a cada nova flor um novo perfume que desfrutamos juntos.

Ao meu grande amigo, meu anjo, o amigo mais antigo de todos (rsrs), Ricardo Nagliati, por todo apoio, paz, amor, risadas e direção que sempre me proporcionou. Neste momento em que encerro mais uma etapa da minha vida acadêmica não podia deixar de agradecer a você, pois você sempre esteve presente desde o nascer dessa caminhada. Obrigada por estar ao meu lado todos esses anos!

Ao meu grande amigo, Elvis Ferreira, por estar ao meu lado me incentivando e me fazendo rir muito.

A minha querida amiga Gislene Martins, uma das primeiras pessoas que conheci e me identifiquei quando cheguei em SJC. Pela sua sincera amizade, carinho, momentos de alegria, aprendizagem e conselhos. Por todos os nossos cafés, que sempre foram a terapia para minha alma! Por sempre ter acreditado em mim e por sabiamente fazer eu acreditar também. Você me inspira! Obrigada... pois essa conquista também não seria possível sem seu apoio. Deus a abençoe sempre!!

A Dalva Almeida e Laura Rodriguez, pelas discussões e amizade.

As minhas orientadoras, Neidenei e Andréa, por acreditarem no meu potencial e me conduzirem até aqui. Por todas as discussões e conhecimentos compartilhados. Com vocês aprendi muito. Obrigada por me ajudarem a crescer profissionalmente. Sem vocês nada disso seria possível!

A todos os amigos do grupo LABEMAC pela troca de experiências e bons momentos compartilhados.

A todos os meus professores, por todo ensinamento e encorajamento.

Ao prof. Marco Ramirez, por me proporcionar realizar o estágio docência sob sua supervisão no qual tanto aprendi.

Ao INPE pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho. A Daniel Meneguetti, por toda paciência e ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por fornecerem recursos materiais e suporte financeiro que tornaram possível este trabalho.

RESUMO

Nas últimas décadas, os recursos hídricos têm sido fonte de preocupação e estudo em todo o mundo, devido principalmente ao aumento da poluição hídrica por poluentes orgânicos recalcitrantes. A grande preocupação com estes compostos orgânicos é que não são totalmente degradados pelos processos convencionais e por isso acarretam desequilíbrios ao meio ambiente e a saúde dos organismos vivos. Assim, o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias eficientes para o tratamento de águas residuais tem se tornado muito importante. Neste sentido, a obtenção e caracterização de novos materiais compósitos formados por fibra de carbono (FC), filme de diamante dopado com boro (DDB) e dióxido de titânio (TiO_2) aplicados como ânodos na degradação eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante foram sistematicamente estudadas. As propriedades de todos os materiais constituintes para obtenção dos compósitos binários (DDB/FC e TiO_2 /FC) e ternário (TiO_2 /DDB/FC) foram analisadas. Foram estudados os aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos dos filmes de DDB crescidos em FC, obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico, bem como a influência do tempo de deposição de TiO_2 em FC e em DDB/FC. Os compósitos foram caracterizados utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica. Além disso, a resposta fotoeletrocatalítica dos eletrodos modificados com TiO_2 foi medida por voltametria linear sob irradiação UV. Após a otimização dos parâmetros para obtenção dos compósitos binários (TiO_2 /FC e DDB/FC) e ternário (TiO_2 /DDB/FC), os mesmos foram aplicados na degradação eletroquímica e/ou eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante. A eficiência no processo de degradação foi acompanhada pelas técnicas de espectroscopia UV-vis e cromatografia líquida de alta eficiência. Na degradação eletroquímica, o compósito DDB/FC1000 apresentou 99% de descoloração em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na degradação eletroquímica foto-assistida o compósito binário TiO_2 /FC (com tratamento térmico), em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, alcançou uma eficiência de descoloração de 85% com 72% de quebra do anel aromático do corante, enquanto o compósito ternário TiO_2 /DDB/FC teve uma eficiência de descoloração de 98% com 93% de quebra do anel aromático do corante. Portanto, os compósitos binários e ternário estudados apresentaram grande eficiência na degradação eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante.

Palavras-chave: Fibras de carbono. Filmes de diamante dopado com boro. Dióxido de titânio. Materiais compósitos. Degradação eletroquímica foto-assistida. Corante Verde Brilhante.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BINARY AND TERNARY COMPOSITES OF TITANIUM DIOXIDE/BORON DOPED DIAMOND/CARBON FIBER APPLIED AS ELECTRODES IN WATER CLEANING

ABSTRACT

Over the last decades, water resources have been one of the main worldwide concerns, mainly due to the increase of water pollution by recalcitrant organic pollutants. The major concern with these organic compounds is that they are resistant to conventional degradation processes and therefore lead to unbalances to the environment and the health on living organisms. Thus, the development of new materials and efficient technologies for wastewater treatment has become very important. In this sense, the production and characterization of new composite materials formed by carbon fiber (CF), boron doped diamond (BDD) and titanium dioxide (TiO_2) applied as anodes in the Brilliant Green dye photo-assisted electrochemical degradation were systematically studied. The properties of each constituent material to obtain binary (BDD/CF and TiO_2 /CF) and ternary (TiO_2 /BDD/CF) composites were analyzed. Morphological, structural and electrochemical aspects of BDD films grown in CF obtained at different heat treatment temperatures, were evaluated as well as the TiO_2 deposition time influence on CF and on BDD/CF. All composites were characterized by field emission gun-scanning electron microscopy images, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Moreover, the photoelectrocatalytic response of the electrodes modified with TiO_2 was measured by linear voltammetry under UV irradiation. After parameter optimizations to obtain binary (TiO_2 /CF e BDD/CF) and ternary (TiO_2 /BDD/CF) composites, they were applied in electrochemical degradation and/or photo-assisted electrochemical degradation of Brilliant Green dye. The degradation process efficiency was accompanied by the High performance liquid chromatography and UV-vis spectroscopy techniques. BDD/CF1000 electrode presented 99% of discoloration at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in electrochemical degradation. In the photo-assisted electrochemical degradation TiO_2 /CF (with heat treatment) at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, reached 85% of discoloration efficiency with 72% of dye aromatic ring breaking while TiO_2 /BDD/CF presented 98% of discoloration with aromatic ring breaking of 93%. Thus, the studied binary and ternary composites presented great efficiency in the photo-assisted electrochemical degradation of Brilliant Green dye.

Keywords: Carbon Fiber. Boron doped diamond films. Titanium dioxide. Composites materials. Photo-assisted electrochemical degradation. Brilliant Green dye.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Principais métodos aplicados à remoção de corantes orgânicos de águas residuais.	6
Figura 2.2 – Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise usando o semicondutor TiO ₂	9
Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise usando o fotocatalisador TiO ₂	10
Figura 2.4 – Estruturas cristalinas do TiO ₂	20
Figura 3.1 – Diagrama de fluxo de todas as etapas realizadas no trabalho. ...	25
Figura 3.2 – Reator de crescimento de filmes de DDB.....	27
Figura 3.3 – Célula fotoeletroquímica.....	29
Figura 3.4 – Sistema fotoeletroquímico	30
Figura 4.1 – Imagens de FEG-SEM das FC e compósitos binários DDB/FC. .	36
Figura 4.2 – Espectros Raman das FC e dos compósitos binários DDB/FC. ...	38
Figura 4.3 – Espectros de absorção UV-vis das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise em 25 mA.cm ⁻²	41
Figura 4.4 – Imagens das alíquotas das soluções do corante VB em 25 mA.cm ⁻²	43
Figura 4.5 – Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise em 50 mA.cm ⁻²	45
Figura 4.6 – Espectros de absorção UV-vis das soluções do corante VB em diferentes concentrações.	46
Figura 4.7 – Relação entre a absorbância e diferentes concentrações do corante VB.....	46
Figura 4.8 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm ⁻²	47
Figura 4.9 – Gráficos de ln(C ₀ /C) em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm ⁻²	49
Figura 4.10 – Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 10 e 100 mA.cm ⁻² para o eletrodo DDB/FC1000.....	51

Figura 4.11 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB e gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente para o eletrodo DDB/FC1000.....	52
Figura 5.1 – Espectro XPS <i>Survey</i> da FC antes e após os diferentes TA.....	56
Figura 5.2 – Espectro XPS para O1s referente aos diferentes tempos de TA na FC.....	57
Figura 5.3 – Voltamograma linear do $TiCl_3$ no substrato de FC após TA.....	59
Figura 5.4 – Imagens de FEG-SEM da superfície do composto TiO_2/FC em relação aos tempos de TA na superfície da FC.....	61
Figura 5.5 – Ilustração representativa da possível interação entre os cátions Ti e FC na síntese de compostos TiO_2/FC	62
Figura 5.6 – Espectros Raman dos depósitos de TiO_2 para diferentes tempos de TA na FC.....	63
Figura 5.7 – Imagens de FEG-SEM dos compostos binários TiO_2/FC	65
Figura 5.8 – Espectros Raman dos compostos binários TiO_2/FC	66
Figura 5.9 – Voltamogramas cíclicos da FC e dos compostos binários TiO_2/FC para diferentes tempos de deposição realizados em $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	68
Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos e relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ da FC e dos compostos binários TiO_2/FC em diferentes velocidades de varredura.	70
Figura 5.11 – Diagramas de Nyquist da FC e dos compostos binários TiO_2/FC	72
Figura 5.12 – Respostas fotoeletroquímicas dos compostos binários TiO_2/FC	75
Figura 5.13 – Imagens FEG-SEM dos compostos binários TiO_2/FC	78
Figura 5.14 – Respostas fotoeletroquímicas e valores de ΔI dos compostos binários TiO_2/FC	80
Figura 5.15 – Diagramas de Nyquist dos compostos binários TiO_2/FC	81
Figura 5.16 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB e gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para os compostos binários TiO_2/FC em $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	84
Figura 5.17 – Curva de absorção espectral de uma solução aquosa de 100ppm do corante VB.....	88

Figura 5.18 – Cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise para os compósitos binários TiO ₂ /FC.	90
Figura 5.19 – Variação da porcentagem de remoção do corante VB para diferentes eletrodos na densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²	92
Figura 6.1 – Imagens FEG-SEM dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC.	94
Figura 6.2 – Espectros Raman e XPS do compósito ternário TiO ₂ /DDB/FC_30.	95
Figura 6.3 – Voltamogramas cíclicos e relação linear entre I _{pa} e v ^{1/2} dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC em diferentes velocidades de varredura. .	98
Figura 6.4 – Diagramas de Nyquist de DDB/FC e dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC.	100
Figura 6.5 – Respostas fotoeletroquímicas dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC.	103
Figura 6.6 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para o compósito ternário TiO ₂ /DDB/FC em 10 mA.cm ⁻²	105
Figura 6.7 – Cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise para o compósito ternário TiO ₂ /DDB/FC.	108
Figura 6.8 – Variação da porcentagem de remoção do corante VB a partir das análises de HPLC para o compósito ternário TiO ₂ /DDB/FC.	109

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 – Parâmetros das FCs obtidos pela análise de espectroscopia Raman.....	38
Tabela 4.2 – Rugosidade média (Ra) das FC e dos compósitos diamante/FC.	43
Tabela 4.3 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica do corante VB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm ⁻²	49
Tabela 4.4 – Constantes de velocidade aparente e consumo energético para a degradação eletroquímica do corante VB em diferentes densidades de corrente utilizando o eletrodo DDB/FC1000.	53
Tabela 5.1 – Porcentagens de cada grupo funcional da região O(1s) para diferentes tempos de TA na superfície das FC.	58
Tabela 5.2 – Valores da SESA para a FC e os compósitos binários TiO ₂ /FC.	71
Tabela 5.3 – Valores de R _{ct} para a FC e os compósitos binários TiO ₂ /FC.	73
Tabela 5.4 – Valores de ΔI para os compósitos binários TiO ₂ /FC.	76
Tabela 5.5 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB para cada eletrodo utilizado.	86
Tabela 5.6 – Comparação dos resultados de degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida usando diferentes eletrodos e corantes.	87
Tabela 6.1 – Valores da SESA para DDB/FC e os compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC.....	99
Tabela 6.2 – Valores de R _{ct} para DDB/FC e os compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC.....	101
Tabela 6.3 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB para cada eletrodo utilizado.	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR/DCTA	Divisão de Materiais/ Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DDB	Diamante dopado com boro (<i>Boron doped diamond</i>)
CVD	Deposição química via fase vapor (<i>Chemical vapor deposition</i>)
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FC	Fibras de carbono
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (<i>Field emission gun scattering electron microscopy</i>)
HFCVD	Deposição química via fase vapor assistida por filamento quente (<i>Hot filament chemical vapor deposition</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho (<i>High performance liquid chromatography</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
OCP	Potencial de circuito aberto (<i>Open circuit potential</i>)
PAN	Poliacrilonitrila
POA	Processos Oxidativos Avançados
POAE	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos
TA	Tratamento Anódico
TT	Tratamento térmico
TiO ₂	Dióxido de Titânio
R _{ct}	Resistência à transferência de carga
R _s	Resistência do eletrólito
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
VB	Verde Brilhante
VC	Voltametria cíclica

VL	Voltametria linear
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
Å	Ångström (10^{-10} m)
ΔV	Variación de potencial
μm	Micrometro (10^{-6} m)
Ω	Ohm
a	Amplitude
A	Ampère
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
Ar	Argônio
b	Coeficiente angular da reta
B	Boro
B ₂ O ₃	Óxido de boro
C	Carbono
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
cm	Centímetro (10^{-2} m)
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
f	Frequência
Fe(CN) ₆ ^{3-/4-}	Par redox ferricianeto/ferrocianeto
g	Grama
h	Hora
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água

H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Hz	Hertz
I / i	Corrente
I _p	Corrente de pico
IrO ₂	Óxido de Irídio
j	Densidade de corrente
L	Litro
KCl	Cloreto de Potássio
m	Massa
mA	Miliampère (10 ⁻³ A)
mg	Miligrama (10 ⁻³ g)
min	Minuto
mL	Mililitro (10 ⁻³ L)
mm	Milímetro (10 ⁻³ m)
mV	Milivolt (10 ⁻³ V)
N ₂	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
Nb	Nióbio
nm	Nanometro (10 ⁻⁹ m)
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
Pt	Platina
R	Resistência
RuO ₂	Óxido de Rutênio
s	Segundo
sccm	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard cubic per minute</i>)
SnO ₂	Óxido de Estanho

sp^2	Hibridização sp^2
sp^3	Hibridização sp^3
$\bullet OH$	Radicais hidroxilas
PbO_2	Óxido de Chumbo
t	Tempo
$TiCl_3$	Tricloreto de titânio
v	Velocidade de varredura
V	Volt
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Tratamento de águas residuais	5
2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	7
2.3 Fibras de Carbono	11
2.4 Diamante dopado com Boro	14
2.5 Dióxido de Titânio	19
2.5.1 Processos de deposição de TiO ₂	21
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Fibras de Carbono	25
3.2 Crescimento dos Filmes de DDB.....	26
3.3 Eletrodeposição anódica de TiO ₂ em FC e DDB/FC.....	27
3.4 Sistema eletroquímico para degradação foto-assistida do corante Verde Brilhante	29
3.5 Técnicas de Caracterização	31
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo.....	31
3.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	31
3.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	31
3.5.4 Caracterizações Eletroquímicas	32
3.5.5 Espectroscopia UV-vis.....	32
3.5.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	32
4 COMPÓSITO BINÁRIO DDB/FC	34
4.1 Caracterização morfológica e estrutural	34
4.2 Aplicação dos binários DDB/FC na degradação eletroquímica do corante VB 40	
5 COMPÓSITO BINÁRIO TiO ₂ /FC	54

5.1	Estudo da influência do tratamento anódico na FC para o depósito de TiO ₂	55
5.2	Estudo do tempo de deposição de TiO ₂ na FC.....	64
5.2.1	Comportamento eletroquímico dos compósitos binários TiO ₂ /FC	67
5.2.2	Fotoeletroatividade dos compósitos binários TiO ₂ /FC	74
5.3	Estudo do TT no compósito binário TiO ₂ /FC	77
5.4	Aplicação dos compósitos binários TiO ₂ /FC na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB	83
6	COMPÓSITO TERNÁRIO TiO ₂ /DDB/FC	93
6.1	Estudo do tempo de deposição de TiO ₂ no substrato DDB/FC	93
6.1.1	Comportamento eletroquímico dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC	96
6.1.2	Fotoeletroatividade dos compósitos ternários TiO ₂ /DDB/FC	102
6.2	Aplicação do compósito ternário TiO ₂ /DDB/FC na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistido do corante VB.....	104
7	CONCLUSÕES.....	111
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o intenso crescimento populacional mundial, aliado ao desenvolvimento de múltiplas atividades humanas, como indústria, transporte, agricultura e urbanização, geraram o aumento da poluição hídrica por diversos compostos químicos, fazendo com que a preservação dos recursos hídricos se tornasse uma das principais preocupações mundiais (GAVRILESCU et al., 2015; ESCAPA et al., 2016; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). A grande preocupação com estes compostos é que a maioria pertence a categoria de poluentes orgânicos persistentes, ou seja, compostos altamente estáveis, resistentes aos processos de tratamento convencionais químicos, biológicos e fotolíticos. Devido a isso, eles têm sido detectados em rios, lagos, oceanos e até mesmo em água potável, em todo o mundo. Isto acarreta desequilíbrios ao meio ambiente e um sério problema de saúde pública, principalmente devido à sua toxicidade e aos efeitos potencialmente perigosos para a saúde dos organismos vivos, incluindo os seres humanos (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Dentre os poluentes orgânicos recalcitrantes mais comuns estão os corantes, que são produzidos de vários tipos e utilizados em diversos setores, como têxtil, cosmético, papel, couro, indústria farmacêutica e alimentícia. Existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente, com uma produção anual estimada em mais de 700.000 toneladas (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). A indústria têxtil utiliza diversos produtos químicos e grande quantidade de água durante o processo de tingimento. Por exemplo, cerca de 200 litros de água são usados para produzir 1 kg de tecido. Com isso, a indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes poluentes, gerando em torno de 280.000 toneladas em efluentes, que são descartados e introduzidos em ambiente aquático anualmente ao redor do mundo (GHALY et al., 2014; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Dentro da classe dos vários tipos de corantes o mais utilizado é o corante tipo azo (-N=N-), representando mais de 70% da produção mundial de corantes.

Eles são compostos aromáticos complexos com alta estabilidade e resistência à biodegradação utilizados para dar cores brilhantes e de alta intensidade, em comparação com outros tipos de corantes (GHALY et al., 2014; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Sendo assim, a busca por novos materiais e tecnologias eficientes e de baixo custo para o tratamento de efluentes têxteis tem atraído bastante atenção nos últimos anos, a fim de preservar os ecossistemas aquáticos, evitar os sérios fatores de risco à saúde e reutilizar a água tratada para atividades humanas. Desta forma, a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAE) para degradação de efluentes tem ganhado bastante espaço como tecnologias alternativas mais eficazes. Os POAE são processos de oxidação baseados na produção de grandes quantidades de radicais hidroxilas e que tem como principal reagente o elétron. O radical hidroxila é um poderoso oxidante que contribui para a mineralização da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Dentre os métodos para geração desses radicais está a fotoeletrocatalise, que apresenta as vantagens de diminuir custos e aumentar a eficiência de degradação de compostos orgânicos (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

Os materiais carbonosos são comumente empregados para limpeza de águas devido à sua inércia química e às suas grandes áreas superficiais (KERDI et al., 2015). Particularmente, as fibras de carbono (FC) têm demonstrado ser um material adequado para uma variedade de aplicações eletroquímicas, devido a sua boa condutividade e elevada resistência mecânica, além da sua porosidade, que promove alta área superficial específica para suporte catalítico (WANG et al., 2015). Outro material carbonoso muito atraente para aplicações eletroquímicas é o diamante dopado com boro (DDB) devido às suas excelentes propriedades, tais como ampla janela de potencial, baixa corrente capacitiva, elevada estabilidade química e resistência ao desgaste (ESPINOLA-PORTILLA et al., 2017). Por outro lado, o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) tem sido muito utilizado em aplicações fotocatalíticas devido sua estabilidade química, não-toxicidade e baixo custo (TENG et al., 2014). Assim,

a combinação das propriedades da FC, DDB e TiO_2 aparece como um material compósito promissor para o processo de fotoeletrocatalise.

Este trabalho apresenta a produção e caracterização dos compósitos DDB/FC, TiO_2 /FC e TiO_2 /DDB/FC, visando sua aplicação como eletrodos no tratamento eletroquímico e/ou fotoeletroquímico de compostos orgânicos de águas residuais, estando dividido da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica necessária para um melhor entendimento deste trabalho. Para isso é apresentada uma breve descrição dos problemas existentes no setor hídrico e possíveis soluções. Em seguida, são exibidos os três materiais utilizados neste trabalho, FC, DDB e TiO_2 , evidenciando as características de cada um, como os mesmos estão sendo utilizados em aplicações no tratamento de águas residuais e a relevância da utilização de cada um nesse trabalho.

O Capítulo 3 apresenta o procedimento experimental do trabalho. Na primeira etapa, é descrito o processo de produção das FC, o método de deposição dos filmes de DDB e o método de obtenção do TiO_2 . Em seguida, é exibido o sistema fotoeletroquímico que utilizado na degradação eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante. São apresentadas também as técnicas de caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica usadas. Além disso são descritas as técnicas utilizadas para avaliação das degradações eletroquímicas foto-assistida.

Os resultados e discussões do trabalho são apresentados nos Capítulos 4, 5 e 6. O Capítulo 4 descreve o estudo da influência de duas estruturas diferentes de FC como substratos nas propriedades morfológicas e estruturais dos filmes de DDB sobre as mesmas, bem como a aplicação e o desempenho dos compósitos binários DDB/FC, na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante, avaliando a contribuição de cada substrato.

No Capítulo 5 é apresentado o estudo dos parâmetros para obtenção do compósito binário TiO_2 /FC. Para tanto, foi avaliado a influência do tempo de tratamento anódico na FC na eletrodeposição anódica de TiO_2 . Em seguida, foi estudado a influência do tempo de deposição de TiO_2 na FC para obtenção do compósito binário TiO_2 /FC. Depois de otimizado o tempo de deposição de TiO_2

foi avaliado o tempo de tratamento térmico do compósito. Neste contexto, o eletrodo nas condições otimizadas foi aplicado na degradação eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante avaliando-se seu desempenho fotoeletroquímico.

No Capítulo 6 é descrito o estudo dos parâmetros para obtenção do compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$. Foi avaliado a influência do tempo de deposição de TiO_2 no substrato DDB/FC . O eletrodo com condições otimizadas foi aplicado na degradação eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante avaliando-se também seu desempenho fotoeletroquímico foi avaliado. O Capítulo 7 apresenta as conclusões com algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

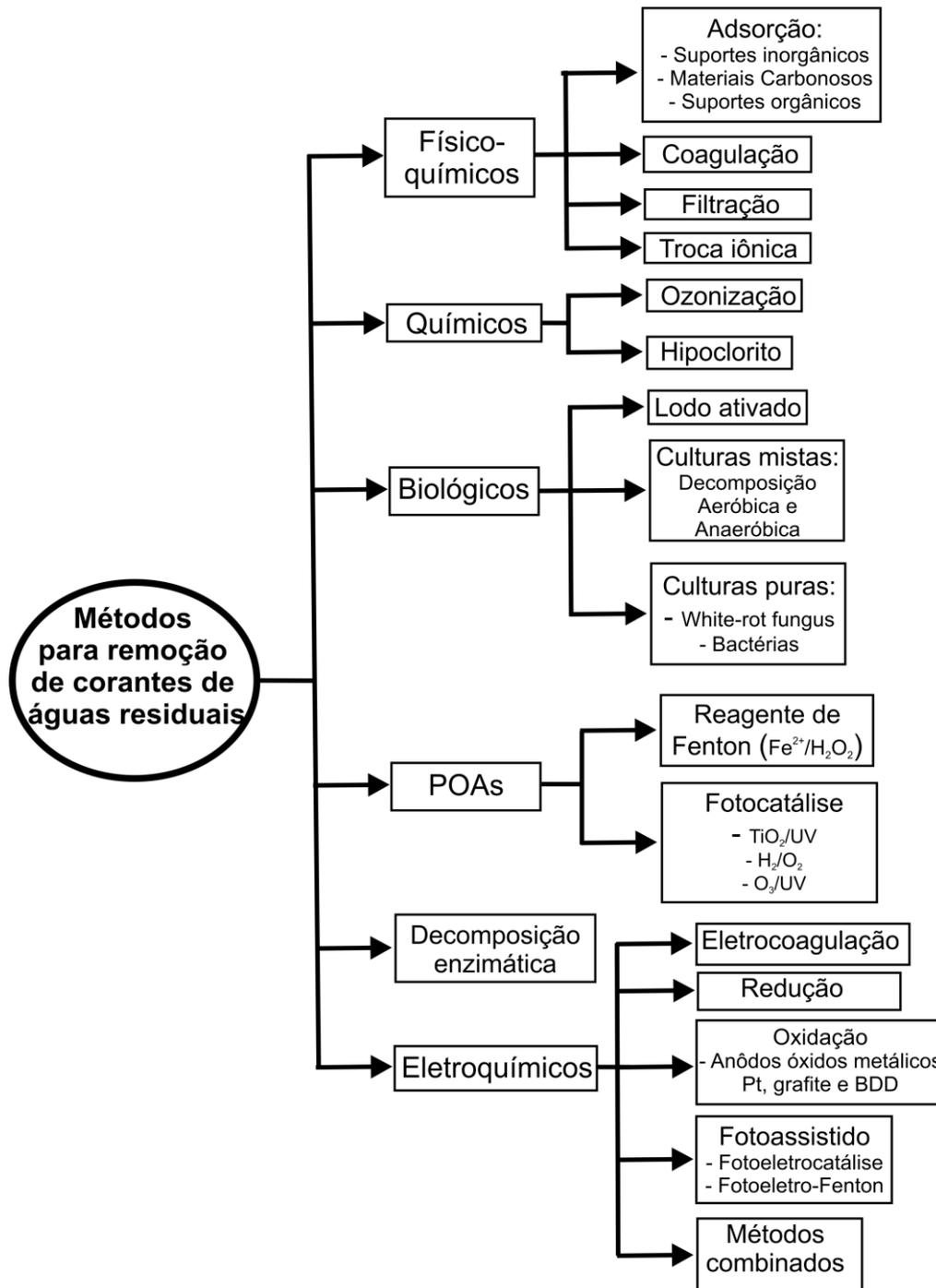
2.1 Tratamento de águas residuais

Atualmente existe uma grande variedade de tecnologias disponíveis para a remoção de corantes têxteis de águas residuais. A Figura 2.1 resume os principais métodos disponíveis, classificados como biológicos, físico-químicos, químicos, eletroquímicos e processos oxidativos avançados (POAs) (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; GHANBARI; MORADI, 2015; CARDOSO; BESSEGATO; BOLDRIN ZANONI, 2016; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; SANTHANAM et al., 2017). Os tratamentos biológicos convencionais, como decomposição aeróbica e anaeróbica, são bastante utilizados nas indústrias têxteis devido apresentarem um custo mais acessível. Todavia esse tipo de tratamento se revela pouco eficaz para o tratamento de efluentes têxteis, pois além de exigir um longo tempo para o tratamento do efluente e grande área operacional, a maioria dos corantes têxteis é de natureza não biodegradável, pois são produzidos para serem estáveis (ZHANG et al., 2006; GHALY et al., 2014). Já os métodos físico-químicos convencionais tendem a resultar na formação de resíduos sólidos que requerem tratamento adicional, exemplos dos quais incluem filtração por membranas, coagulação/floculação, sedimentação e adsorção. Basicamente nos processos de adsorção ou coagulação, os poluentes presentes são apenas transferidos para outras fases, ou seja, os poluentes não são completamente eliminados e/ou destruídos. E no caso dos métodos de sedimentação, filtração e membrana, os custos operacionais são muito altos e podem gerar poluentes secundários tóxicos no ecossistema (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; CHONG et al., 2010; BETHI et al., 2016).

Desta forma todos esses processos tem se revelado pouco eficientes para o tratamento de águas residuais de corantes têxteis devido à estabilidade química desses poluentes e também porque exigem grandes áreas de armazenamento e muito tempo de tratamento (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; BESSEGATO et al., 2015). Sendo assim, nos últimos tempos, o

desenvolvimento de novos métodos mais eficientes para remover poluentes orgânicos persistentes das águas residuais tornou-se uma tarefa imperativa fazendo métodos eletroquímicos e oxidativos avançados ganharem bastante importância.

Figura 2.1 – Principais métodos aplicados à remoção de corantes orgânicos de águas residuais.



Fonte: Adaptado de Brillas e Martínez-Huitle (2015).

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Nas últimas três décadas, muitos POAs têm sido aplicados como tecnologias alternativas mais eficazes para remover poluentes orgânicos persistentes das águas residuais. Uma das vantagens desses processos sobre os métodos convencionais é que são totalmente limpos e não geram subprodutos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, sendo capazes de transformar muitos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons orgânicos, por meio de reações de oxidação que envolvem radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais são altamente oxidantes (2,8 V), menor apenas que o flúor (3,06 V), e reagem de forma não seletiva com a maioria dos orgânicos, sendo capazes de degradar até mesmo os compostos mais recalcitrantes (ANDREOZZI, 1999; COMNINELLIS et al., 2008; MARTÍNEZ-HUILTE; BRILLAS, 2009; OTURAN; AARON, 2014; RIBEIRO et al., 2015; CHENG et al., 2016; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

A versatilidade dos POAs é reforçada pelo fato de oferecerem diferentes rotas para a produção dos radicais $\bullet\text{OH}$, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de tratamento. Os POAs mais utilizados são baseados na formação de radicais $\bullet\text{OH}$ por meio de vários processos químicos, fotoquímicos e eletroquímicos, bem como pela combinação destas reações (ANDREOZZI, 1999; COMNINELLIS et al., 2008; GHALY et al., 2014; OTURAN; AARON, 2014; RIBEIRO et al., 2015; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente estudada e merece atenção especial (KONSTANTINOOU; ALBANIS, 2004; HAN et al., 2009; HENDERSON, 2011; NAKATA; FUJISHIMA, 2012; WANG et al., 2015; ANAS et al., 2016; CINELLI et al., 2017; MARIEN et al., 2017). Ela foi primeiramente demonstrada na década de 1970 em um trabalho de Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972), onde os autores descobriram o efeito de foto-sensibilização de um eletrodo de TiO_2 para a eletrólise da água, gerando hidrogênio e oxigênio, usando uma célula eletroquímica, com um eletrodo de metal de platina como cátodo e um fotoânodo de TiO_2 irradiado com luz ultravioleta (UV) (PELAEZ et al., 2012; SCHNEIDER et al., 2014).

O processo de fotocatalise é baseado no uso de um material semiconductor como fotocatalisador, geralmente TiO_2 , que sob irradiação de luz UV com energia $h\nu$, igual ou superior à energia de banda proibida (*band gap*, E_{bg}), há geração de pares de elétrons/buracos (e^-/h^+), onde o elétron e^- é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um buraco h^+ na BV (2.1) (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014; MENG; ZHANG; LI, 2015). O h^+ fotogerado na BV é uma espécie oxidante forte, enquanto o e^- promovido na BC é um bom redutor, dependendo do tipo de catalisador e condições de oxidação. Dessa forma, os h^+ fotogerados são capazes de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ pela oxidação de moléculas de H_2O ou íons OH^- adsorvidos na superfície do semiconductor e também de oxidar moléculas orgânicas diretamente (R) (2.2) (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014; MENG; ZHANG; LI, 2015).

A Figura 2.2 mostra a representação esquemática do processo fotocatalítico e da decomposição de poluentes orgânicos utilizando um semiconductor do tipo-n, como o TiO_2 .

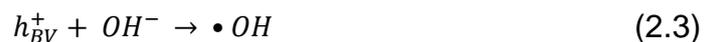
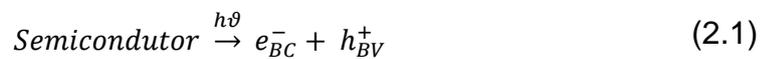
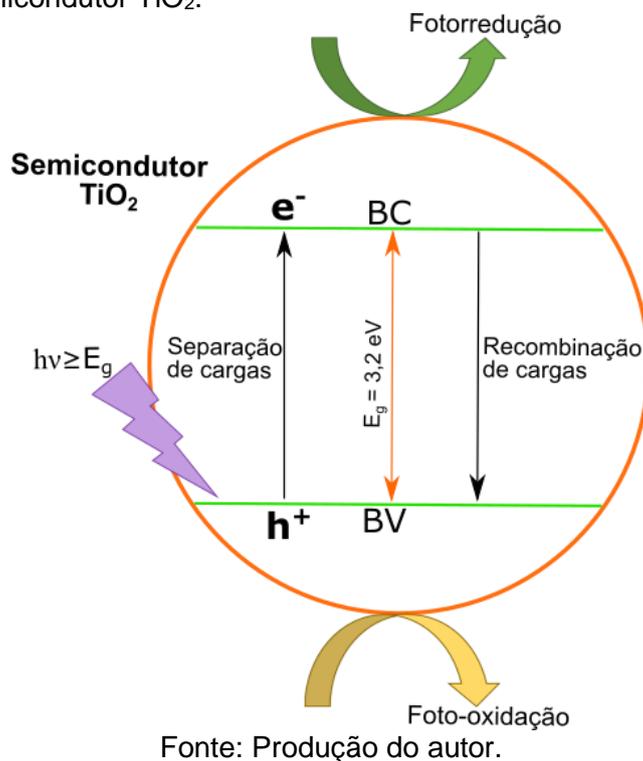


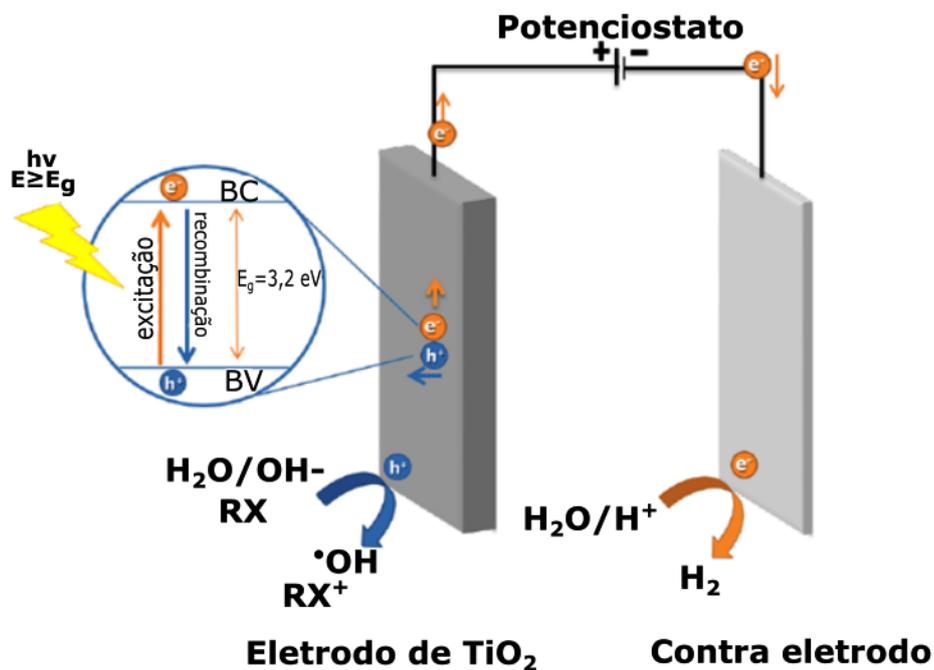
Figura 2.2 – Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise usando o semiconductor TiO_2 .



Esta técnica tem muitas vantagens proeminentes incluindo não-toxicidade, baixo custo, nenhuma poluição secundária e mineralização completa. No entanto, a fotocatalise é restrita por sua baixa eficiência fotônica. A maior desvantagem para sua aplicação é a rápida recombinação de pares e^-/h^+ fotogerados na superfície do fotocatalisador (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). Portanto, é importante retardar a recombinação dos portadores de carga para melhorar a eficiência fotocatalítica. De acordo com a literatura (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; QUIÑONES; AYALA; VALLEJO, 2010; YANG et al., 2013; OTURAN; AARON, 2014; SIRÉS et al., 2014; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; CHATZITAKIS et al., 2017; MOREIRA et al., 2017; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018), um grande interesse nos processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs) tem emergido. Nesse sentido, a combinação das tecnologias eletroquímicas e fotocatalíticas, chamada fotoeletrocatalítica, é uma tecnologia atrativa, pois oferece a oportunidade de diminuição da recombinação dos pares e^-/h^+ .

O processo fotoeletrocatalítico permite não apenas aumentar a eficiência e diminuir os custos, mas também aumentar a taxa de degradação de poluentes recalcitrantes (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012). Este processo é baseado no uso de um fotocatalisador como fotoânodo, em que se aplica um potencial positivo constante sob irradiação UV. Assim, sob a força do potencial elétrico, os e^- foto gerados movem-se espontaneamente para o circuito elétrico externo e se concentram no cátodo. A ausência dos e^- resulta no acúmulo de h^+ no fotoânodo, levando à minimização da recombinação de cargas (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; MENG; ZHANG; LI, 2015; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). Dessa forma, os h^+ na superfície do ânodo podem oxidar diretamente os poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do fotoânodo (Reação (2.4) ou destruí-los, indiretamente, com maior quantidade de radicais $\cdot OH$ formadas a partir da oxidação da água (Reação (2.2)). A Figura 2.3 ilustra o mecanismo de fotoeletrocatalise usando um semiconductor do tipo-n, como o TiO_2 (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; BESSEGATO et al., 2015; MENG; ZHANG; LI, 2015; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo de fotoeletrocatalise usando o fotocatalisador TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Bessegato, Guaraldo e Zanoni (2014).

2.3 Fibras de Carbono

Os materiais carbonosos têm atraído grande interesse científico devido à sua ampla disponibilidade, diversas formas (pós, fibras, tubos, folhas, entre outras), propriedades físico-químicas superiores, baixo custo, facilidade de processamento, porosidade controlável e aplicabilidade em diversas áreas (WANG et al., 2017; SUN et al., 2018). Neste contexto, as fibras de carbono (FC) têm sido amplamente aplicada para remover poluentes orgânicos devido as suas várias propriedades como alta capacidade de adsorção, grande área superficial, condutividade elétrica, estabilidade química, alta porosidade, tridimensionalidade e preparação relativamente fácil (LI et al., 2017).

As FC podem ser obtidas a partir da carbonização de vários precursores, como rayon, pitch e poliacrilonitrila (PAN). Atualmente, a PAN é o principal precursor com aproximadamente 96% do mercado de FC, devido principalmente ao seu custo-benefício e à qualidade da fibra produzida (DAS; WARREN; WEST, 2016). Há três estágios básicos na conversão do precursor de PAN em FC. O primeiro é a estabilização oxidativa onde o precursor PAN é primeiramente estendido e simultaneamente oxidado em uma faixa de temperatura de 200 a 300 °C. Este tratamento converte a fibra PAN termoplástica em uma cadeia termorrígida cíclica com incorporação de oxigênio à estrutura da fibra, por isso esse tipo de fibra é chamada de PANox. A estabilização oxidativa é uma etapa muito importante na fabricação das FC porque a estabilização inadequada pode resultar em uma ruptura da porção central da fibra durante o processo seguinte (carbonização) devido à oxidação incompleta. O segundo estágio é a carbonização, no qual as fibras são carbonizadas em temperaturas em torno de 1000 °C, sem tensão, em atmosfera inerte de nitrogênio por 60 min. Durante este processo, os elementos não carbonosos como H₂O, HCN, NH₃, CO, CO₂, N₂, são removidos como voláteis para dar às FC um rendimento de cerca de 50% da massa original do precursor PAN. O estágio final é a grafitação, onde as fibras são tratadas a temperaturas entre 1500 °C e 2000 °C. Após essa etapa, as fibras possuem estrutura semelhante à grafite, com melhor ordenamento e orientação dos cristalito na direção do eixo da fibra e

pouquíssimas impurezas não carbônicas (DONNET et al., 1998; ALMEIDA, 2007; NEWCOMB, 2016).

Em relação ao uso das FC na remediação ambiental, já é bem discutido na literatura, com resultados satisfatórios, que elas têm alta capacidade de adsorção de moléculas gasosas, como SO₂, NO_x e compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds* – VOC), bem como de moléculas orgânicas em solução (BRASQUET; LE CLOIREC, 1997; GAUR; SHARMA; VERMA, 2006; GIRAUDET et al., 2006; HAN et al., 2006; TANG et al., 2007; LI et al., 2010; FIGUEIREDO et al., 2011; WANG et al., 2015). Além disso, pesquisas têm sido realizadas para explorar o desempenho dos eletrodos de FC na degradação eletroquímica de corantes em águas residuais (JIA et al., 1999; SHEN et al., 2001; FAN et al., 2008; HAN et al., 2008; XU et al., 2008; YI; CHEN; YUAN, 2008; ZHAO et al., 2010; SUN et al., 2014; LI et al., 2017). Adicionalmente, cada vez mais as FC têm sido utilizadas como um material de reforço em compósitos devido à sua alta área superficial, elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade, que confere melhores propriedades ao compósito final (ZHOU et al., 2011; LIU et al., 2015; WANG et al., 2015). Por exemplo, nos trabalhos (YUAN et al., 2005a; OH; CHEN, 2008; SHI et al., 2008; SHI, 2009; YAO; LI; SHI, 2010; ZHANG et al., 2010; MENG et al., 2014; LIU et al., 2015; WANG et al., 2015) a FC foi usada como suporte para o TiO₂ na intenção de promover a eficiência da fotodegradação de poluentes orgânicos. Essas pesquisas concluíram que o sinergismo entre FC e TiO₂ melhorou a eficiência da fotodegradação.

Yuan et al. (2005a) investigaram a degradação fotocatalítica do azul de metileno em solução aquosa utilizando TiO₂ imobilizado em FC. O compósito de TiO₂/FC foi preparado usando epóxi como o precursor da ligação entre o TiO₂ e as fibras; seguido por calcinação a 460 °C em atmosfera de nitrogênio. Eles constataram que o compósito TiO₂/FC foi mais fácil de manusear que o pó de TiO₂ em suspensão, e que o compósito pôde ser usado repetidamente sem redução na capacidade de fotodegradação. Após seis ciclos, a quantidade de remoção do corante para o compósito TiO₂/FC foi ligeiramente superior à do

TiO₂ comercial em suspensão. Através das medidas de demanda química de oxigênio na solução e da concentração de amônio gerada durante a degradação do corante, foi confirmado que as moléculas do corante foram mineralizadas ao invés de adsorvidas pelas FC.

A degradação fotocatalítica do azul de metileno foi estudada por Oh e Chen (2008). O compósito de TiO₂/FC foi obtido pela eletrodeposição de titânio através do eletrólito n-butóxido de titânio em uma matriz de FC. O compósito preparado apresentou eficiência de remoção do azul de metileno melhor que o TiO₂ puro. Os autores concluíram que a proeminente atividade fotocatalítica do compósito pode ser atribuída tanto aos efeitos da fotodegradação quanto à adsorção entre as matrizes de TiO₂ e as fibras.

Da mesma forma, Zhang et al. (2010) aplicaram o compósito de TiO₂/FC em um reator de descarga pulsada para melhorar a degradação do corante laranja de metila. O compósito foi preparado pelo método *dip-coating* seguido de calcinação em diferentes temperaturas. A remoção de demanda química de oxigênio da solução do corante foi medida em três sistemas: compósito TiO₂/FC na ausência de descarga pulsada, descarga isolada e tratamento combinado (descarga + TiO₂/FC). Os resultados obtidos foram de 61% de remoção para adsorção do compósito, 57% para a descarga isolada e 93% para o tratamento combinado. Os autores atribuíram o aumento de remoção para o tratamento combinado à adsorção das FCs e a fotocatalise do TiO₂.

Mais recentemente, Meng et al. (2014) prepararam o compósito TiO₂/FC pelo método hidrotermal com diferentes concentrações de tetrabutyl titanato. O corante *Rhodamine B* foi escolhido para investigar as propriedades fotocatalítica e de adsorção do compósito TiO₂/FC. Os resultados mostraram que (i) houve aumento na capacidade de adsorção do compósito, comparado à FC, (ii) a quantidade de TiO₂ teve efeito significativo sobre a atividade fotocatalítica do compósito TiO₂/FC e (iii) o corante pôde ser removido eficientemente pelo compósito preparado.

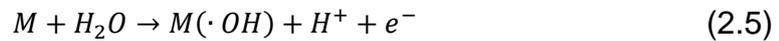
2.4 Diamante dopado com Boro

O diamante, uma forma cristalina do carbono, é considerado um excelente material para muitas aplicações devido às suas propriedades físico-químicas. Por esta razão, há muito tempo atrai a atenção dos cientistas. O interesse no diamante aumentou mais ainda pela descoberta da possibilidade de produzir filmes de diamante policristalino com propriedades mecânicas e eletrônicas comparáveis ao diamante natural. Muito esforço foi empregado durante as décadas de 1960 e 1970 para investigar a síntese de diamantes, até que ela foi alcançada com sucesso usando a técnica de deposição química na fase vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD) com excelentes taxas de crescimento em temperaturas de até 1000 °C e pressões de 10^3 a 10^4 Pa. Isso levou a boas perspectivas do uso de filmes de diamante para algumas aplicações industriais (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2011). O método CVD para deposição de diamante requer a ativação de espécies gasosas de carbono e hidrogênio (H_2) em um reator. O H_2 é essencial, pois os átomos de H gerados terminam as ligações pendentes na superfície, impedem a reconstrução da superfície e reagem com as ligações sp ou sp^2 , convertendo-as em ligações sp^3 . Para ativar a mistura gasosa podem ser usados reatores por filamento quente ou micro-ondas. Na ativação térmica, filamentos feitos de metal refratário (tungstênio ou tântalo) são aquecidos a uma temperatura acima de 2000 °C, na qual moléculas de H_2 se dissociam facilmente. O substrato, colocado próximo aos filamentos, chega a temperaturas entre 600 e 1000 °C. Para conferir condutividade aos filmes de diamante, eles são dopados durante seu crescimento com uma impureza aceitadora (boro), obtendo-se um material semicondutor do tipo p (SETAKA, 1988; KAMO, 1990; PLESKOV, 2002; BUTLER et al., 2009; MACPHERSON, 2015).

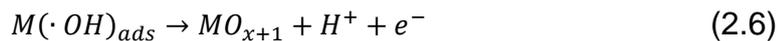
Desde sua introdução na pesquisa eletroquímica em 1987 (PLESKOV et al., 1987), os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) ganharam crescente popularidade em muitas aplicações eletroquímicas, devido suas atraentes propriedades como ampla janela de potencial (~3,0 V entre as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio), baixa corrente capacitiva, baixa

adsorção, estabilidade à corrosão em meios muito agressivos, inércia química e alta eficiência nos processos de oxidação (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2011). Devido a essas propriedades os filmes de DDB tornaram-se materiais adequados para várias finalidades como síntese de produtos químicos, eletroanálise, oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em águas residuais, entre outras (OLVERA-VARGAS et al., 2014; JIANG; HU; FOORD, 2015; LABIADH et al., 2015; OTURAN et al., 2015).

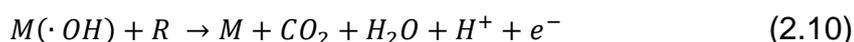
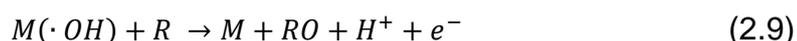
Na área de oxidação eletroquímica, Comninellis et al. (1994) desenvolveram um mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos levando em consideração a natureza do material do eletrodo. Segundo os autores, o material influencia fortemente a seletividade e eficiência do processo, onde vários ânodos podem favorecer a oxidação parcial e seletiva de poluentes, enquanto outros podem favorecer a combustão completa em CO₂. Assim, dependendo do material anódico, os eletrodos podem ser classificados em ativos e não ativos. O mecanismo de oxidação para ambos inicia-se com a descarga de moléculas de água no ânodo (M) para formar radicais •OH adsorvidos (2.5):



Em eletrodos ativos os radicais •OH adsorvidos interagem fortemente com a superfície do ânodo, formando óxidos superiores (2.6). Esses óxidos, quimicamente adsorvidos, podem atuar como mediadores na conversão ou oxidação seletiva de orgânicos (R) (2.7), entretanto, são menos eficientes do que os radicais •OH. Os óxidos superiores podem ainda ser decompostos em oxigênio molecular (2.8).



Os eletrodos classificados como não ativos, não interagem com os radicais •OH gerados e não fornecem qualquer sítio ativo para a sua adsorção em meio aquoso. Esses radicais •OH, fisicamente adsorvidos, auxiliam na oxidação não seletiva de orgânicos (2.9), podendo resultar em combustão completa em CO₂ (2.10).



No entanto, dependendo da densidade de corrente envolvida, ambos os radicais •OH quimicamente e fisicamente adsorvidos sofrem uma reação paralela competitiva, isto é, a evolução do oxigênio, resultando na diminuição da eficiência do processo. De maneira geral, quanto mais fraca a interação entre radicais •OH 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. Neste contexto, Comninellis e Chen (2010) classificam como:

- Eletrodos ativos: ânodos que só permitem a oxidação parcial de orgânicos, que possuem baixo potencial de evolução de oxigênio, ou seja, bons catalisadores para a reação de evolução de oxigênio. São exemplos de eletrodos ativos: fibra de carbono, grafite, TiO₂, IrO₂, Pt, RuO₂.
- Eletrodos não ativos: ânodos que favorecem a oxidação completa dos orgânicos em CO₂ e água, que possuem alta sobrecarga de oxigênio, isto é, maus catalisadores para a reação de evolução de oxigênio. São exemplos de eletrodos não ativos: DDB, PbO₂ e SnO₂.

Após este estudo, em 2011, Aquino et al. (2011) realizaram eletrólises galvanostática de um efluente real têxtil em um reator tipo filtro-prensa usando dois eletrodos diferentes (Nb/DDB e Ti-Pt/βPbO₂) como ânodo. Eles investigaram os efeitos da variação de densidade de corrente aplicada, temperatura e adição do eletrólito NaCl na degradação do efluente. O ânodo de DDB apresentou maior taxa de descoloração e redução de demanda química

de oxigênio mais acentuada que o Ti-Pt/ β PbO₂, em todas as condições experimentais. As melhores condições otimizadas foram 5 mA.cm⁻² e 55 °C. Quanto a adição de NaCl, eles constataram que a mesma aumenta significativamente a taxa de descoloração. Os resultados obtidos permitiram concluir que o eletrodo Nb/DDB pode ser uma excelente opção para a remediação de efluentes têxteis.

No mesmo ano, Petrucci e Montanaro (2011) utilizaram o eletrodo de DDB na oxidação eletroquímica galvanostática para o tratamento de um efluente real contendo corante reativo azul 19. Os autores analisaram o efeito do carbonato, pH, temperatura e densidade de corrente. Os resultados mostraram que a remoção de cor foi negativamente afetada por carbonatos e favorecida por cloretos, enquanto a mineralização completa dependeu principalmente da temperatura. O estudo do efeito da densidade de corrente sugeriu a hipótese de que a descoloração ocorreu principalmente via oxidação indireta mediada pelo cloro ativo eletrogerado, e a remoção de demanda química de oxigênio e carbono orgânico total foram alcançadas por oxidação direta, através de radicais •OH produzidos na superfície do DDB.

Já Migliorini et al. (2011) utilizaram filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem na degradação eletroquímica do corante reativo laranja 16. Os resultados mostraram que o eletrodo mais dopado, apresentou melhor eficiência na degradação do corante, em termos de diminuição da concentração do corante, redução da aromaticidade das soluções e do carbono orgânico total. Além disso, os resultados mostraram uma relação direta entre morfologia e propriedades físicas dos eletrodos de DDB e o seu desempenho durante o processo de degradação.

Assim como nos trabalhos citados anteriormente, Tsantaki et al. (2012) também investigaram a oxidação eletroquímica de efluentes têxteis usando um ânodo de DDB e avaliaram o efeito da densidade de corrente, concentração de eletrólito, pH e temperatura inicial da solução na eficiência do processo. Eles utilizaram uma solução sintética contendo 17 corantes e outros inorgânicos auxiliares, bem como um efluente real de um processo de tingimento têxtil. Os

resultados mostraram que após 180 min de tratamento houve descoloração completa e mineralização de até 85%, dependendo das condições. Eles verificaram ainda que o desempenho foi melhor (i) com maiores concentrações de eletrólitos, (ii) com menores valores de pH, (iii) as temperaturas escolhidas não apresentaram diferenças significativas e (iv) o consumo de energia por unidade de massa de demanda química de oxigênio removida foi favorecida em baixas densidades de corrente.

No trabalho de Martinez et al. (2012) um efluente real descartado pela indústria têxtil brasileira foi tratado eletroquimicamente utilizando ânodo de DDB para descoloração e remoção da demanda química de oxigênio. Foi avaliado o efeito da densidade de corrente, temperatura, concentração de Na_2SO_4 e taxa de fluxo na eficiência do processo. Eles constataram que a eliminação parcial da demanda química de oxigênio e a descoloração dependeram da densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}), e que a adição de Na_2SO_4 melhorou a eficiência do processo. Os autores concluíram que houve eficiência do tratamento eletroquímico com DDB, já que o mesmo diminuiu os custos e tempo de tratamento (15h), considerando o tempo que a indústria têxtil brasileira leva para a remoção completa de demanda química de oxigênio e de cor (5 a 6 dias de depuração biológica + tratamento físico-químico subsequente).

Degaki et al. (2014) também realizaram eletrólises galvanostáticas para a degradação do corante reativo azul 19. O intuito desse estudo foi investigar o efeito de espécies específicas de cloro ativo (Cl_2 , HClO , ClO^-) e a temperatura na degradação do corante, na presença e ausência de íons cloreto. Eles utilizaram dois ânodos para o estudo: $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ e Nb/DDB . Na ausência de íons Cl^- , o ânodo de DDB foi mais eficaz na descoloração que o $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$. Porém na presença de íons Cl^- , ambos os eletrodos apresentaram eficiência na remoção de cor. Sendo assim, eles concluíram que (i) a eficiência do eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ melhorou com a presença de espécies de cloro ativo, (ii) o eletrodo de DDB apresentou desempenho significativamente superior devido os

radicais $\bullet\text{OH}$ desempenharem um papel crucial na oxidação de compostos orgânicos.

Recentemente Labiadh et al. (2015) utilizaram 3 eletrodos (DDB, TiRuSnO_2 e PbO_2) na oxidação eletroquímica do corante laranja de metila. Eles verificaram que a oxidação completa do corante foi obtida apenas com os eletrodos PbO_2 e DDB devido à eletrogeração de radicais $\bullet\text{OH}$ da descarga de água. Em particular, a mineralização e a descoloração ocorreram mais rápidas usando o eletrodo de DDB. O eletrodo de TiRuSnO_2 permitiu oxidação parcial da laranja de metila, mas não a mineralização completa, devido ao acúmulo de intermediários de oxidação.

Como pode ser visto o DDB tem sido muito utilizado na degradação de compostos orgânicos, porém geralmente os filmes de DDB são depositados em substratos planos, resultando em menor área superficial. O desempenho eletroquímico dos filmes de DDB pode ser melhorado quando os mesmos são depositados em eletrodo porosos, pois a área superficial aumenta, e um eletrodo poroso com maior área superficial pode fornecer mais locais ativos para acelerar a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e degradar o contaminante (HE et al., 2016). Ao considerar aplicações eletroquímicas onde eletrodos de carbono são usados com frequência, a associação de filmes de DDB em FC torna-se uma alternativa bem interessante para maior eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos.

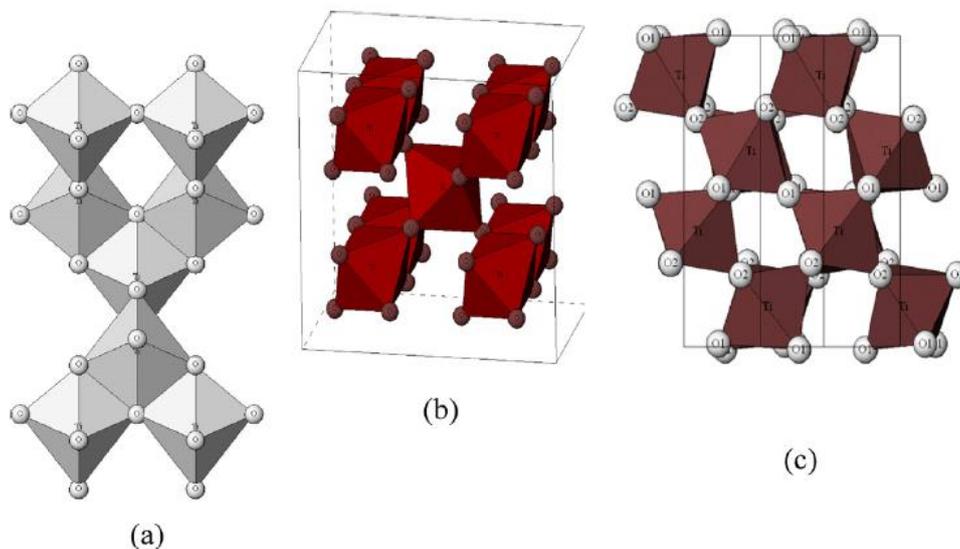
2.5 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) existe sob a forma de três polimorfos: anatase, rutilo e brookita. Nas três formas, os átomos de titânio (Ti^{4+}) são coordenados a seis átomos de oxigênio (O^{2-}), formando o octaedro TiO_6 . As três estruturas cristalinas diferem-se pelas distorções e disposições de cada octaedro. A fase anatase é composta de octaedros conectados pelos seus vértices, resultando em uma estrutura tetragonal (Figura 2.4 (a)). Na fase rutilo os octaedros compartilham as bordas resultando também em uma estrutura tetragonal (Figura 2.4 (b)), e na brookita ambos os vértices e bordas são compartilhados,

formando uma estrutura ortorrômbica (Figura 2.4 (c)) (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; PELAEZ et al., 2012). Todos os três políformos podem ser sintetizadas em laboratório, e mediante calcinação a temperaturas superiores a 600 °C, as fases anatase e brookita podem se transformar em rutilo termodinamicamente estável (PELAEZ et al., 2012).

O TiO_2 é tipicamente um semicondutor do tipo n, devido a vacâncias de oxigênio. Este semicondutor possui um *band gap* de 3,2 eV para anatase, 3,0 eV para rutilo, e ~3.2 eV para brookita. O TiO_2 é o fotocatalisador mais amplamente investigado devido à alta fotoatividade, baixo custo, baixa toxicidade, boa estabilidade térmica, transparência a luz visível, alto índice de refração e excelente estabilidade química em uma ampla faixa de pH (PELAEZ et al., 2012). Como mostrado na seção 2.3 o TiO_2 é bastante utilizado para a degradação de compostos orgânicos, como corantes, com resultados bastante eficientes.

Figura 2.4 – Estruturas cristalinas do TiO_2



Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookita.
Fonte: Adaptado de Pelaez et al. (2012).

Dentre as estruturas cristalinas do TiO_2 , anatase e rutilo são mais usadas como fotocatalisadores, com destaque para a estrutura anatase que apresenta maior atividade fotocatalítica para a maioria das reações. Sugere-se que essa maior foto-reatividade da anatase é devido ao nível de Fermi ligeiramente mais alto, menor capacidade de adsorver oxigênio e maior grau de hidroxilação, isto é, maior número de grupos hidroxil na superfície (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Porém também é reportado na literatura, que a heterojunção das duas fases cristalinas tem mais foto-reatividade que da fase anatase sozinha (BAKARDJIEVA et al., 2005; WANG et al., 2015; ELSELLAMI et al., 2018). Portanto de um modo geral, a atividade fotocatalítica do TiO_2 não pode ser generalizada, pois depende da influência de vários fatores coexistentes, tais como área superficial, tamanho de poro e partícula, métodos de preparação, entre outros (PARK et al., 2013).

2.5.1 Processos de deposição de TiO_2

Os métodos mais comuns para obtenção do TiO_2 são sol-gel, hidrotérmico e sínteses eletroquímicas. O método sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação do precursor permitindo a formação de partículas coloidais (sol) e a subsequente formação de redes tridimensionais (gel sólido). O processo garante boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso, que é o mais comum, é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, por calcinação ou tratamento hidrotermal (CHEN; MAO, 2007; MUTUMA et al., 2015). A técnica hidrotérmica é um processo simples para preparar óxidos de alta cristalinidade sob baixas temperaturas e tempos curtos, utilizando solventes aquosos. Permite o controle do tamanho de partícula, morfologia e composição de fase através do ajuste de parâmetros experimentais como a temperatura, pressão, duração do processo e o valor do pH da solução (CHEN; MAO, 2007; WANG, 2007). Por outro lado, a técnica de eletrodeposição oferece uma rota conveniente e versátil para depositar filmes finos de TiO_2 a partir de soluções aquosas. Ela apresenta vantagens sobre as demais técnicas, tais como baixo custo, pressão atmosférica e temperatura ambiente, controle da espessura,

uniformidade e taxa de deposição, além da cuidadosa regulação sobre os parâmetros de reação como concentração e composição da solução e adaptação fácil à deposição em substratos de diversas geometrias. Basicamente essa técnica consiste na aplicação de um potencial anódico ou catódico entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Este potencial corresponde a hidrólise do precursor de titânio, e é escolhido a partir do estudo de voltametria linear (VL) (KARUPPUCHAMY; JEONG, 2005; CHEN; MAO, 2007). Os estudos de eletrodeposição de filmes de TiO_2 começaram há duas décadas (KAVAN et al., 1993; NATARAJAN; NOGAMI, 1996; ZHITOMIRSKY, 1997), onde um dos grupos utilizou eletrodeposição anódica (KAVAN et al., 1993) e outros dois grupos eletrodeposição catódica (NATARAJAN; NOGAMI, 1996; ZHITOMIRSKY, 1997) para a deposição dos filmes de TiO_2 .

Kavan et al. (1993) depositaram TiO_2 por eletrodeposição anódica a partir de uma solução composta por Ti^{3+} como precursor de Ti. Os autores constataram que a eletrodeposição do óxido hidratado Ti(IV) por hidrólise anódica oxidativa de Ti^{3+} (aquoso) era quantitativa em valores de pH acima de 3,1. Porém como neste pH a solução eletrolítica era altamente sensível aos vestígios de oxigênio no ar, provocando assim precipitação, o pH mais conveniente para trabalhar era entre 2 e 2,5, onde a solução era mais estável. Relataram ainda que a taxa total de eletrodeposição de TiO_2 era controlada não somente pela hidrólise do precursor Ti(III), mas também pelas propriedades básicas do ácido e solubilidade do produto primário Ti(IV).

Já Natarajan e Nogami (1996) utilizaram eletrodeposição catódica para deposição de TiO_2 a partir de um pó de Ti. Mostraram que alguns óxidos metálicos estavam sendo depositados em uma solução aquosa ácida contendo nitrato de titânio, mas que isso não funcionava para a deposição de filmes de TiO_2 , pois o íon Ti^{4+} sofria hidrólise muito rápido em solução aquosa de $\text{pH} > 1$. Entretanto, poderia ter espécies iônicas de Ti relativamente estáveis em forma de TiO^{2+} (titanil) (COMBA; MERBACH, 1987; NATARAJAN; NOGAMI, 1996), que também poderia ser precipitado como gel óxido hidróxido de titânio,

quando o pH fosse aumentado, resultando na formação de TiO_2 com um tratamento térmico subsequente do gel no intervalo de 300 a 400 °C.

Zhitomirsky et al. (1997) depositaram TiO_2 por eletrodeposição catódica a partir de uma solução composta por Ti^{4+} como precursor de Ti em soluções aquosas e mistas. Utilizaram várias concentrações de H_2O_2 , diferentes temperaturas de tratamento e diversos substratos. Concluíram que o TiO_2 pôde ser depositado por esta técnica nos diferentes substratos utilizados, que a taxa de deposição diminui com o aumento da concentração de H_2O_2 e que a cristalização da fase anatase ocorreu em 300 °C.

O método desenvolvido por Natarajan e Nogami (1996), foi posteriormente adaptado e aplicado por outros dois grupos (KARUPPUCHAMY et al., 2001, 2002; YAMAMOTO et al., 2003; KARUPPUCHAMY; ANDOU; ENDO, 2013) na preparação de filmes finos de TiO_2 para uso em dispositivos de células solares sensibilizadas com corante como uma alternativa de baixo custo. Em ambos os grupos filmes finos de TiO_2 foram preparados com sucesso pelo método de eletrodeposição e foi observado que houve aumento da eficiência dos dispositivos de células solares sensibilizadas com corante.

Sawatani et al. (2005) eletrodepositaram filmes finos de TiO_2 em uma solução aquosa a base de titanato estabilizada por cátions $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ e contendo hidroquinona. Eles constataram que a formação de prótons por oxidação de hidroquinona em benzoquinona promoveu a precipitação de espécies Ti(IV) no ânodo. Manivannan et al. (2005) utilizaram o método proposto por Kavan et al. (1993) para eletrodepositar TiO_2 em um substrato de DDB. Eles verificaram que o método pôde ser executado com sucesso, que as propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas do compósito indicaram um comportamento fotocatalítico interessante e aprimorado e que os compósitos exibiram alta atividade fotocatalítica para oxidação de etanol.

Em 2013 Spataru et al. (2013) investigaram a possibilidade de usar a eletrodeposição como um método direto para a obtenção de compósitos de TiO_2 -Pt em substrato de DDB para aplicações eletrocatalíticas. Eles

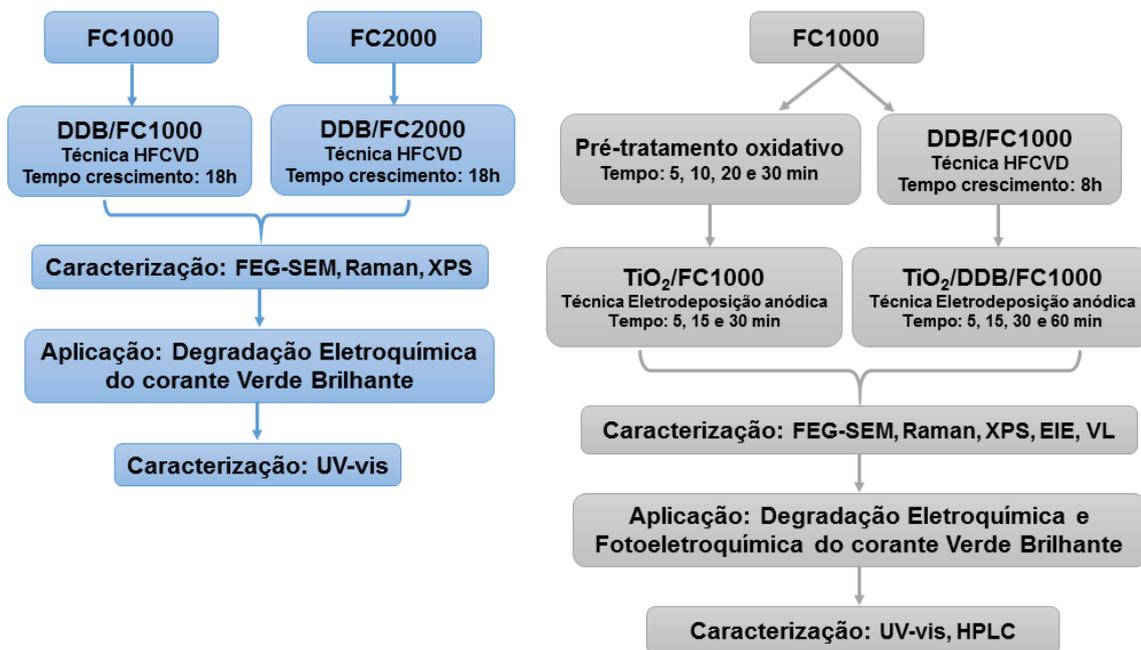
constatarem que houve formação de um composto com área superficial eletroquimicamente ativa melhor. Diante do estudo minucioso das propriedades eletrocatalíticas e fotocatalíticas dos eletrodos de Pt/TiO₂/DDB eles concluíram que parece que esses sistemas híbridos apresentam características promissoras para a oxidação anódica do metanol.

Diante do exposto o composto TiO₂/DDB/FC pode ser um eletrodo interessante para aumentar a eficiência de degradação eletroquímica foto-assistida de compostos orgânicos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental realizado neste trabalho. Na Figura 3.1 é apresentado o diagrama de fluxo que resume todas as etapas deste trabalho.

Figura 3.1 – Diagrama de fluxo de todas as etapas realizadas no trabalho.



Fonte: Produção do autor

3.1 Fibras de Carbono

As fibras de carbono utilizadas neste trabalho foram produzidas na forma de mantas descontínuas de fibras, sem a presença de epóxi na superfície, a partir do precursor poliacrilonitrila (PAN), desenvolvida na Divisão de Materiais (AMR) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA). As fibras foram oxidadas a 200°C e submetidas à temperatura de tratamento térmico (TT) de 1000 °C, com taxa de aquecimento de 60 °C.h⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, permanecendo por 60 min na temperatura máxima de carbonização, resfriadas em seguida até a temperatura ambiente e denominadas FC1000. Para a obtenção das FC2000 parte das FC1000 foram submetidas a um tratamento térmico de até 2000°C, utilizando-se taxa de aquecimento de 300 °C.h⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, permanecendo por 60

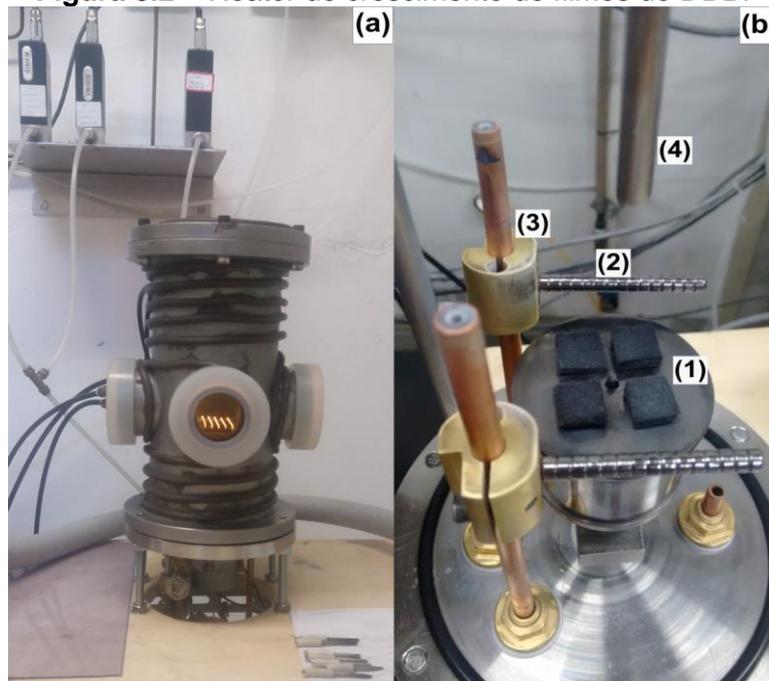
min nesta temperatura e resfriada até a temperatura ambiente (ALMEIDA et al., 2007).

3.2 Crescimento dos Filmes de DDB

Os filmes de DDB foram crescidos em substratos FC1000 e FC2000 nas dimensões 25 mm x 25 mm, com 3 mm de espessura. Devido ao hidrogênio atômico, principal precursor gasoso para o crescimento do diamante CVD, atacar as ligações sp^2 dos materiais carbonosos, foi necessário fazer um pré-tratamento nas amostras de FC para aumentar a taxa de nucleação dos filmes de diamante e saturar a superfície do substrato de ligações sp^3 (ALMEIDA et al., 2007). Este pré-tratamento denominado semeadura de pó de diamante consiste na imersão dos substratos em uma dispersão de pó de diamante (0,25 μm) em hexano por 2h utilizando banho ultrassônico. O ultrassom promove o choque das partículas de diamante com o substrato e essas partículas ficam incrustadas nas fibras sendo a base para o crescimento dos filmes de diamante.

A técnica utilizada para o crescimento dos filmes de DDB foi a deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition* – HFCVD). A Figura 3.2 apresenta o reator de crescimento utilizado neste trabalho, onde (a) mostra a visão externa e (b) a composição interna do reator, pertencente ao Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos (LABEMAC) do INPE. O reator é composto de um porta-amostra (1), e sobre o mesmo ficam os filamentos de tungstênio, sustentados por dois porta filamentos de molibdênio (2). Os porta filamentos são fixados por duas hastes de cobre (3) conectadas aos cabos que levam à fonte de energia. Acima dos filamentos fica a entrada dos gases (4), que é considerada a região de ativação, onde o calor irradiado pelos filamentos quebra as moléculas dos gases dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme. O controle da temperatura é feito por um termopar tipo K.

Figura 3.2 – Reator de crescimento de filmes de DDB.



Reator de crescimento mostrando: (a) visão externa; (b) visão interna. (1) Porta-amostra, (2) Porta filamento, (3) Haste de cobre, (4) Entrada dos gases. Os filamentos são mostrados incandescentes em (a).

Fonte: Produção do autor.

Os parâmetros de crescimento para ambos os substratos (FC1000 e FC2000) foram: mistura gasosa de 198 sccm de hidrogênio e 2 sccm de metano, 5 filamentos de tungstênio 125 μm , distância de 8 mm entre os filamentos e as amostras, corrente aplicada de 20 A, pressão de 30 Torr e temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$. O tempo de crescimento dos filmes foi de 18h com o propósito de obter um filme espesso e avaliar a contribuição do mesmo no processo de degradação do corante Verde Brillhante (VB). A dopagem com boro foi realizada por uma linha adicional de hidrogênio, passando por um borbulhador contendo óxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), na concentração 15000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol.

3.3 Eletrodeposição anódica de TiO_2 em FC e DDB/FC

Nesta etapa do trabalho foram usadas amostras de FC1000 e DDB/FC1000 nas dimensões 10 mm x 10 mm x 3 mm. Os crescimentos de filmes DDB ocorreram nas mesmas condições descritas anteriormente durante 8h. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema Autolab PGSTAT

302, em uma célula convencional de três eletrodos sendo as FC ou DDB/FC como eletrodo de trabalho, uma chapa de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl/KCl_(sat) como eletrodo de referência. Inicialmente pré-tratamentos anódicos (TA) na superfície da FC foram estudados a fim de investigar a influência de grupos funcionais de oxigênio na superfície da FC que pudessem ser favoráveis na hidrólise anódica do TiCl₃ para obtenção de compósitos binários TiO₂/FC. As FC foram polarizadas usando 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ em um potencial fixo de 2,0 V vs Ag/AgCl/KCl_(sat), por 5, 10, 20 e 30 min para controlar a quantidade de oxigênio, bem como o tipo de grupos oxigenados nas superfícies das FC. O depósito do TiO₂ sobre as FC foi obtido através do processo de hidrólise anódica do TiCl₃, utilizando potencial fixo de 0,75 V durante 30 min em uma solução aquosa de 5 mmol.L⁻¹ TiCl₃ + 0,1 mol.L⁻¹ KCl (pH=2). Cabe ressaltar que este potencial de deposição foi escolhido com base no voltamograma linear obtido da solução de depósito no intervalo de 0,2 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Considerando os tempos de TA, os compósitos binários foram nomeados da seguinte forma: TiO₂/FC_TA 5, TiO₂/FC_TA 10, TiO₂/FC_TA 20, TiO₂/FC_TA 30.

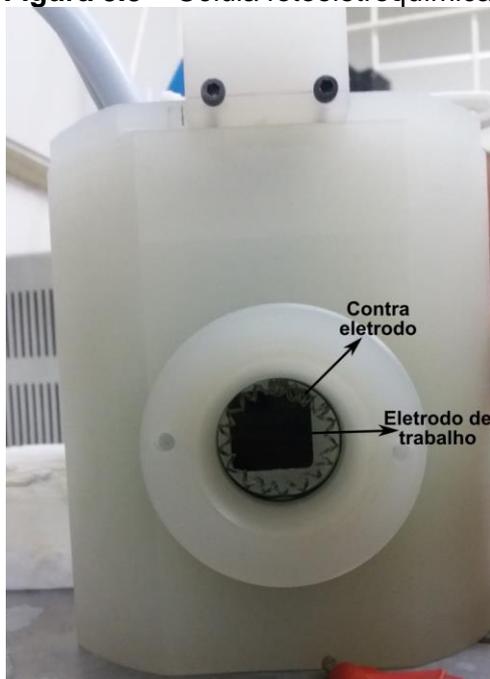
Para avaliar a influência do tempo de deposição de TiO₂ foram obtidos compósitos binários TiO₂/FC e ternário TiO₂/DDB/FC com diferentes tempos de deposição, 5, 15 e 30 min. Particularmente, para o substrato de DDB/FC um tempo adicional de 60 min foi estudado. Assim, os compósitos foram nomeados como TiO₂/FC_5, TiO₂/FC_15, TiO₂/FC_30, TiO₂/DDB/FC_5, TiO₂/DDB/FC_15, TiO₂/DDB/FC_30 e TiO₂/DDB/FC_60.

Para melhorar a cristalinidade do TiO₂ depositado, diferentes tempos de TT foram estudados. Todos os TT foram realizados em 500 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e atmosfera de argônio por 2, 3 e 4 h. De acordo com os tempos de TT, os compósitos foram nomeados como TiO₂/FC_TT 2h, TiO₂/FC_TT 3h e TiO₂/FC_TT 4h.

3.4 Sistema eletroquímico para degradação foto-assistida do corante Verde Brilhante

As degradações eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula cilíndrica de polipropileno com janela de quartzo, capacidade volumétrica de 500 mL, diâmetro interno de 10 cm e altura interna de 7 cm construída pelo grupo LABEMAC. O eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foram posicionados paralelamente a janela de quartzo. Utilizou-se como contra eletrodo uma espiral de platina e como eletrodo de trabalho os seguintes compósitos: binário TiO_2/FC , ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ e binários de $\text{DDB}/\text{FC1000}$ e $\text{DDB}/\text{FC2000}$, além dos substratos puros (FC1000 e FC2000). Todos os eletrodos de trabalho utilizados nessa etapa foram com área geométrica de $6,25 \text{ cm}^2$, sendo $4,4 \text{ cm}^2$ de área exposta. Os eletrodos $\text{DDB}/\text{FC1000}$, $\text{DDB}/\text{FC2000}$ e $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ tiveram tempo de crescimento de DDB de 18h. A Figura 3.3 mostra a vista frontal da célula fotoeletroquímica utilizada nos experimentos e a disposição dos eletrodos dentro da célula.

Figura 3.3 – Célula fotoeletroquímica



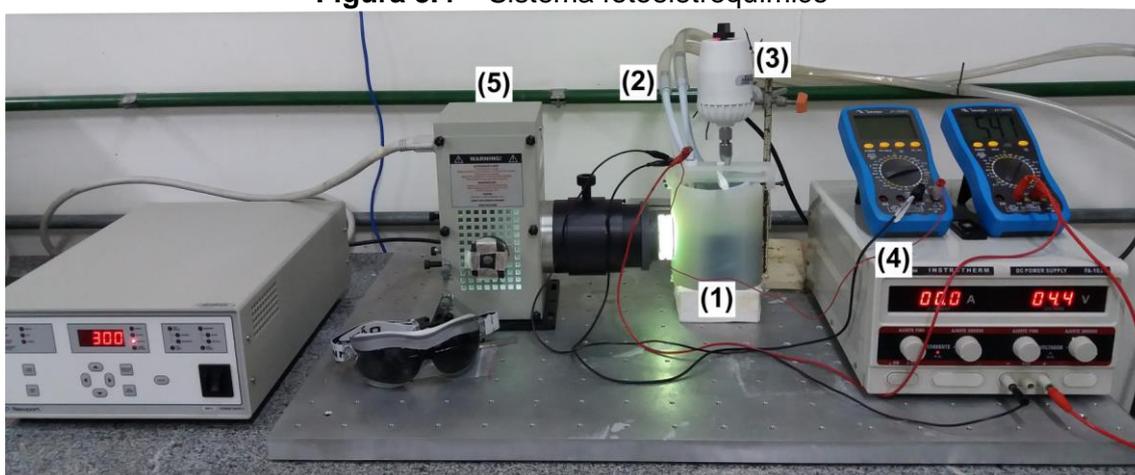
Vista frontal da célula fotoeletroquímica utilizada nos experimentos e disposição do eletrodo de trabalho e contra eletrodo dentro da célula.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 3.4 apresenta o sistema fotoeletroquímico utilizado nos experimentos. Dentro da célula (1), a solução de degradação foi mantida sob temperatura constante de 25 °C, por uma serpentina (2) conectada a um banho ultratermostatzado (não mostrado na figura). Um sistema de agitação mecânica (3) foi utilizado para garantir a homogeneidade da solução durante as eletrólises. Utilizou-se uma fonte de tensão – DC *power supply* FA-1030 *Instrutherm* (4) para aplicação e controle da corrente elétrica. As densidades de correntes empregadas foram 10, 25, 50 e 100 mA.cm⁻². Para as degradações eletroquímicas foto-assistidas os eletrodos foram frontalmente iluminados com uma lâmpada de mercúrio, marca Newport, com potência de 300 W (5).

As eletrólises foram realizadas utilizando 450 mL de uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ K₂SO₄ + 100 ppm do corante VB. O tempo total de cada eletrólise foi de 300 min, com retiradas de alíquotas durante a eletrólise. A retirada de cada alíquota aconteceu a cada 15 min nos primeiros 90 min, a cada 30 min até 180 min e a cada 60 min após este período. É importante que as alíquotas no início da eletrólise sejam retiradas em um intervalo de tempo menor, porque as reações de degradação do corante, como queda da concentração, são mais acentuadas no início do tratamento. Vale salientar que para todas as etapas deste trabalho os experimentos foram feitos no mínimo em duplicata.

Figura 3.4 – Sistema fotoeletroquímico



Sistema fotoeletroquímico: (1) Célula fotoeletroquímica, (2) Serpentina imersa na solução de degradação, (3) agitador mecânico, (4) fonte para aplicação da corrente elétrica, (5) lâmpada de mercúrio para os experimentos foto-assistidos.
Fonte: Produção do autor.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo

As análises morfológicas das fibras (FC1000 e FC2000), compósitos binários DDB/FC (DDB/FC1000 e DDB/FC2000), compósitos binário TiO_2/FC e ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field emission gun scattering electron microscopy* – FEG-SEM) em um sistema microscópio TESCAN MIRA 3, disponível no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE.

3.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para avaliar as características estruturais das fibras (FC1000 e FC2000) e do diamante sobre os substratos de FC1000 e FC2000, bem como a presença de TiO_2 nos substratos de FC1000 e DDB/FC1000 foi utilizada a espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros foram obtidos através de um equipamento Horiba *Scientific* LabRAM HR *Evolution*, com laser no comprimento de onda de 514,5 nm e varredura de 50 a 2000 cm^{-1} , disponível no LABAS/INPE.

3.5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray photoelectron spectroscopy* – XPS) foi utilizada para analisar a superfície das FC1000 oxidadas e os compósitos binário TiO_2/FC e ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$. As análises foram realizadas em um equipamento Kratos Axis Ultra XPS, utilizando uma radiação de raios-X monocromática *Al-Kalpha* (1486,5 eV) em 15 kV e 150 W, disponível no LABAS/INPE. Os espectros de XPS foram realizados no espectro geral (*survey*) com *pass energy* de 160 eV e os espectros em alta resolução nas regiões O1s, C1s e Ti2p com *pass energy* de 20 eV. Os dados foram processados no CasaXPS, versão 2.3.16.

3.5.4 Caracterizações Eletroquímicas

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria linear (VL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica de VL foi utilizada para o estudo das respostas fotoeletroquímicas dos compósitos binário TiO₂/CF e ternário TiO₂/BDD/CF enquanto que a técnica de EIE foi utilizada para investigar os processos cinéticos e difusionais das amostras. Para a análise das respostas fotoeletroquímicas dos compósitos binário TiO₂/CF e ternário TiO₂/BDD/CF, as amostras foram frontalmente iluminadas com uma lâmpada de mercúrio, marca Newport, com potência de 300 W em um intervalo de potencial de 0,2 V a 1,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) usando 0,1 mol.L⁻¹ KCl e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. As varreduras EIE foram aplicadas com perturbações senoidais de amplitude ± 0,010 V, em potencial de circuito aberto (OCP), na faixa de frequência de 10⁻³ Hz a 10⁵ Hz em 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄.

3.5.5 Espectroscopia UV-vis

Para a determinação dos espectros de absorção do corante VB durante as eletrólises foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-vis em um espectrofotômetro Hitachi U-3501, disponível no LABAS/INPE. As medidas foram realizadas no intervalo de 290 nm a 500 nm utilizando cubetas de poliestireno (PS) transparente de caminho óptico de 1 cm. Para as análises quantitativas, uma curva de calibração foi obtida preparando soluções padrão de diferentes concentrações do corante VB, em um intervalo de 10 a 120 ppm, utilizando o máximo de absorção do corante VB em 426 nm. Através da curva de calibração foi possível obter curvas de concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise.

3.5.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) foi usada para verificar a formação de produtos intermediários durante as eletrólises. O sistema usado foi um HPLC

PerkinElmer Flexar com detector UV-vis, disponível no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST) do INPE. Para as análises utilizou-se como fase estacionária uma coluna de fase reversa C18 Ascentis (2.7 μm , 150 \times 4.6 mm), mantida em temperatura ambiente e como eluente isocrático uma mistura de metanol/ acetato de amônio 0,01 mol.L⁻¹/ acetonitrila (50:35:15, v/v) bombeada a uma taxa de fluxo de 1,0 mL min⁻¹. O volume de injeção foi estabelecido em 20 μl e a detecção UV-vis no comprimento de onda de 206 nm.

4 COMPÓSITO BINÁRIO DDB/FC

Neste capítulo são apresentados os resultados morfológicos e estruturais de dois compósitos binários diferentes de filmes de DDB crescidos sobre FC obtidas a partir da PAN oxidada e tratada termicamente em 1000 °C e 2000 °C denominados DDB/FC1000 e DDB/FC2000, bem como a aplicação de ambos como eletrodos para a degradação eletroquímica do corante Verde Brillante. O objetivo desse estudo foi avaliar a participação dos substratos no crescimento dos filmes de DDB assim como seu desempenho na degradação eletroquímica do corante, considerando que este compósito pode acrescentar alta eficiência como eletrodos no processo de degradação de orgânicos em geral. Esse estudo foi importante para escolher o substrato mais adequado (FC1000 ou FC2000) para posterior produção do compósito ternário TiO₂/DDB/FC.

4.1 Caracterização morfológica e estrutural

Na Figura 4.1 são apresentadas as imagens de FEG-SEM dos substratos FC1000 e FC2000 bem como dos filmes de DDB/FC1000 e DDB/FC2000. As duas fibras (Figura 4.1 (a) e (c)) exibem características típicas de FC obtidas a partir do precursor PAN, com ranhuras paralelas ao eixo das fibras (NAITO, 2018). Os *insets* da Figura 4.1 ((a) e (c)), mostram as fibras com menor ampliação evidenciando a distribuição aleatória das mesmas. Além disso, o diâmetro médio da FC1000 é em torno de 12 µm e da FC2000 em torno de 10 µm. Esta diferença pode ser atribuída a dois processos: (1) a denitrogenação, que pode inchar a fibra devido à alta pressão criada durante a evolução do gás nitrogênio, levando ao aumento do diâmetro; (2) a grafitização, que leva ao encolhimento das fibras e aumenta a densificação das mesmas, conforme discutido por Gao et. al. (2011). Segundo esses autores, o diâmetro médio da fibra aumenta com o aumento da temperatura de TT até 1900 °C e diminui significativamente acima dessa temperatura.

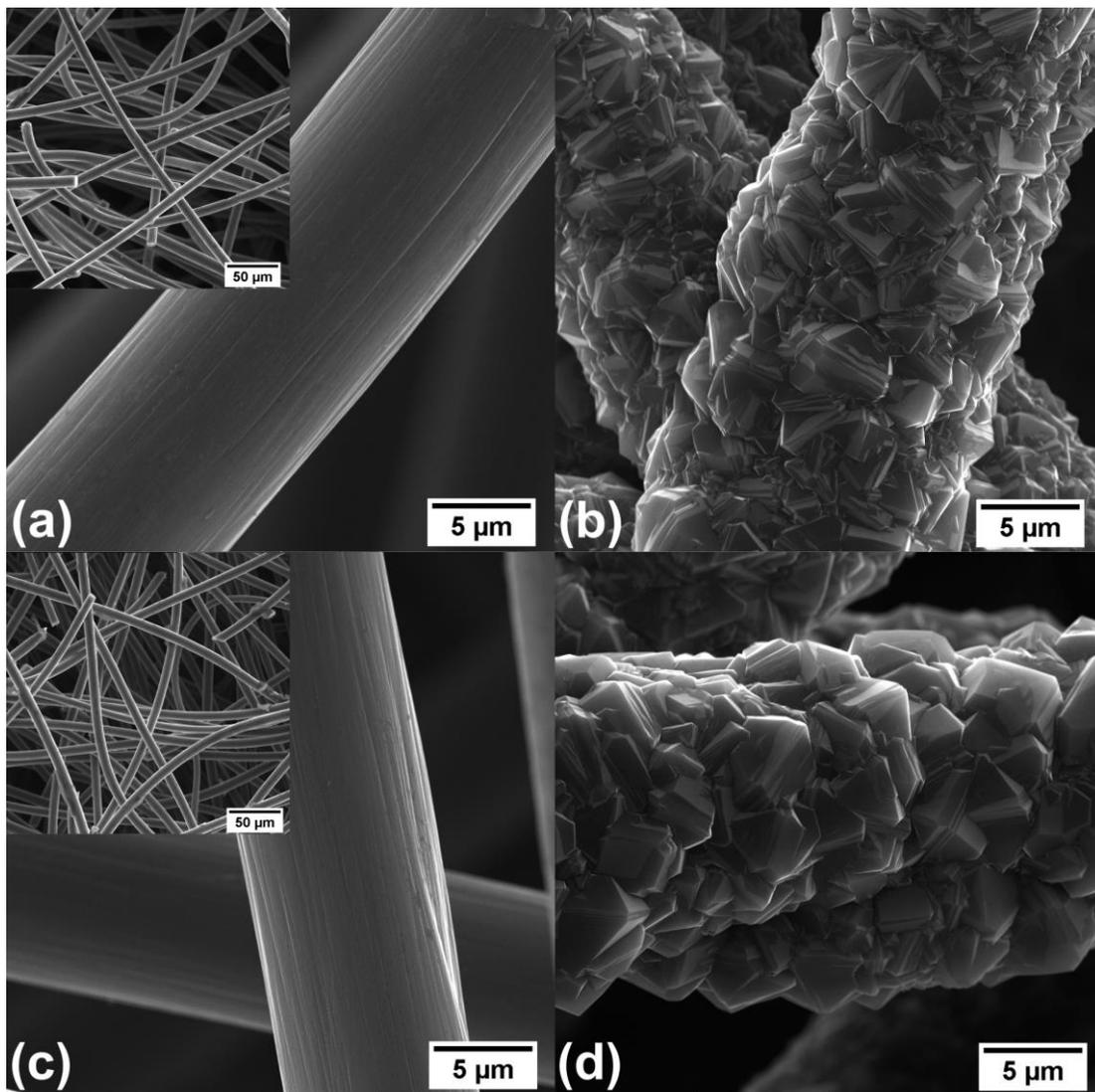
Os compósitos de DDB/FC, Figura 4.1 (b) e (d), demonstram que tanto a FC1000 quanto a FC2000 foram completamente recobertas pelo filme policristalino de diamante. Os grãos dos filmes são facetados com faces

simétricas e lisas mostrando morfologia uniforme característica de filmes microcristalinos (ALMEIDA et al., 2007; SHEN; CHEN; SUN, 2018). As imagens também mostram que o tamanho dos grãos do eletrodo DDB/FC2000 é maior do que para o eletrodo DDB/FC1000. Esta diferença pode ser explicada considerando contribuições importantes, como o alto teor de oxigênio encontrado no substrato FC1000, como mostrado em um trabalho desenvolvido pelo grupo LABEMAC (ALMEIDA et al., 2018). Os autores mostraram por medidas de XPS que a FC1000 possui uma porcentagem atômica de aproximadamente 13% de oxigênio em sua composição superficial contra apenas 4% na FC2000. A presença de oxigênio gasoso para o crescimento de filmes de diamante já foi bem estudada (HARRIS; WEINER, 1989; WEIMER et al., 1991; CERIO; WEIMER; JOHNSON, 1992) e mostrou que mesmo uma pequena quantidade de oxigênio, em torno de 0,5%, no ambiente de crescimento contribui para a formação de OH e CO, que competem com o crescimento do filme. Essas contribuições diminuem a taxa de crescimento do filme, levando a um tamanho de grão menor, pois a formação de OH é mais eficiente para o ataque das ligações sp^2 e sp^3 do que o próprio hidrogênio atômico e a formação de CO remove parte do carbono disponível para o crescimento do diamante (ALMEIDA et al., 2008; MEDEIROS et al., 2012). Desta forma como a FC2000 é mais organizada, com um teor de oxigênio na sua superfície muito menor que na FC1000, o crescimento de diamante não foi inibido pelas formações de OH ou CO e, conseqüentemente, o aumento da taxa de crescimento promoveu o aumento do tamanho do grão para o eletrodo DDB/FC2000, em comparação com o DDB/FC1000.

Além disso, a nucleação de diamante por hidrogenação na estrutura também pode ter influenciado essa diferença no tamanho de grão. A adsorção de hidrogênio nas bordas dos planos grafíticos provoca uma leve curvatura, o que gera uma situação energeticamente favorável para a formação da interface grafite/diamante, já que os átomos de carbono do plano basal da grafite têm uma disposição geométrica semelhante aos do plano (111) do diamante. Desta forma, considerando que a FC2000 possui uma estrutura muito semelhante à da grafite, é esperado um mecanismo semelhante para formação de diamante

neste substrato. Assim, este mecanismo também pode explicar o maior tamanho de grão observado na amostra DDB/FC2000 (Figura 4.1 (d)), uma vez que a organização grafítica pode ser favorável ao crescimento de diamante (ALMEIDA et al., 2007).

Figura 4.1 – Imagens de FEG-SEM das FC e compostos binários DDB/FC.



Imagens de FEG-SEM de (a) FC1000, (b) DDB/FC1000, (c) FC2000, (d) DDB/FC2000, com aumento de 10kx. Os *Insets* nas imagens (a) e (c) referem-se as FC1000 e FC2000 com aumento de 1kx.

Fonte: Produção do autor.

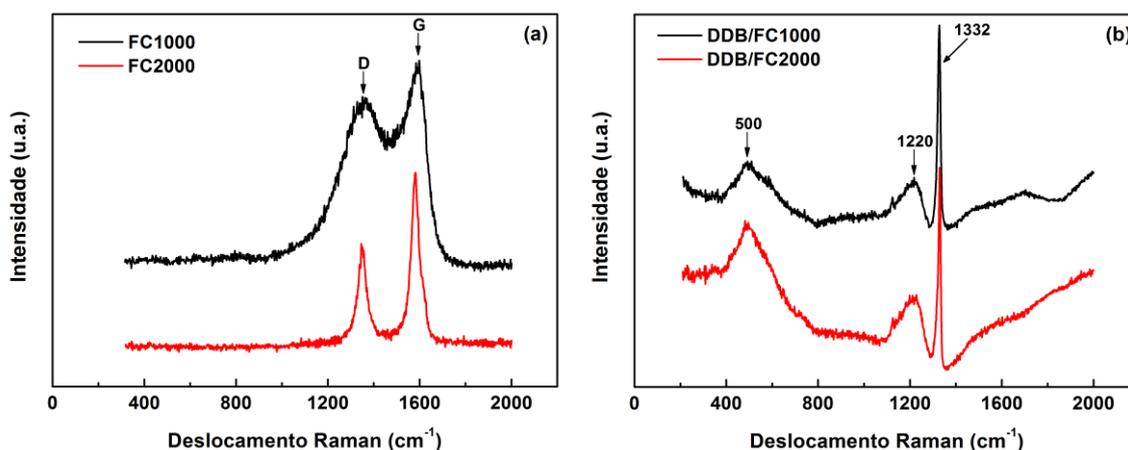
Os espectros Raman das FC e dos compósitos binários DDB/FC são exibidos na Figura 4.2. Os espectros das FC1000 e FC2000 (Figura 4.2 (a)) exibem bandas características de materiais carbonosos, ou seja, bandas D e G (CLARAMUNT et al., 2015). A banda D, em torno de 1360 cm^{-1} , está associada à desordem na estrutura cristalina, enquanto a banda G, em torno de 1580 cm^{-1} , está relacionada com a estrutura gráfitica ordenada (MA; YUAN; LIU, 2014). Além disso, é possível verificar que no espectro Raman da FC1000, em torno de 1500 cm^{-1} , existe uma alta intensidade de sinal entre as bandas D e G que pode ser atribuída à outra banda designada banda D3 ou D". Esta banda se origina de vibrações associadas a carbono amorfo, como moléculas orgânicas, falhas de empilhamento e carbono não-grafítico com alta densidade de grupos funcionais e/ou defeitos (SADEZKY et al., 2005; CHERNYAK et al., 2017; YI et al., 2017).

A largura da banda D e razão entre as intensidades relativas das bandas D e G (I_D/I_G) fornecem informações quanto à estrutura do material, indicando o índice de grafitação, bem como o grau de desordem no material carbonoso. Isto acontece porque o processo de espalhamento Raman da banda G é a assinatura principal de carbono com hibridização sp^2 altamente organizado (*highly ordered pyrolytic graphite* – HOPG) e não é afetado pelos defeitos. Por outro lado, a banda D está associada a presença de defeitos e é mais comum em fibras de baixo TT (AKBAR; GÜNGÖR, 2014; COUZI et al., 2016). Por isso a FC1000 exibe uma banda D larga, pois a baixa temperatura de TT de 1000 °C não é suficiente para organizar sua estrutura. Já no espectro da FC2000, que é submetida à temperatura de TT de 2000 °C , passando pelo processo de grafitação, há uma diminuição na largura da banda D, indicando assim um aumento no índice de grafitação (CUESTA et al., 1998; KIM et al., 2004; ZUSSMAN et al., 2005; AKBAR; GÜNGÖR, 2014).

A **Tabela 4.1** mostra os valores da razão I_D/I_G e da razão das larguras a meia altura das bandas D e G (ω_D/ω_G) dos substratos de FC1000 e FC2000 obtidos a partir dos ajustes dos espectros Raman. Como é possível notar, com o aumento da temperatura de TT houve um decréscimo na razão I_D/I_G e na

ω_D/ω_G . A diminuição das larguras das bandas D e G indicam um aumento do índice de grafitação. Da mesma forma que uma menor razão I_D/I_G indica menor desordem no material de carbono. Logo, a FC2000 possui um grau de ordenamento e um índice de grafitação maiores que a FC1000.

Figura 4.2 – Espectros Raman das FC e dos compósitos binários DDB/FC.



Espectros Raman de (a) FC1000 e FC2000 e (b) DDB/FC1000 e DDB/FC2000.
Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.1 – Parâmetros das FCs obtidos pela análise de espectroscopia Raman.

Amostra	I_D/I_G	ω_D/ω_G
FC1000	0,94	1,64
FC2000	0,54	1,18

Os espectros Raman dos compósitos binários DDB/FC, Figura 4.2 (b), evidenciam um pico bem definido em torno de 1332 cm^{-1} , que corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do diamante. Também é possível observar duas bandas centradas em torno de 500 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} , que são características da inserção de boro na rede cristalina do diamante. A primeira pode ser atribuída à vibração de pares de boro na rede do diamante e a segunda à desordem induzida pela incorporação de boro na rede. Segundo Niu et al. (2009) as bandas em 500 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} são ambas sobrepostas incluindo não apenas vibrações C, mas também vibrações B-B e vibrações B-C, respectivamente (AGER et al., 1995; MAY et al., 2008; ASHCHEULOV et al., 2013; BENNET et al., 2013).

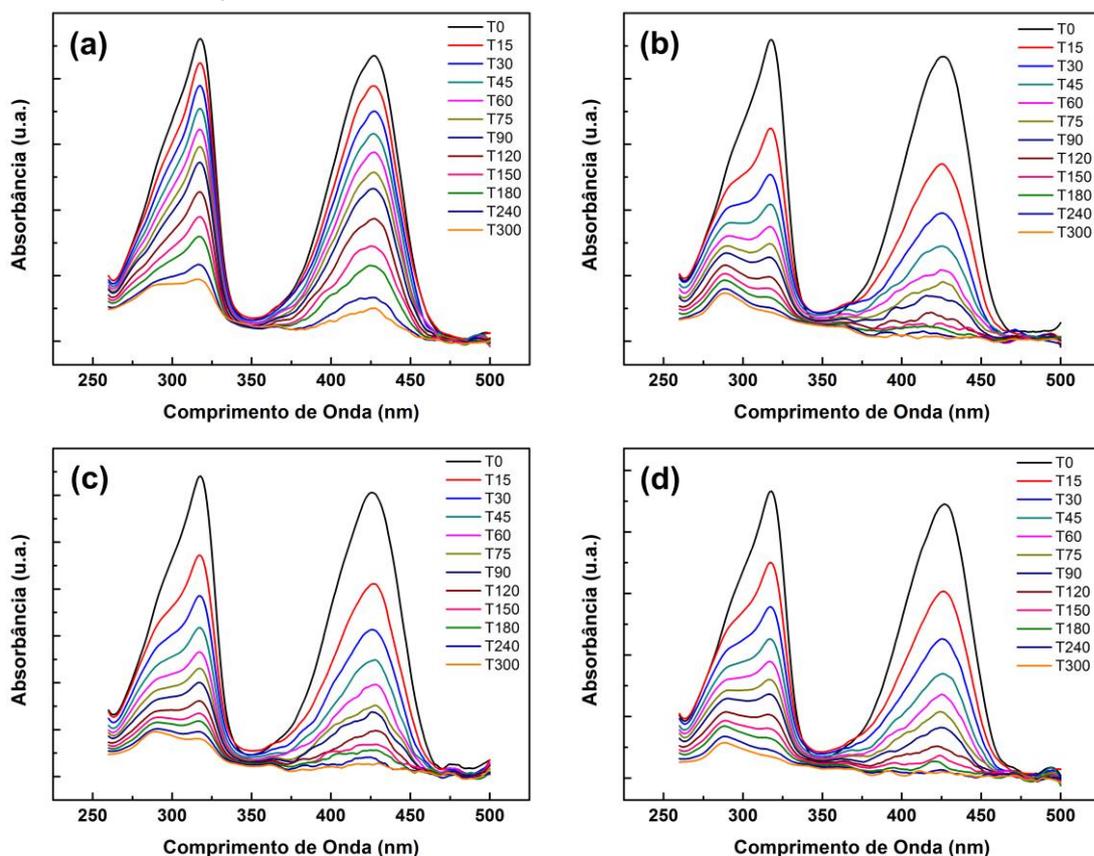
É importante mencionar que o compósito DDB/FC1000 está menos dopado. Isto está associado a estrutura da FC1000, pois como a mesma possui uma estrutura menos organizada, com mais defeitos e maior presença de heteroátomos, ela pode proporcionar o crescimento de um filme com maior densidade de carbono sp^2 nos contornos de grão. Assim, a incorporação de boro pode seguir um caminho alternativo para as ligações do tipo sp^2 . Este caminho estaria associado à incorporação de boro preferencialmente nos interstícios, ao invés da incorporação real na estrutura cristalina do filme. Neste caso, a maior parte do boro estaria presente em sítios que não contribuem para a continuidade dos estados eletrônicos, incluindo os intersticiais, ou impurezas de carbono não-diamante presentes nos contornos de grão do filme. Além disso, a probabilidade de incorporação de boro em filmes de diamante é reduzida por um fator de 100 quando há presença de 0,1% de oxigênio no ambiente de crescimento (MIGLIORINI, 2015). Os resultados mostraram que as características estruturais dos substratos influenciaram nos depósitos dos filmes de DDB, mas que foi possível obter filmes de diamante com qualidade nos dois tipos de fibras.

4.2 Aplicação dos binários DDB/FC na degradação eletroquímica do corante VB

As degradações eletroquímicas do corante VB foram feitas com as duas fibras (FC1000 e FC2000) e os dois compósitos binários (DDB/FC1000 e DDB/FC2000) em diferentes densidades de corrente, a fim de avaliar o desempenho de cada eletrodo bem como a densidade de corrente aplicada. O estudo da densidade de corrente é um fator importante porque afeta diretamente a eficiência do processo de degradação eletroquímica do poluente orgânico. Todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais: solução de degradação de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ + 100 ppm do corante VB, temperatura da solução ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e agitação mecânica constante, eletrodos com área exposta de $4,4 \text{ cm}^2$, alterando apenas a densidade de corrente aplicada no sistema. O tempo total de cada eletrólise foi de 300 min, sendo a retirada das alíquotas a cada 15 min nos primeiros 90 min, a cada 30 min até 180 min e a cada 60 min até o final.

Inicialmente, foram realizados experimentos nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm^{-2} com os eletrodos FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000. Na Figura 4.3 são apresentados os espectros de absorção UV-vis do corante VB em função do tempo de eletrólise para os experimentos na densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} . Estes resultados são apresentados em termos da diminuição da concentração do corante pelo monitoramento da intensidade das duas bandas de absorção características do VB no espectro UV-vis: (i) banda de absorção em torno de 426 nm referente a tonalidade esverdeada associada ao grupo azo e (ii) a banda em torno de 319 nm atribuída as transições dos anéis aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 4.3 – Espectros de absorção UV-vis das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise em $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Espectros de absorção UV-vis das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise para os eletrodos: (a) FC1000, (b) DDB/FC1000, (c) FC2000, (d) DDB/FC2000 na densidade de corrente de $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Fonte: Produção do autor.

Através da Figura 4.3, é possível notar que para todos os eletrodos houve redução nas intensidades das duas bandas de absorção (319 nm e 426 nm), indicando descoloração do corante em função do tempo de eletrólise para todos os eletrodos utilizados. Entre os eletrodos FC1000 e FC2000 (Figura 4.3 (a) e (c)), a FC2000 exibiu maior atividade de eletro-oxidação, apresentando uma queda da concentração do corante VB mais acentuada que a FC1000. Como estes eletrodos são classificados como eletrodos ativos, ou seja, os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados são fortemente adsorvidos na superfície do ânodo e, portanto, participam da oxidação, essa diferença na atividade de eletro-oxidação do corante pode estar relacionada a duas importantes contribuições: a diferença na química de superfície das duas fibras bem como na organização estrutural das mesmas.

Como mostrado em um trabalho desenvolvido pelo grupo LABEMAC (ALMEIDA et al., 2018), através de medidas de XPS, a FC1000 apresenta em sua superfície uma porcentagem atômica de aproximadamente 4% de nitrogênio, enquanto na FC2000 não é encontrado nitrogênio. Os autores mostraram também que a FC1000 tem em sua superfície uma porcentagem de 25% do grupo funcional C–OH contra 16% do mesmo grupo na FC2000. Segundo Yi et al. (2008), os grupos funcionais –OH e –C≡N favorecem a adsorção de moléculas de corante polar na superfície da fibra, o que justificaria a menor eficiência da FC1000, uma vez que pode ocorrer uma competição entre a adsorção das moléculas do VB e a adsorção dos radicais •OH nos sítios ativos da superfície da FC1000 e conseqüentemente diminuir a eletro-oxidação do corante. Por outro lado, a FC2000 apresenta um melhor ordenamento estrutural, elevada inércia química, que minimiza a adsorção do corante VB. Além disso, essa fibra apresenta uma maior condutividade que facilita a transferência de elétrons na superfície do eletrodo resultando em uma maior descoloração do corante.

Os eletrodos DDB/FC (Figura 4.3 (b) e (d)) apresentaram comportamento similar na queda da concentração do corante, evidenciando a eficiência dos eletrodos de DDB em processos eletrocatalíticos envolvendo compostos orgânicos. Comparando-se a queda da concentração do corante dos eletrodos de FC1000 e DDB/FC1000 é possível notar que o eletrodo com DDB apresentou uma queda da concentração do corante mais acentuada que para o eletrodo de FC1000. Em contrapartida, para o substrato FC2000 não houve melhora significativa na queda da concentração do corante com o depósito de DDB. Este comportamento pode estar associado a maior condutividade do eletrodo FC2000 em relação ao eletrodo FC1000 bem como a rugosidade da superfície de cada eletrodo. A Tabela 4.2 mostra os valores de rugosidade média para os substratos FC1000 e FC2000 e os filmes de DDB/FC1000 e DDB/FC2000. Essas medidas foram realizadas pelo grupo LABEMAC. Como pode ser observado, a FC2000 tem uma rugosidade média quatro vezes maior do que a FC1000 e rugosidade similar aos filmes de diamante (DDB/FC1000 e DDB/FC2000). Deste modo, o decaimento semelhante na concentração do

corante para o binário DDB/FC2000 e a FC2000 pode ser atribuído a maior condutividade e rugosidade dos mesmos, uma vez que uma rugosidade mais elevada pode propiciar uma maior interação entre eletrodo/eletrólito, com aumento da área superficial, favorecendo a eletro-oxidação do corante.

Tabela 4.2 – Rugosidade média (Ra) das FC e dos compósitos diamante/FC.

Amostra	Ra (nm)
FC1000	376 ± 14
FC2000	1645 ± 29
BDD/FC1000	1210 ± 27
BDD/FC2000	1246 ± 26

Fonte: Produção de Silva (2018).

Os resultados da queda da concentração do corante ficam mais nítidos pelas imagens das alíquotas de cada eletrólise, apresentada na Figura 4.4. É possível confirmar visualmente que os dois eletrodos de DDB/FC (Figura 4.4 (b) e (d)) descoloriram praticamente toda a solução do corante no final da eletrólise, evidenciando a eficiência do DDB em processos eletrocatalíticos envolvendo compostos orgânicos.

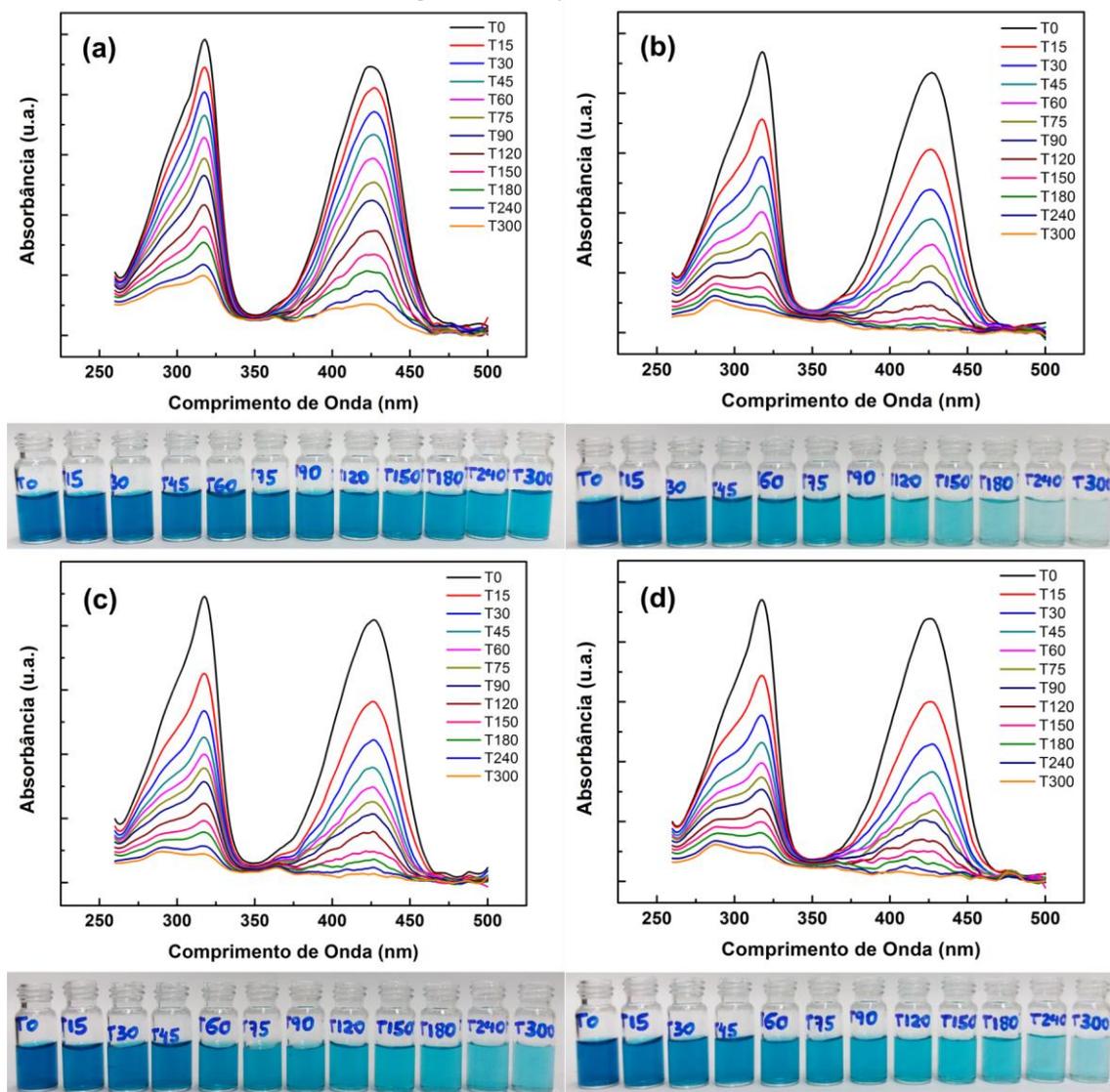
Figura 4.4 – Imagens das alíquotas das soluções do corante VB em 25 mA.cm⁻².



Imagens das alíquotas das soluções do corante VB para os eletrodos: (a) FC1000, (b) DDB/FC1000, (c) FC2000, (d) DDB/FC2000 na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻².
Fonte: Produção do autor.

Os espectros de absorção UV-vis e as imagens das alíquotas das eletrólises com os eletrodos de FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000 na densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} são apresentados na Figura 4.5. É possível observar que a descoloração para todos os eletrodos foi similar a condição de 25 mA.cm^{-2} , embora a densidade de corrente aplicada tenha sido o dobro da usada anteriormente. Segundo Martinez-Huitile et al. (2012), o aumento na densidade de corrente pode favorecer a eletrogeração de mais radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do eletrodo, porém durante o processo eletroquímico uma maior quantidade relativa de radicais $\bullet\text{OH}$ passa a ser utilizada em reações secundárias como evolução de oxigênio, diminuindo a atividade de eletro-oxidação do corante. Sendo assim, pode ser por isso que quando foi utilizada a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} não houve aumento na eficiência de descoloração do corante.

Figura 4.5 – Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise em $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

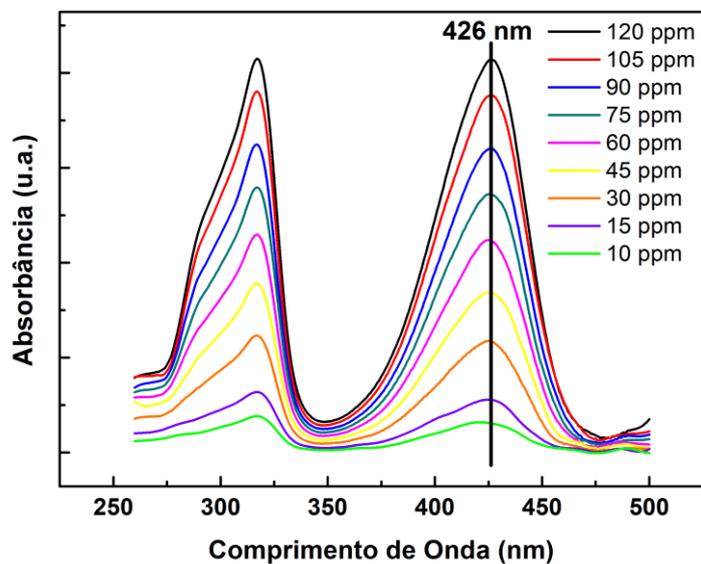


Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise dos eletrodos (a) FC1000, (b) DDB/FC1000, (c) FC2000, (d) DDB/FC2000 na densidade de corrente de $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Fonte: Produção do autor.

Para quantificar os resultados dos experimentos foi construída uma curva de calibração baseada na relação entre absorvância e concentração do corante (BARZAN; HAJIESMAEILBAIGI, 2018). Para isso, uma solução padrão do corante VB com concentração inicial de 120 ppm foi preparada e diluída até 10 ppm. Os espectros de absorção UV-vis para cada solução são mostrados na Figura 4.6.

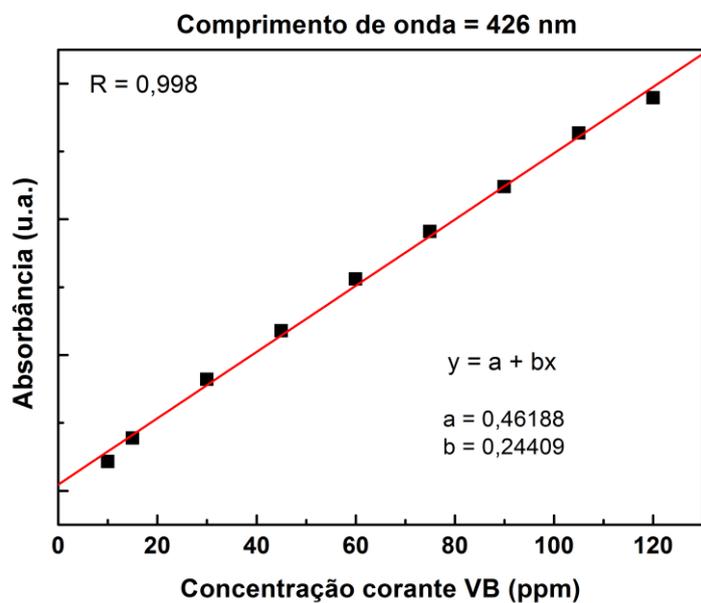
Figura 4.6 – Espectros de absorção UV-vis das soluções do corante VB em diferentes concentrações.



Fonte: Produção do autor.

A partir dos valores de absorbância em 426 nm dos espectros mostrados na Figura 4.6, foi possível traçar o gráfico entre absorbância e concentração do corante, conforme apresentado na Figura 4.7.

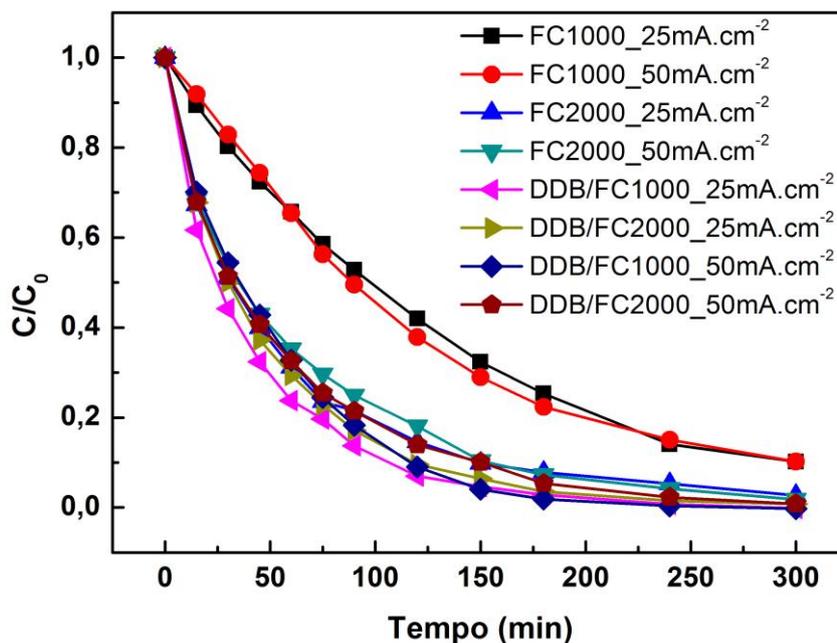
Figura 4.7 – Relação entre a absorbância e diferentes concentrações do corante VB.



Fonte: Produção do autor.

Com base no ajuste linear exibido na Figura 4.7 foi possível verificar a linearidade entre a absorbância e a concentração do corante VB, cujo coeficiente de correlação (R) foi 0,998, para os coeficientes a e b apresentados no gráfico. Através dessa curva de calibração foi possível traçar as curvas de decaimento da concentração do corante VB (C/C_0) em função do tempo de eletrólise para todos os experimentos apresentados neste trabalho. Na Figura 4.8 são exibidas as curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para cada eletrodo (FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000) nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻². Foram utilizados os valores de absorbância em 426 nm dos espectros de absorção UV-vis apresentados nas Figura 4.3 e Figura 4.5 e os coeficientes linear e angular da curva de calibração (Figura 4.7).

Figura 4.8 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻².



Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻² para os eletrodos: FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

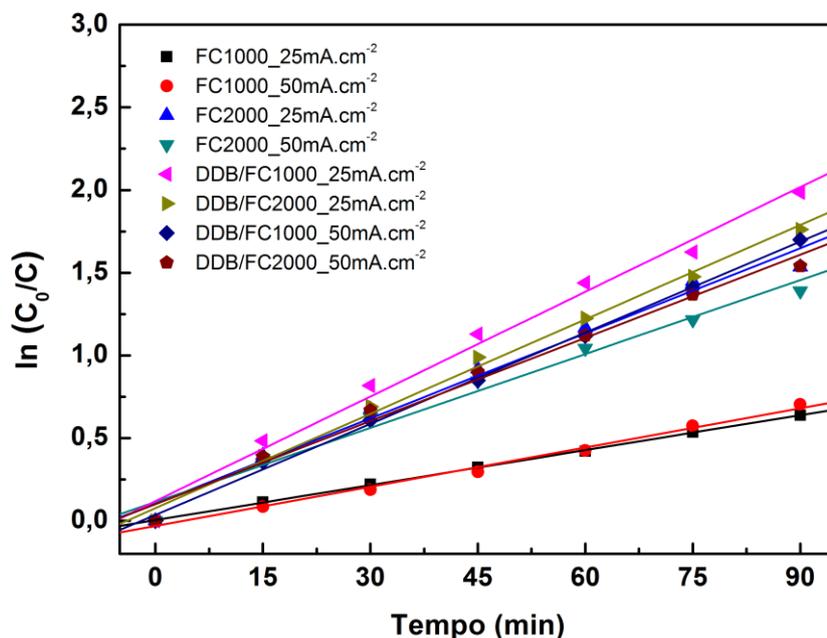
Através dos resultados da Figura 4.8 observa-se que todos os eletrodos apresentaram queda da concentração do corante durante as eletrólises, sendo menos acentuada para o eletrodo FC1000. Verifica-se também que o eletrodo DDB/FC1000 eletrolisado em 25 mA.cm⁻² apresentou melhor desempenho no início da eletrólise, e que, com exceção da FC1000, todos os eletrodos nas duas densidades de corrente, praticamente removeram toda a cor do corante no final das eletrólises. Nota-se ainda pelos gráficos, que o decaimento da concentração do corante em função do tempo de eletrólise possui um comportamento exponencial para todos os eletrodos e densidades de corrente analisados, sendo mais pronunciado até 90 min de eletrólise. Este decaimento exponencial é um indicativo de uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde a taxa de velocidade da reação é proporcional à concentração do reagente no tempo t. A cinética de primeira ordem pode ser expressa como (MIGLIORINI et al., 2016a):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{ap} t \quad (4.1)$$

Onde k_{ap} é a constante de velocidade de reação aparente, C_0 é a concentração inicial e C é a concentração no tempo t do corante VB.

A Figura 4.9 apresenta os gráficos de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise. A partir deste gráfico e da Equação (4.1), nota-se que o coeficiente angular da reta é a constante de velocidade de reação aparente (k_{ap}), comprovando que as reações envolvidas na degradação eletroquímica do corante VB seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Figura 4.9 – Gráficos de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻².



Gráficos de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para as densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻² utilizando os eletrodos: FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

A Tabela 4.3 mostra os valores da constante de velocidade de reação aparente (k_{ap}) para a degradação eletroquímica do corante VB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻² para cada eletrodo utilizado, permitindo comparar quantitativamente a cinética de todos os eletrodos.

Tabela 4.3 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica do corante VB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻².

Amostra	25 mA.cm ⁻²	50 mA.cm ⁻²
	k_{ap} (x10 ⁻³ min ⁻¹)	k_{ap} (x10 ⁻³ min ⁻¹)
FC1000	7,0	7,9
FC2000	17,2	14,9
DDB/FC1000	21,1	18,4
DDB/FC2000	19,0	16,8

Valores da k_{ap} para a degradação eletroquímica do corante VB nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻² para os eletrodos: FC1000, FC2000, DDB/FC1000 e DDB/FC2000.

Fonte: Produção do autor.

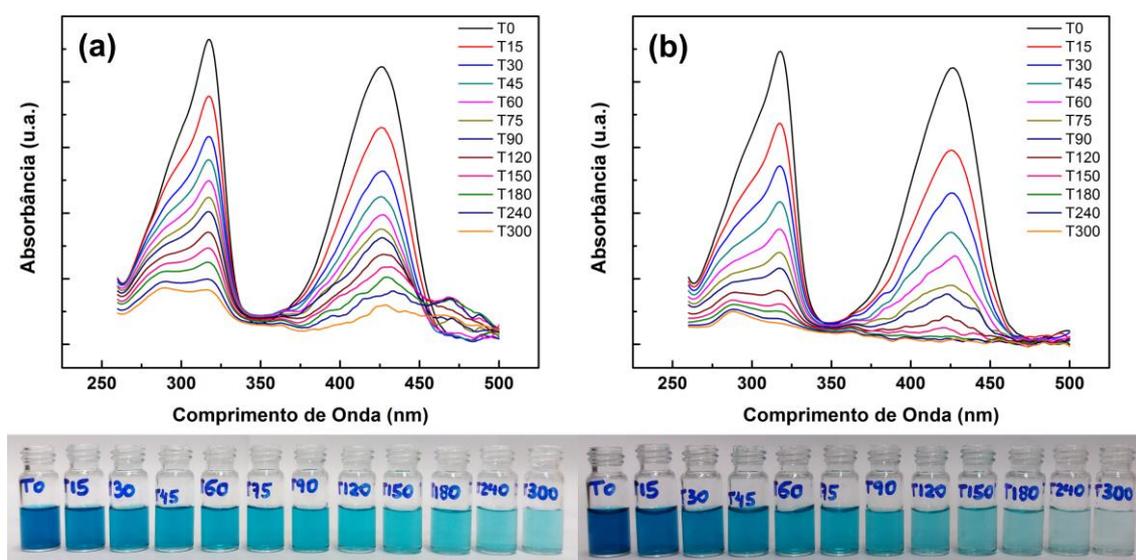
Os resultados exibidos na Figura 4.9 e Tabela 4.3 confirmaram que a densidade de corrente de 25 mA.cm⁻² foi mais eficiente que a de 50 mA.cm⁻², pois apresentou constantes cinéticas maiores para todos os eletrodos utilizados, com exceção da FC1000. É importante ressaltar que embora o aumento na densidade de corrente favoreça a eletrogeração de radicais •OH na superfície do eletrodo, com o aumento da mesma uma quantidade maior desses radicais é desperdiçada em reações não oxidantes do corante, como a evolução de oxigênio, o que diminui a atividade de eletro-oxidação do corante (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012). Assim a menor eficiência de descoloração na densidade de corrente de 50 mA.cm⁻², para todos os eletrodos utilizados, é devido a competitividade entre a reação principal (oxidação do corante via radical •OH) e as reações secundárias (como evolução de oxigênio) que acontece com o aumento da densidade de corrente.

Comparando-se todos os eletrodos utilizados na densidade de corrente de 25 mA.cm⁻² fica nítido que o DDB contribuiu significativamente para o substrato de FC1000, aumentando a eficiência de descoloração com uma constante cinética 3 vezes maior que para a FC1000 sem o depósito de DDB. Já para o substrato FC2000 com o depósito de DDB não houve mudanças significativas em termos de descoloração do corante, pois o substrato FC2000 já apresentava uma boa descoloração do corante sem a presença do DDB.

Uma vez que o custo final para a obtenção da FC tratada a 2000 °C é maior comparada com a fibra tratada a 1000 °C, aliado ao alto desempenho do eletrodo DDB/FC1000 no tratamento das soluções contendo o corante VB, somente o substrato FC1000 foi escolhido para dar continuidade na otimização dos parâmetros experimentais deste trabalho. Desta forma, foram realizados experimentos nas densidades de corrente de 10 e 100 mA.cm⁻² utilizando o compósito DDB/FC1000 para uma avaliação mais precisa do efeito da densidade de corrente na degradação eletroquímica do corante VB.

A Figura 4.10 apresenta os espectros de absorção UV-vis e as imagens das alíquotas das eletrólises nas densidades de corrente de 10 e 100 mA.cm⁻² para o eletrodo DDB/FC1000. Nota-se que as bandas de absorção UV-vis do corante VB diminuem gradualmente ao longo do tempo de eletrólise, indicando descoloração do corante, assim como observado anteriormente para as outras densidades de corrente (25 e 50 mA.cm⁻²).

Figura 4.10 – Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 10 e 100 mA.cm⁻² para o eletrodo DDB/FC1000.



Espectros de absorção UV-vis e imagens das alíquotas das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente: (a) 10 mA.cm⁻², (b) 100 mA.cm⁻² para o eletrodo DDB/FC1000.

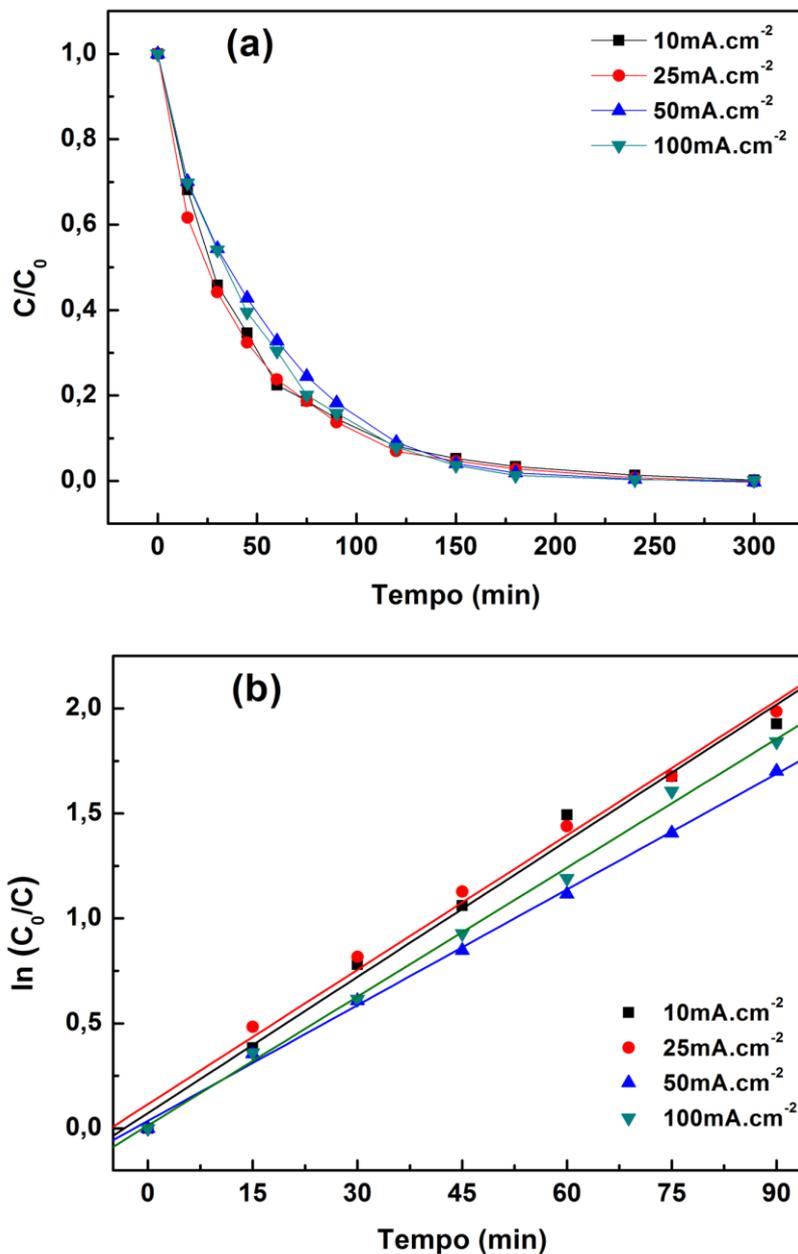
Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.11 (a) são exibidas as curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para o eletrodo DDB/FC1000 nas densidades de corrente de 10 e 100 mA.cm⁻². Para comparação, as curvas de decaimento nas densidades de corrente de 25 e 50 mA.cm⁻² também foram colocadas no gráfico. Na Figura 4.11 (b) são mostrados os gráficos de ln(C₀/C) em função do tempo de eletrólise para todas as densidades de corrente aplicadas. A Tabela 4.4 mostra as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) obtidas a partir dos gráficos da Figura 4.11 (b) e o consumo energético (CE) para cada densidade de corrente, calculado pela equação (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012):

$$CE = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{V_s} \quad (4.2)$$

Onde ΔE_c é a voltagem média da célula (V), I é a corrente durante a eletrólise (A), t é o tempo de eletrólise (h) e V_s é o volume da solução de eletrólise (m^3).

Figura 4.11 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB e gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente para o eletrodo DDB/FC1000.



(a) Curvas de decaimento da concentração do corante VB e (b) gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise nas densidades de corrente de 10, 25, 50 e 100 mA.cm⁻² para o DDB/FC1000.

Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.4 – Constantes de velocidade aparente e consumo energético para a degradação eletroquímica do corante VB em diferentes densidades de corrente utilizando o eletrodo DDB/FC1000.

I (mA.cm⁻²)	k_{ap} (x10⁻³ min⁻¹)	CE (kWh.m⁻³)
10	21,6	2,0
25	21,1	7,2
50	18,4	19,3
100	20,4	57,3

Valores da k_{ap} e CE para a degradação eletroquímica do corante VB nas densidades de corrente de 10, 25, 50 e 100 mA.cm⁻² utilizando o eletrodo DDB/FC1000.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado na Figura 4.11 (a), a concentração do corante diminuiu em função do tempo de eletrólise, independente da densidade de corrente utilizada, comprovando a eficiência do DDB em processos electrocatalíticos envolvendo compostos orgânicos. Além disso, nota-se pela Figura 4.11 (b) e pelos valores da k_{ap} (Tabela 4.4) que o aumento da densidade de corrente não melhorou o processo de remoção do corante. Na verdade, os processos utilizando as densidades de corrente mais baixas (10 e 25 mA.cm⁻²) apresentaram maior eficiência na remoção do corante VB com as constantes cinéticas mais altas. Isto pode ser explicado pelo fato de que em densidades de corrente mais altas, embora a geração de radicais •OH aumente, a competitividade entre a oxidação do poluente e as reações de evolução de oxigênio também aumentam, diminuindo a eficiência de remoção do corante (YI; CHEN; YUAN, 2008; HE et al., 2016; COTILLAS et al., 2018). Em relação ao consumo energético (Tabela 4.4) verifica-se que o mesmo aumenta com o aumento da densidade de corrente, sendo que o consumo energético em 100 mA.cm⁻² foi quase 30 vezes maior que o consumo em 10 mA.cm⁻². Vale ressaltar que embora as densidades de corrente de 10 e 25 mA.cm⁻² apresentem constantes de velocidade aparente semelhantes, o consumo energético em 25 mA.cm⁻² é três vezes maior que em 10 mA.cm⁻². Portanto, tendo em vista o consumo energético, a velocidade de reação aparente e a descoloração do corante, a densidade de corrente de 10 mA.cm⁻² torna-se mais viável para dar continuidade nos próximos estudos deste trabalho, pois apresentou menor consumo energético aliado a maior velocidade de reação.

5 COMPÓSITO BINÁRIO TiO₂/FC

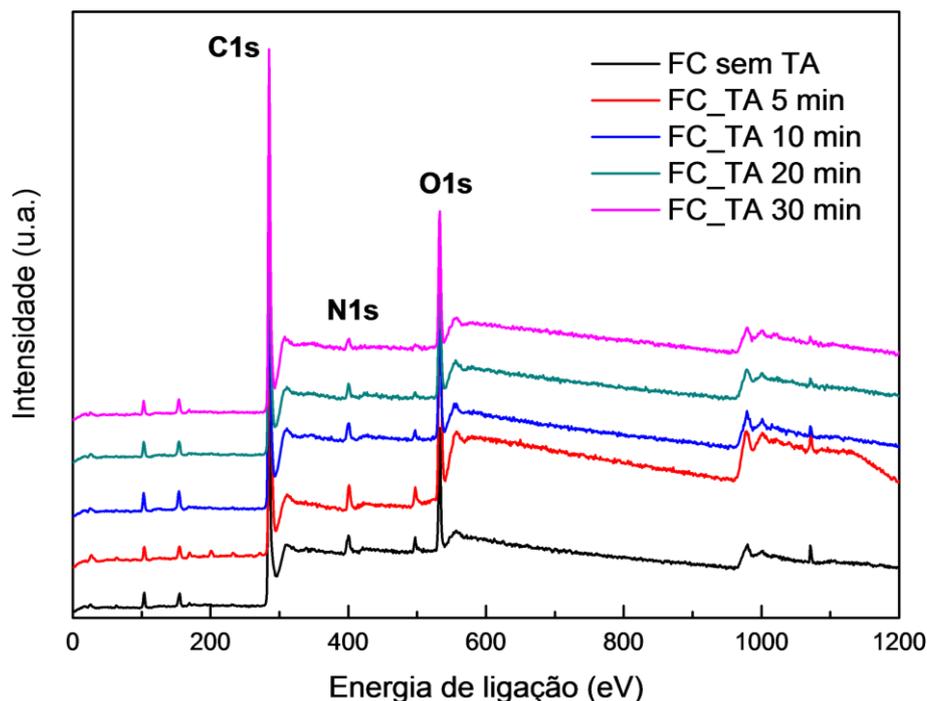
Neste capítulo são apresentados os resultados referentes aos estudos de otimização dos parâmetros para obtenção do compósito binário TiO₂/FC1000, bem como a aplicação do mesmo na degradação eletroquímica foto-assistida do corante VB. Como o objetivo final deste trabalho é a obtenção do compósito ternário TiO₂/DDB/FC e no capítulo anterior o compósito binário DDB/FC1000 apresentou desempenho superior comparado com o binário DDB/FC2000, apenas a FC1000 foi utilizada nas próximas etapas, sendo designada apenas como FC na nomenclatura das amostras. O primeiro estudo realizado foi a variação do tempo de tratamento anódico (TA) no substrato de FC, com o objetivo de investigar a influência de grupos funcionais de oxigênio na superfície da mesma que pudessem ser favoráveis ao depósito de TiO₂. De acordo com a literatura, fibras de carbono apresentam caráter hidrofóbico, isto é, baixa afinidade pela água. Além disto, sabe-se que a presença de grupos oxigenados na superfície da fibra serve como centros ativos de interação com a água, aumentando a molhabilidade da mesma (YOON et al., 2011; BERENQUER et al., 2012). Com o resultado de tratamento anódico otimizado, variou-se o tempo de deposição de TiO₂, para avaliar o desempenho fotocatalítico do compósito binário. Além disso, foi estudado também diferentes tempos de tratamento térmico com a finalidade de melhorar a cristalinidade do TiO₂ no compósito de TiO₂/FC obtido. Posteriormente, o compósito binário TiO₂/FC obtido nas condições otimizadas foram aplicados na degradação eletroquímica e/ou eletroquímica foto-assistida do corante VB.

5.1 Estudo da influência do tratamento anódico na FC para o depósito de TiO₂

Considerando que a funcionalização das FC com grupos de oxigênio desempenha um papel importante no favorecimento da ligação bem como na incorporação de nanopartículas de titânio (Ti³⁺) na superfície da FC, proveniente da atração eletrostática, primeiramente foi realizado um estudo em diferentes tempos de TA na FC. Esta etapa representou uma investigação sistemática da influência dos grupos funcionais oxigenados na superfície da FC na hidrólise anódica do TiCl₃ para obtenção dos compósitos binários TiO₂/FC. Assim, as FC foram polarizadas usando 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ em um potencial fixo de 2,0 V vs Ag/AgCl/KCl_(sat) durante 5, 10, 20 e 30 min.

Para investigar a ocorrência ou não da funcionalização bem como o tipo de grupos de carbono-oxigênio nas superfícies das FC foi utilizada a técnica de XPS. Quando átomos são ligados a uma estrutura química ocorre uma mudança na energia dos elétrons menos ligados (valência) e dessa forma há uma pequena mudança nas energias dos níveis mais internos. Esta variação é chamada de desvio químico e é característica para cada ligação. Como na funcionalização o que ocorre é a adição de grupos funcionais na superfície da FC, com as informações dos desvios químicos do C1s e/ou O1s, pode-se obter a natureza dos grupos funcionais agregados à estrutura. Na Figura 5.1 é mostrado o espectro exploratório de baixa resolução (*Survey*) na faixa de energia entre 0 a 1000 eV para identificar os elementos presentes na amostra antes e após as funcionalizações.

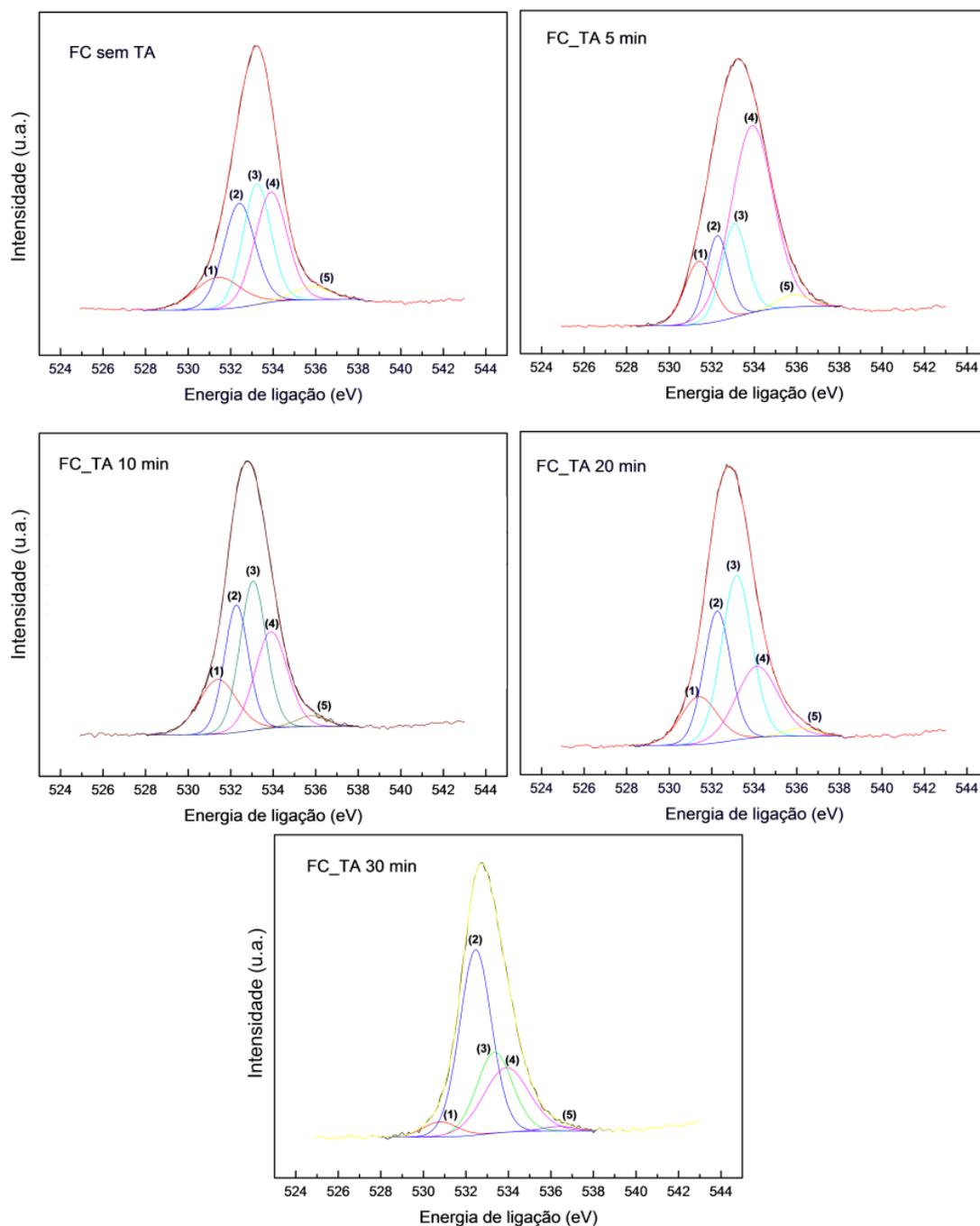
Figura 5.1 – Espectro XPS *Survey* da FC antes e após os diferentes TA.



Espectro XPS *Survey* da FC para os tempos 0, 5, 10, 20 e 30 min de TA na FC.
Fonte: Produção do autor.

Ao analisar os espectros verifica-se a presença de linhas de fotoemissão C(1s) e O(1s) como os principais constituintes das superfícies das FC para todas as amostras. Além disso, um pequeno pico referente a N(1s) foi detectado em 400 eV, correspondendo ao precursor de poliácridonitrila. Uma diminuição neste pico foi observada em função do tempo de TA, indicando que o tratamento oxidativo pode remover boa parte das impurezas da superfície das FC. Para investigar os grupos funcionais formados após os diferentes tempos de TA, foram realizados espectros de XPS de alta resolução na região do O(1s), como mostrado na Figura 5.2. Os espectros O(1s) foram deconvoluídos assumindo a presença de cinco componentes correspondentes às ligações: (1) C=O (carbonila); (2) C-OH (hidroxila), C-O (éter) e C=O em éster; (3) C-O em éster; (4) COOH (carboxila) e (5) água, localizadas em 531,1 eV; 532,3 eV; 533,3 eV; 534,2 eV e 536,1 eV respectivamente (FIGUEIREDO; PEREIRA, 2010). As porcentagens de cada grupo funcional são mostradas na Tabela 5.1.

Figura 5.2 – Espectro XPS para O1s referente aos diferentes tempos de TA na FC.



Espectro XPS para O1s com ajuste dos dados experimentais realizado com 5 componentes: (1) C=O: 531,1 eV; (2) C-OH, C-O (éter) e C=O em éster: 532,3 eV; (3) C-O em éster: 533,3 eV; (4) COOH: 534,2 eV e (5) água: 536,1 eV para os tempos 0, 5, 10, 20 e 30 min de TA na FC.

Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.1 – Porcentagens de cada grupo funcional da região O(1s) para diferentes tempos de TA na superfície das FC.

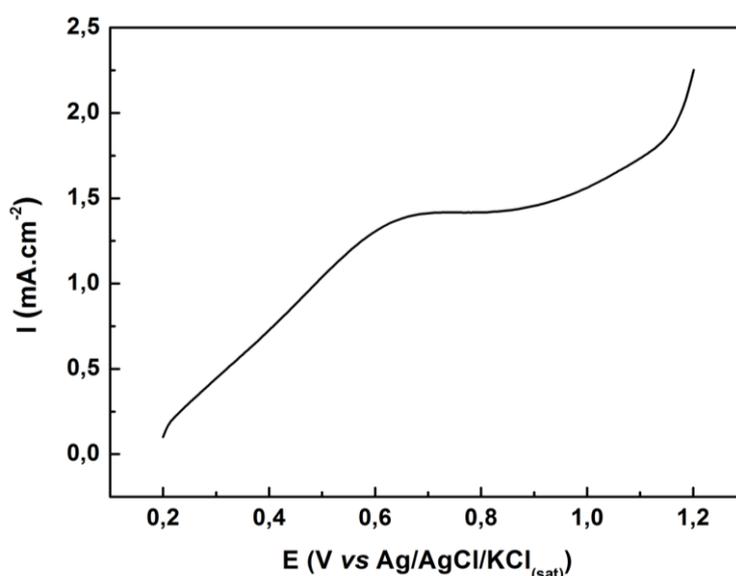
Amostra	C=O	C-OH, C-O-C, C=O éster	C-O éster	COOH	água
FC_sem TA	12,17	26,96	27,65	29,15	4,07
FC_TA 5	12,48	13,62	16,48	54,86	2,56
FC_TA 10	16,70	24,55	31,14	25,01	2,60
FC_TA 20	13,03	26,22	36,92	22,07	1,76
FC_TA 30	4,20	47,45	23,40	23,76	1,19

Fonte: Produção do autor

Observa-se pela Tabela 5.1 que porcentagens relativas de grupos funcionais de oxigênio como carbonila (C=O), hidroxila (C-OH) e carboxila (COOH) já estão presentes na superfície da FC sem tratamento. Após o TA de 5 min verifica-se um aumento significativo do grupo carboxila e uma diminuição considerável do grupo hidroxila se comparado à FC sem tratamento. Após o TA de 10 min e 20 min nota-se uma inversão na intensidade dos picos em relação à FC tratada por 5 min, ocorrendo uma diminuição do grupo carboxila e um aumento dos agrupamentos carbonila e hidroxila. Por outro lado, após o TA de 30 min, a FC apresentou a menor quantidade do grupo carbonila e maior porcentagem para o agrupamento hidroxila em relação aos outros tempos de tratamento. Também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman e análises de FEG-SEM destas amostras, porém não foram observadas mudanças significativas nas superfícies das mesmas. Logo, os diferentes tempos de TA escolhidos não geraram alterações estruturais relevantes nas FC, indicando que o procedimento adotado provocou apenas mudanças superficiais. Comportamento similar foi observado por Wang et al. (2000) nos estudos sobre superfície de fibra de carbono oxidadas por processo eletroquímico, onde demonstrou que potencial até 2 V não destrói a estrutura de materiais carbonosos.

Primeiramente o comportamento eletroquímico do Ti^{3+} foi investigado no eletrólito de KCl com o objetivo de se avaliar o processo de hidrólise anódica do $TiCl_3$ para obtenção do TiO_2 sobre o eletrodo de FC. Fez-se voltametria linear no intervalo de 0,2 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat.) em velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ para caracterizar o processo de oxidação do Ti na superfície da fibra. Este procedimento foi importante para escolher o potencial a ser aplicado durante os estudos de obtenção do compósito binário TiO_2 /FC. O voltamograma linear do Ti^{3+} sobre o eletrodo de FC tratado anodicamente por 30 min é apresentado na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Voltamograma linear do $TiCl_3$ no substrato de FC após TA.



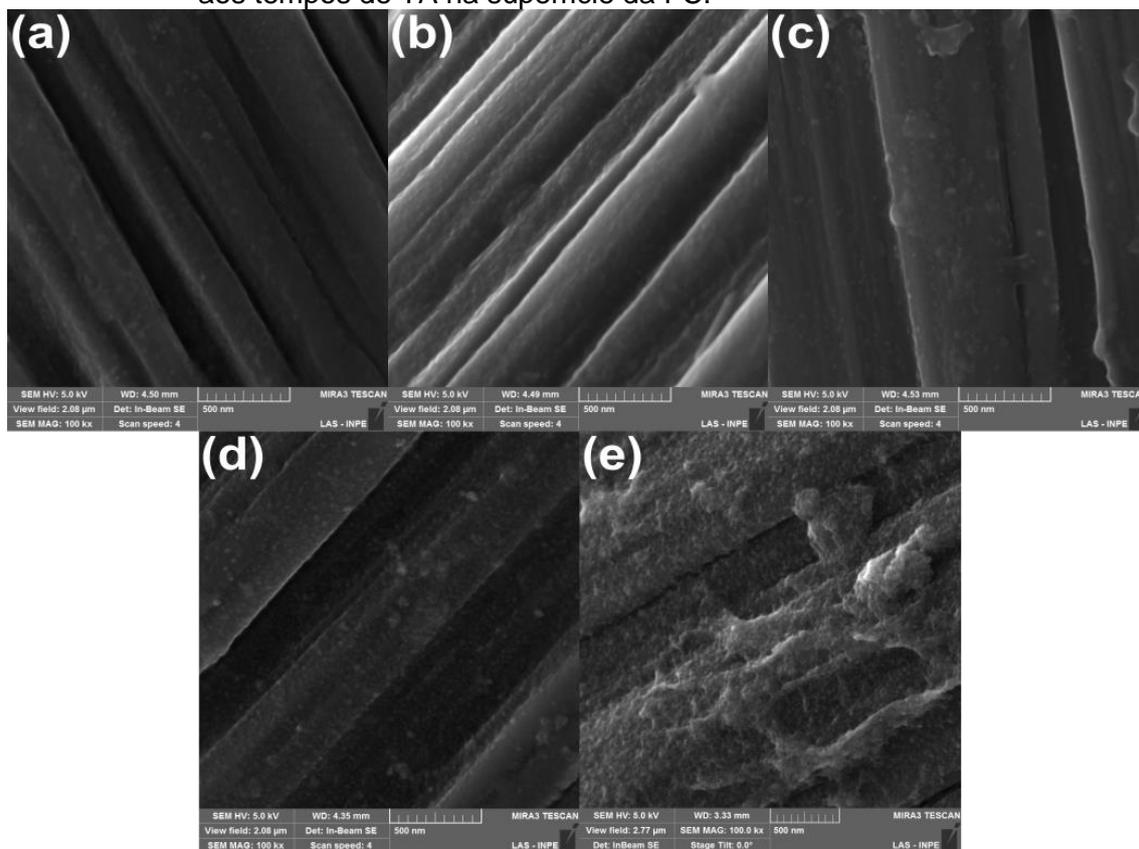
Voltamograma linear do $TiCl_3$ no substrato de FC após TA em solução de 5 mmol.L⁻¹ $TiCl_3$ + 0,1 mol.L⁻¹ KCl na velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Fonte: Produção do autor.

Ao analisar o voltamograma linear da Figura 5.3 verifica-se que o processo de oxidação do Ti^{3+} é evidente. Observa-se que durante a varredura para potenciais positivos ocorre um aumento de corrente anódica desde o início da varredura em 0,2 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat.). Esse potencial está relacionado com o início do processo de deposição do TiO_2 , onde a corrente anódica aumenta até atingir a corrente de pico anódica em aproximadamente 0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat.), ocorrendo uma diminuição da mesma devido ao processo de difusão. Em torno de 0,9 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat.) há um novo aumento da

corrente anódica, que está relacionado com a reação de evolução de oxigênio promovida pela descarga de água na superfície do eletrodo. De acordo com o comportamento voltamétrico linear do TiCl_3 descrito acima, definiu-se o potencial para a deposição de TiO_2 sobre a FC em 0,75 V vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, que certamente garantiu os depósitos de TiO_2 utilizando este processo. Assim os depósitos de TiO_2 nas amostras de FC após os diferentes tempos de TA foram realizados em potencial fixo de 0,75 V vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$ durante 30 min em uma solução aquosa de $5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ TiCl}_3 + 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. O tempo de deposição de TiO_2 manteve-se fixo porque nessa etapa do trabalho o objetivo era avaliar somente a influência do tempo de TA para a deposição de TiO_2 . Desta forma, considerando-se os tempos de TA, os compósitos binários foram nomeados como $\text{TiO}_2/\text{FC_TA } 5$, $\text{TiO}_2/\text{FC_TA } 10$, $\text{TiO}_2/\text{FC_TA } 20$ e $\text{TiO}_2/\text{FC_TA } 30$. A modificação superficial feita com TiO_2 resultou em uma morfologia constituída por agregados de nanopartículas de TiO_2 distribuídos sobre a superfície de todas as FC com diferentes tempos de TA utilizados, conforme pode ser visualizado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Imagens de FEG-SEM da superfície do compósito TiO_2/FC em relação aos tempos de TA na superfície da FC.



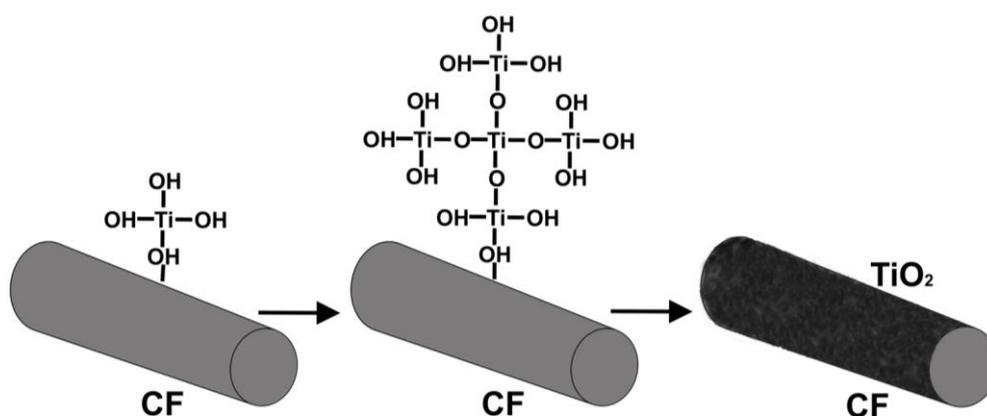
Imagens de FEG-SEM da superfície do compósito TiO_2/FC em relação aos tempos TA na superfície da FC: (a) sem tratamento; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 20 min; (e) 30 min, com aumento de 100kx.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado na Figura 5.4 (a), a superfície da FC sem tratamento apresentou uma camada fina e lisa de TiO_2 , com uma baixa densidade de partículas. No caso das amostras com TA de 5 min e de 10 min (Figura 5.4 (b) e (c)), é possível notar uma camada de TiO_2 mais espessa, porém sem nenhuma outra mudança significativa. Contudo, após 20 min de tratamento oxidativo os depósitos de TiO_2 mostram mudanças drásticas na superfície das FC (Figura 5.4 (d) e (e)). É possível notar o predomínio de um filme mais rugoso devido à alta densidade de nanopartículas de TiO_2 , cobrindo totalmente a superfície da FC. Esta tendência aumentou para 30 min de TA, onde é exibida a maior densidade e melhor homogeneidade de depósito de TiO_2 . Desta forma, fica evidente que a deposição do TiO_2 bem como sua densidade, é fortemente dependente dos tempos de tratamento anódico realizado na

superfície das FC, uma vez que as condições experimentais dos depósitos de TiO_2 foram as mesmas para todas as amostras. Como mostrado nas análises de XPS, diferentes grupos contendo oxigênio são introduzidos na superfície das FC dependendo do tempo de TA utilizado. De acordo com a literatura, a síntese de TiO_2 normalmente requer que a superfície do substrato tenha principalmente o grupo funcional hidroxila, o qual pode facilitar a ligação das partículas de titânio com o substrato e subsequentemente potencializar a formação de TiO_2 (KAVAN et al., 1993; WU et al., 2016). Ao comparar as porcentagens obtidas desses diferentes grupos oxigenados (Tabela 5.1), é possível verificar que na superfície da FC tratada por 30 min predomina a presença do grupo C–OH. Este grupo hidroxila superficial pode servir como pontos de ancoragem para os cátions Ti no processo de hidrólise anódica do TiCl_3 para obtenção do hidróxido polimérico de Ti(IV) e subsequentemente deposição de TiO_2 . Além disso, a eletrodeposição de TiO_2 pela hidrólise anódica de Ti^{3+} é quantitativa em valores de pH abaixo de 3 (KAVAN et al., 1993). Logo, o aumento na deposição de TiO_2 na superfície da FC tratada por 30 min pode ser justificado pela possível interação entre os cátions Ti e os grupos hidroxila presentes na superfície da FC, conforme esquema ilustrativo representado Figura 5.5.

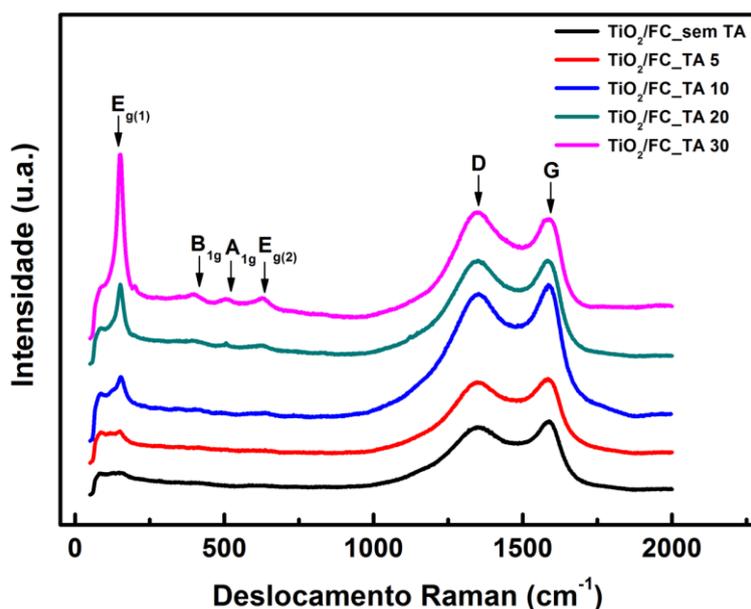
Figura 5.5 – Ilustração representativa da possível interação entre os cátions Ti e FC na síntese de compósitos TiO_2/FC .



Fonte: Produção do autor.

Cabe ressaltar que o depósito do TiO₂ no compósito TiO₂/FC_TA 30 propiciou um aumento na rugosidade do eletrodo e possível aumento da área superficial específica do mesmo, o que pode ser de grande valia para a futura aplicação na área eletroquímica. Os espectros Raman dos depósitos de TiO₂ para os diferentes tempos de TA na superfície da FC são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Espectros Raman dos depósitos de TiO₂ para diferentes tempos de TA na FC.



Espectros Raman dos depósitos de TiO₂ para os tempos de para os tempos 0, 5, 10, 20 e 30 min de TA na FC.

Fonte: Produção do autor.

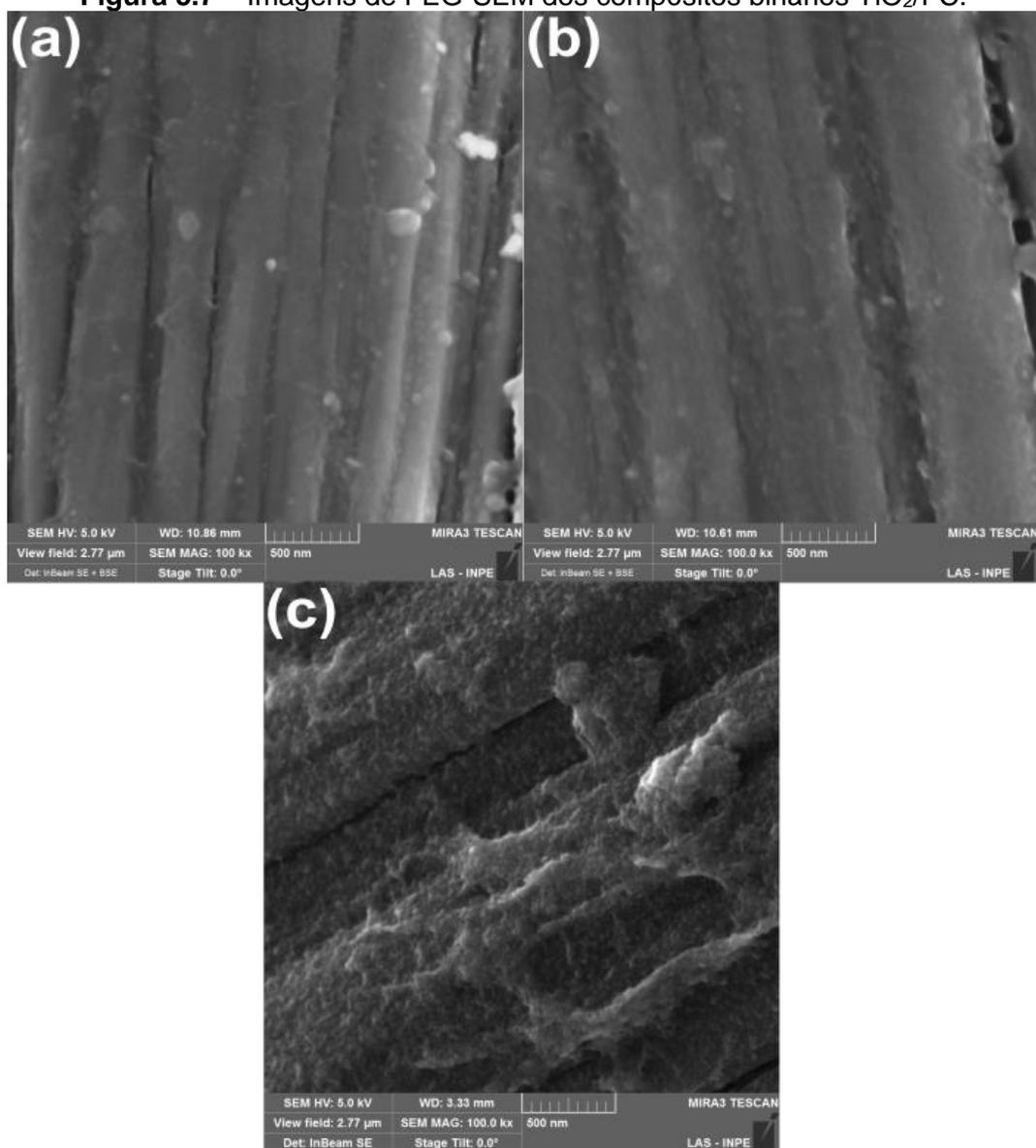
A partir destes espectros pode ser observada a existência das duas bandas características dos materiais carbonosos. Como mencionado anteriormente, a banda D (1360 cm⁻¹) está associada à desordem na estrutura cristalina e a banda G (1580 cm⁻¹) relacionada com a estrutura grafítica ordenada (MA; YUAN; LIU, 2014). Além disso, os espectros também exibem picos característicos de TiO₂ correspondentes a fase anatase, com exceção ao espectro obtido utilizando FC não tratada que provavelmente apresentou TiO₂ amorfo em sua superfície. Os picos, localizados em torno de 150, 398, 511 e 620 cm⁻¹, são atribuídos respectivamente as vibrações de E_{g(1)}, B_{1g}, A_{1g} e E_{g(2)} do TiO₂ na fase anatase (XIANG; YU; JARONIEC, 2012; TENG; ZHANG; WANG, 2015). Os picos E_g, B_{1g}, A_{1g} são originados respectivamente da

vibração de estiramento simétrico, vibração de flexão simétrica e vibração de flexão antissimétrica de O–Ti–O em TiO₂ (TIAN et al., 2012; TERASHIMA et al., 2016). O principal modo de vibração E_g (150 cm⁻¹) é decorrente da vibração externa da estrutura anatase (LIU et al., 2014). A definição deste pico na FC tratada por 30 min indica que a fase anatase já foi obtida (ZHANG; BANFIELD, 2000). Diante dos resultados obtidos, o tempo de 30 min de TA na fibra foi escolhido para dar continuidade na otimização dos parâmetros para obtenção do compósito binário TiO₂/FC.

5.2 Estudo do tempo de deposição de TiO₂ na FC

Com os resultados do tratamento anódico otimizados, o tempo de deposição de TiO₂ foi variado. Foram realizados experimentos utilizando-se FC tratadas anodicamente por 30 min, para tempos de deposição de TiO₂ de 5, 15 e 30 min para obtenção dos compósitos binários TiO₂/FC. Esses compósitos foram nomeados como TiO₂/FC_5, TiO₂/FC_15, TiO₂/FC_30, considerando os tempos de deposição de TiO₂. A Figura 5.7 apresenta as imagens de FEG-SEM dos compósitos TiO₂/FC para os diferentes tempos de deposição. Após 5 min de deposição, Figura 5.7 (a), é possível notar uma fina camada de TiO₂ envolvendo a fibra e pequenos grãos dispersos sobre essa camada. Como esperado, a taxa de deposição do TiO₂ aumentou em função do tempo de deposição, onde as ranhuras superficiais das FC foram completamente preenchidas pelo filme de TiO₂ para a amostra de TiO₂/FC_30 (Figura 5.7 (c)).

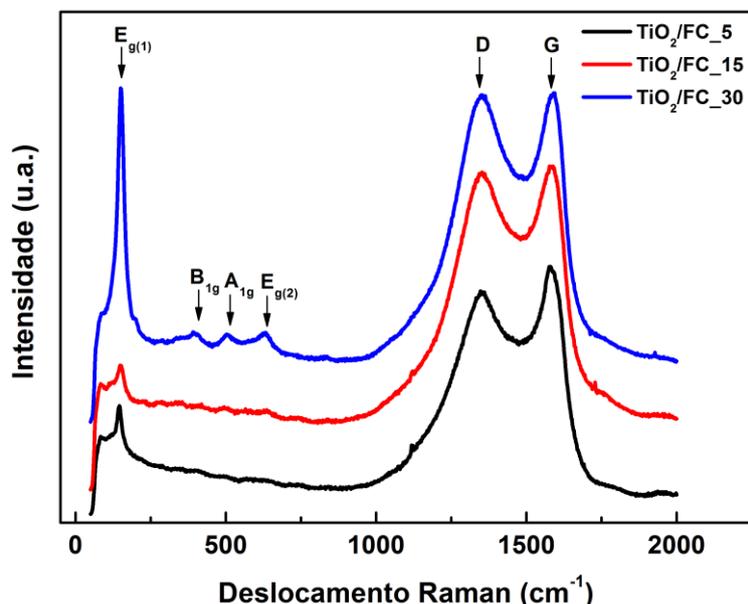
Figura 5.7 – Imagens de FEG-SEM dos compósitos binários TiO_2/FC .



Imagens de FEG-SEM dos compósitos binários TiO_2/FC para diferentes tempos de deposição de TiO_2 : (a) 5 min; (b) 15 min e (c) 30 min, com aumento de 100kx. Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.8 são mostrados os espectros Raman dos compósitos TiO_2/FC para diferentes tempos de deposição.

Figura 5.8 – Espectros Raman dos compósitos binários TiO₂/FC.



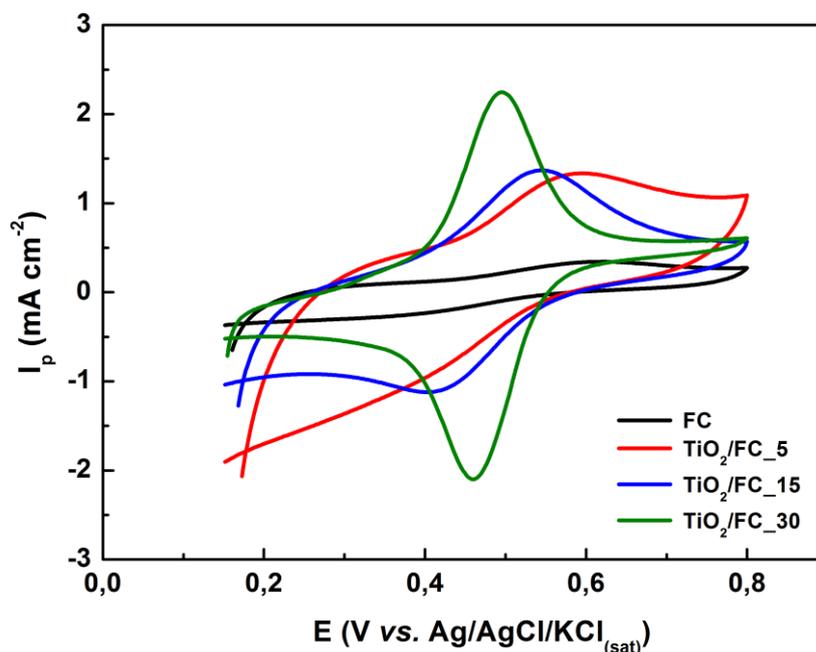
Espectros Raman dos compósitos binários TiO₂/FC para os tempos de deposição de TiO₂ de 5, 15, e 30 min.
Fonte: Produção do autor.

Todos os espectros apresentam as bandas D e G referentes a FC, e os picos característicos de TiO₂ na fase anatase. Para a amostra TiO₂/FC₃₀, o principal modo de vibração do TiO₂ na fase anatase (E_g ~150 cm⁻¹) aparece bem intenso e definido. Segundo Tian et al. (TIAN; HITCHMAN; SHAMLIAN, 2012) a intensidade do pico e a largura a meia altura (*Full Width Half Maximum* – FWHM) no espectro Raman podem estar relacionadas ao grau de cristalinidade, onde uma maior intensidade e menor FWHM podem indicar maior cristalinidade. É importante destacar a necessidade do TA de 30 min para ativação da FC, como descrito anteriormente, uma vez que 5 min de deposição foi suficiente para visualizar o pico E_g referente à presença do TiO₂ na fase anatase.

5.2.1 Comportamento eletroquímico dos compósitos binários TiO₂/FC

As propriedades eletroquímicas dos compósitos TiO₂/FC para diferentes tempos de deposição foram avaliadas pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Ambas as técnicas permitem estudar a influência nas propriedades eletroquímicas de uma interface eletrodo/eletrólito causadas pela modificação na constituição do material do eletrodo. As medidas de VC foram avaliadas por meio das reações de transferência de carga do par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}. Esta sonda foi escolhida porque já está bem estabelecido na literatura que a resposta eletroquímica de transferência simples de um elétron para este par redox é muito sensível ao estado de superfície do material eletrodico, funcionando como uma espécie de sensor do estado desta superfície, o qual pode ser facilmente mudado por meio da modificação superficial do eletrodo. Essas medidas foram realizadas para verificar a cinética eletroquímica dos eletrodos de acordo com os critérios de reversibilidade de reações de oxirredução do par redox e cálculo da área eletroquímica dos eletrodos. Nesta tese serão utilizados os seguintes critérios de reversibilidade: comportamento reversível $\Delta E_p \leq 60$ mV, quase-reversível 60 mV $< \Delta E_p < 240$ mV e irreversível $\Delta E_p \geq 241$ mV. Os experimentos foram realizados em uma solução de 1,0 mmol.L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ + 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ no intervalo de potencial de 0,15 V a 0,8 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) e velocidades de varredura de 5, 10 e 20 mV.s⁻¹. A Figura 5.9 apresenta os comportamentos ciclovoltagemétricos do par redox Fe(CN)₆^{3-/4-} sobre um eletrodo de FC com TA de 30 min e após modificação com TiO₂ para os diferentes tempos de deposição, na velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Figura 5.9 – Voltamogramas cíclicos da FC e dos compósitos binários TiO₂/FC para diferentes tempos de deposição realizados em 10 mV.s⁻¹.



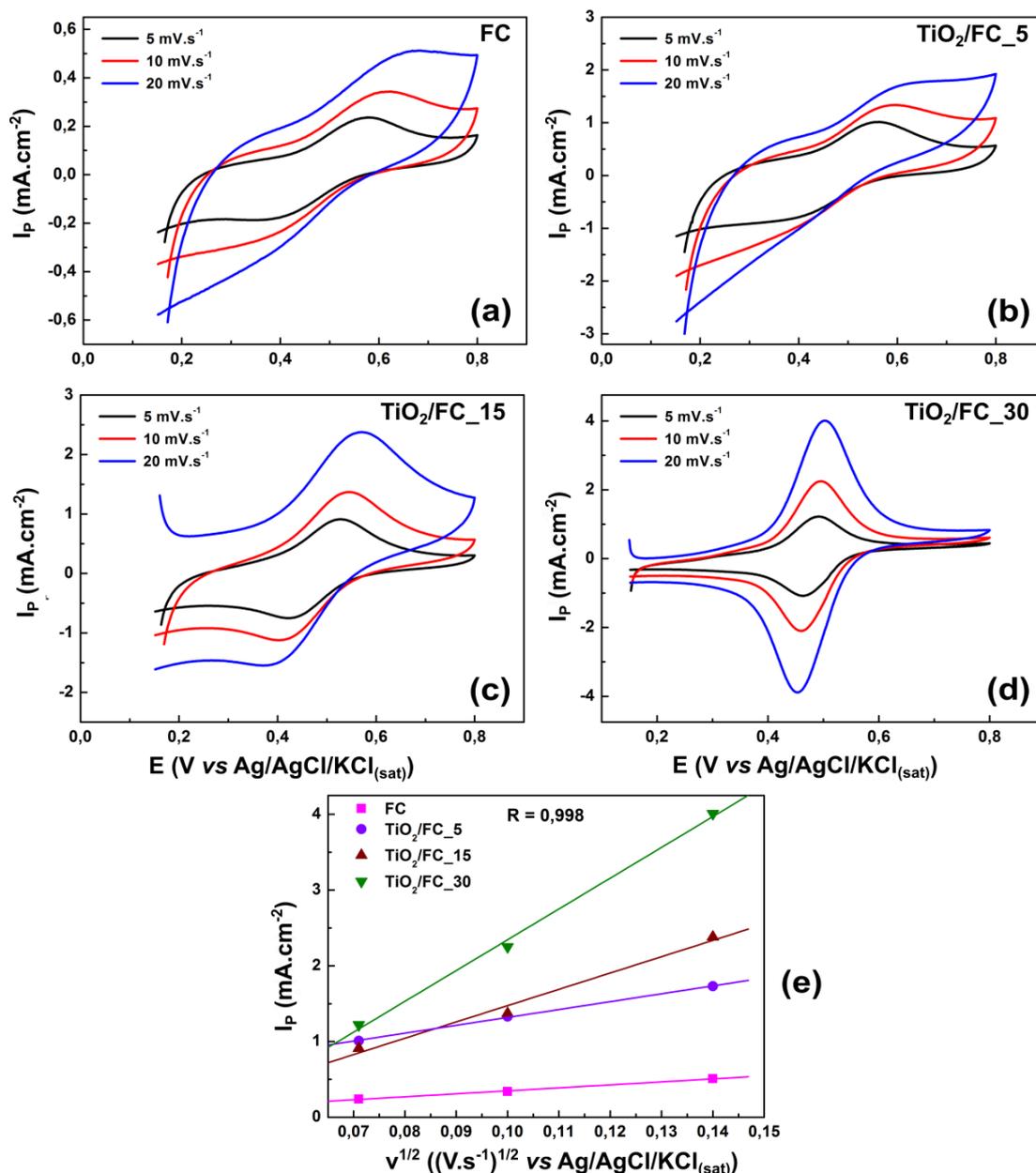
Voltamogramas cíclicos da FC e dos compósitos binários TiO₂/FC para os tempos de deposição de 5, 15 e 30 min, realizados em 10 mV.s⁻¹ e solução de 1,0 mmol.L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ + 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄.

Fonte: Produção do autor.

Nesta figura, observa-se um comportamento quase-reversível tendendo para irreversível para o eletrodo de FC tratado anodicamente por 30 min, com uma diferença de potencial de pico $\Delta E_p = 239,6$ mV. Este comportamento está relacionado com a terminação química da superfície da FC após o tratamento oxidativo. Segundo a literatura, (CHEN et al., 2008; ALMEIDA et al., 2018), espécies redox com carga negativa, como é o caso do par Fe(CN)₆^{3-/4-}, repeliria à densidade superficial de carga negativa decorrente das terminações em oxigênio na superfície do eletrodo de FC pré-tratado anodicamente, com conseqüente diminuição na cinética de transferência de elétrons. Após a modificação com TiO₂, o comportamento irreversível é mais evidente para 5 min de depósito com uma diferença de potencial de pico $\Delta E_p = 268,5$ mV, tornando-se quase-reversível com 15 min de deposição de TiO₂ ($\Delta E_p = 146,5$ mV). Por outro lado, a cinética de transferência de elétron no compósito obtido com 30 min de deposição aumentou, apresentando um comportamento bastante reversível, com uma diferença de potencial de pico $\Delta E_p = 39,7$ mV.

Para explicar esta mudança de comportamento temos que considerar a morfologia e a estrutura do TiO_2 obtido sobre a FC. Isto porque, como já foi discutido nos resultados apresentados anteriormente, a superfície deste compósito obtido exibiu alta rugosidade e maior cristalinidade de depósito, que provavelmente contribuiu para um aumento da condutividade e área superficial do eletrodo, melhorando a cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo/eletrólito. Com a resposta eletroquímica em diferentes velocidades de varredura é possível avaliar a área superficial eletroquímica específica (SESA) do eletrodo, que é uma medida importante para estudos eletroquímicos de eletrodos sólidos, cujos valores geralmente excedem sua área geométrica. Há diferentes metodologias para avaliar a SESA que foram discutidas em detalhe por Trasatti e Petrii (1992). Neste trabalho, a SESA foi calculada a partir dos dados obtidos nos voltamogramas cíclicos registrados para cada eletrodo, como apresentado na Figura 5.10.

Figura 5.10 – Voltamogramas cíclicos e relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ da FC e dos compósitos binários TiO_2/FC em diferentes velocidades de varredura.



Voltamogramas cíclicos da (a) FC e dos compósitos binários (b) TiO_2/FC_5 , (c) TiO_2/FC_{15} , (d) TiO_2/FC_{30} , realizados em 5, 10 e 20 $mV \cdot s^{-1}$ em solução de 1,0 $mmol \cdot L^{-1}$ $K_4Fe(CN)_6$ + 0,5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 e (e) relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ de todas as amostras.

Fonte: Produção do autor.

As correntes de pico anódicas mostraram uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), com coeficiente de relação linear de 0,998 para todos os eletrodos, o que caracteriza um processo controlado por difusão da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo. A equação de Randles-Sevcik mostra que a corrente de pico deverá ter um comportamento proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura (BARD; FAULKNER, 1944), ou seja,

$$I_{pa} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C A v^{1/2} \quad (5.1)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos pela reação redox (para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $n=1$), D é o coeficiente de difusão para o eletrólito usado ($6,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (FOTOUHI; FATOLLAHZADEH; HERAVI, 2012), C é a concentração molar de ferrocianeto ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), A é a área do eletrodo (cm^2) e v é a velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). Assim, a SESA foi calculada a partir da equação (5.1) e o coeficiente angular do gráfico I_{pa} vs. $v^{1/2}$ (Figura 5.10 (e)) para todos os eletrodos. A Tabela 5.2 mostra os valores da SESA para todas as amostras.

Tabela 5.2 – Valores da SESA para a FC e os compósitos binários TiO_2/FC .

Amostra	SESA ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)
FC	5,7
TiO_2/FC_5	15,2
$\text{TiO}_2/\text{FC}_{15}$	31,4
$\text{TiO}_2/\text{FC}_{30}$	59,3

Valores da SESA para a FC e os compósitos binários TiO_2/FC com 5, 15 e 30 min de deposição de TiO_2 .

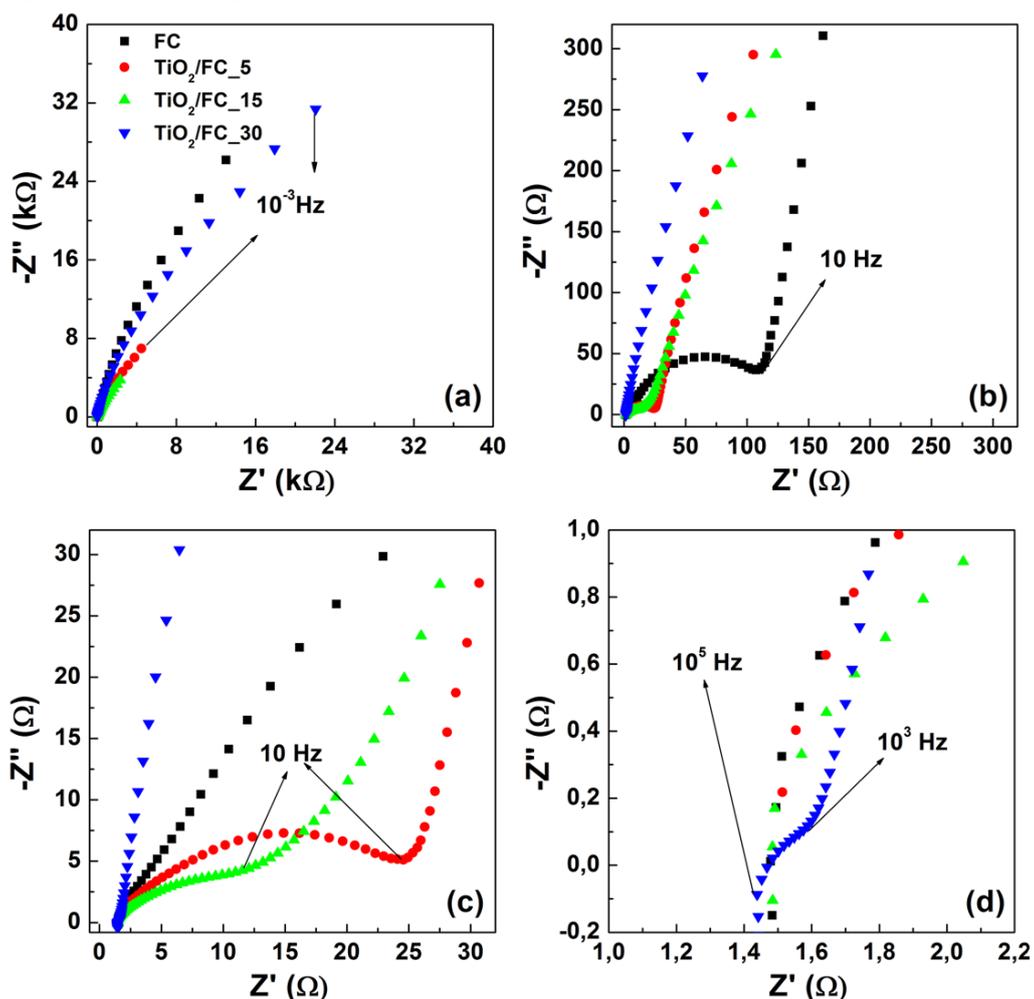
Fonte: Produção do autor.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que houve um aumento da área eletroativa com a modificação da FC com TiO_2 para todos os compósitos. Comparando o valor de área eletroativa do compósito $\text{TiO}_2/\text{FC}_{30}$ com a FC o aumento obtido com a modificação foi de cerca de 10 vezes. Pela equação de

Randles-Sevcik, uma maior área eletroativa proporciona maiores valores de corrente, o que viabiliza uma maior sensibilidade ao eletrodo proposto. Desta forma, a amostra $\text{TiO}_2/\text{FC}_{30}$ demonstrou ser o eletrodo mais adequado visando a aplicação fotoeletroquímica do composto binário TiO_2/FC .

Com o objetivo de obter mais informações com relação a interface eletrodo/eletrólito e a resistência a transferência de carga (*Resistance to charge transfer* – R_{ct}) foram realizadas também medidas de EIE. A Figura 5.11 (a) exibe os diagramas de Nyquist da FC após TA e dos compostos TiO_2/FC obtidos com diferentes tempos de deposição de TiO_2 e Figura 5.11 (b) a (d) corresponde a ampliação das regiões de médias e altas frequências.

Figura 5.11 – Diagramas de Nyquist da FC e dos compostos binários TiO_2/FC .



(a) Diagramas de Nyquist da FC e dos compostos binários TiO_2/FC para os tempos de deposição de 5, 15 e 30 min, (b) a (d) Ampliação do diagrama na região de médias e altas frequências.

Fonte: Produção do autor.

Com o diagrama de Nyquist é possível avaliar os comportamentos capacitivos que são mostrados no eixo y e denominados (Z'') e os resistivos representado pelo eixo x que corresponde a parte real (Z') (ABBAS et al., 2014; ÂNGELO et al., 2016). Pode ser observado na Figura 5.11 (a) o perfil geral de todos os eletrodos analisados, indicando um comportamento mais capacitivo dos mesmos. Através da ampliação do diagrama de Nyquist (Figura 5.11 b-d) é observado um semicírculo, onde a primeira intersecção com o eixo real (Z'), em altas frequências (10^5 Hz), é atribuída à resistência do eletrólito (R_e) e a segunda intersecção, está associada ao valor da soma das resistências do eletrólito e do eletrodo ($R_e + R_{ct}$). A primeira extrapolação com o eixo real foi em torno de $1,5 \Omega$ para todos os eletrodos em potencial de circuito aberto (OCP). Com a segunda extrapolação com o eixo Z' , no final do semicírculo, foi possível obter os valores da R_{ct} da FC e dos compósitos TiO_2/FC , mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores de R_{ct} para a FC e os compósitos binários TiO_2/FC .

Amostra	R_{ct} (Ω)
FC	121,7
TiO_2/FC_5	28,0
TiO_2/FC_{15}	19,0
TiO_2/FC_{30}	0,47

Valores de R_{ct} para a FC e os compósitos binários TiO_2/FC com 5, 15 e 30 min de deposição de TiO_2 .

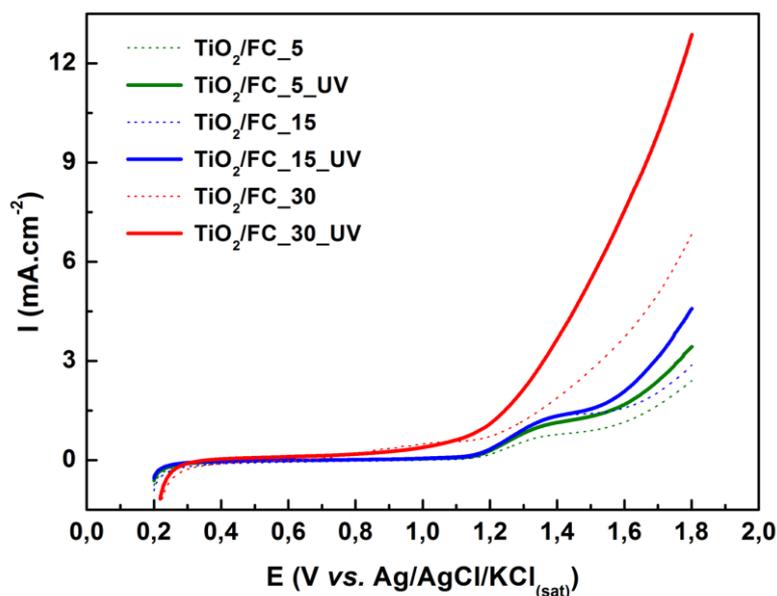
Fonte: Produção do autor.

Nota-se que para a análise empregando a FC, um grande semicírculo foi obtido, correspondendo a $R_{ct} = 121,7 \Omega$, o que indica uma forte resistência a transferência de carga. Este comportamento é devido ao pré-tratamento oxidativo necessário para molhabilidade da mesma e também para favorecer o depósito de TiO_2 . A R_{ct} teve um decréscimo gradual à medida que se aumentou o tempo de deposição do TiO_2 em sua superfície, sendo que para TiO_2/FC_{30} essa diminuição foi superior a 250 vezes se comparada com a FC. Como a R_{ct} está relacionada à interface eletrodo/eletrólito e é inversamente proporcional à taxa de transferência iônica, significa que quanto menor a R_{ct} , maior a transferência de carga e, portanto maior condutividade elétrica (WILSON; LOONEY; PANDOLFO, 2010; ATES, 2011; ALMEIDA, 2013). Logo, esses resultados demonstram o êxito da preparação de FC com TiO_2 para aplicação como eletrodo de alto desempenho em processos eletroquímicos. Contudo, conforme discutido anteriormente, o eletrodo TiO_2/FC_{30} apresentou uma maior área eletroquímica específica e uma maior condutividade elétrica em relação ao substrato FC. Esta combinação de propriedades indica que o mesmo irá fornecer maiores respostas de corrente e conseqüentemente uma maior sensibilidade para aplicações eletrocatalíticas e/ou fotoeletrocatalíticas.

5.2.2 Fotoeletroatividade dos compósitos binários TiO_2/FC

As atividades fotoeletroquímicas dos compósitos binários com diferentes tempos de deposição de TiO_2 foram medidas por voltametria linear (VL) (curvas I vs. E), sem irradiação e sob irradiação de luz UV em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . A Figura 5.12 mostra as respostas dos compósitos com diferentes tempos de deposição considerando as densidades de corrente sem irradiação UV (I_d) e de fotocorrente (I_{foto}), onde cada cor representa um par de curvas para cada amostra. A linha sólida é sob iluminação UV enquanto a linha pontilhada é sem iluminação.

Figura 5.12 – Respostas fotoeletroquímicas dos compostos binários TiO₂/FC.



Respostas fotoeletroquímicas dos compostos binários TiO₂/FC para os tempos de deposição de 5, 15 e 30 min, obtidas em 20 mV.s⁻¹ e solução de 0,1 mol.L⁻¹ KCl. Fonte: Produção do autor.

Observa-se na Figura 5.12 que todas as amostras apresentaram respostas de densidade de fotocorrente que aumentaram com o aumento do tempo de deposição de TiO₂. Nenhuma corrente fotoanódica foi verificada para o substrato de FC, indicando que essas densidades de corrente fotoanódica estão associadas à presença de TiO₂ nas superfícies dos eletrodos. O aparecimento de uma corrente anódica por volta de 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl em todas as curvas é devido à evolução de oxigênio. Cabe ressaltar, que sem irradiação UV, um valor mais elevado de corrente anódica para o composto TiO₂/FC₃₀ foi observado. Este comportamento pode ser atribuído a sua estrutura mais rugosa, evidenciada pela imagem de FEG-SEM (Figura 5.7 (c)), que atribuiu à amostra uma maior área de superfície eletroquimicamente ativa, como exibida na Tabela 5.2.

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores da diferença entre as densidades de fotocorrente e de corrente sem irradiação UV ($\Delta I = I_{\text{foto}} - I_{\text{d}}$) em função do tempo de deposição do TiO₂.

Tabela 5.4 – Valores de ΔI para os compósitos binários TiO₂/FC.

Amostra	ΔI (mA.cm⁻²)
TiO ₂ /FC_5	1,0
TiO ₂ /FC_15	1,7
TiO ₂ /FC_30	6,0

Valores de ΔI obtidos das curvas de VL da Figura 5.12 para os compósitos binários TiO₂/FC com 5, 15 e 30 min de deposição de TiO₂.

Fonte: Produção do autor.

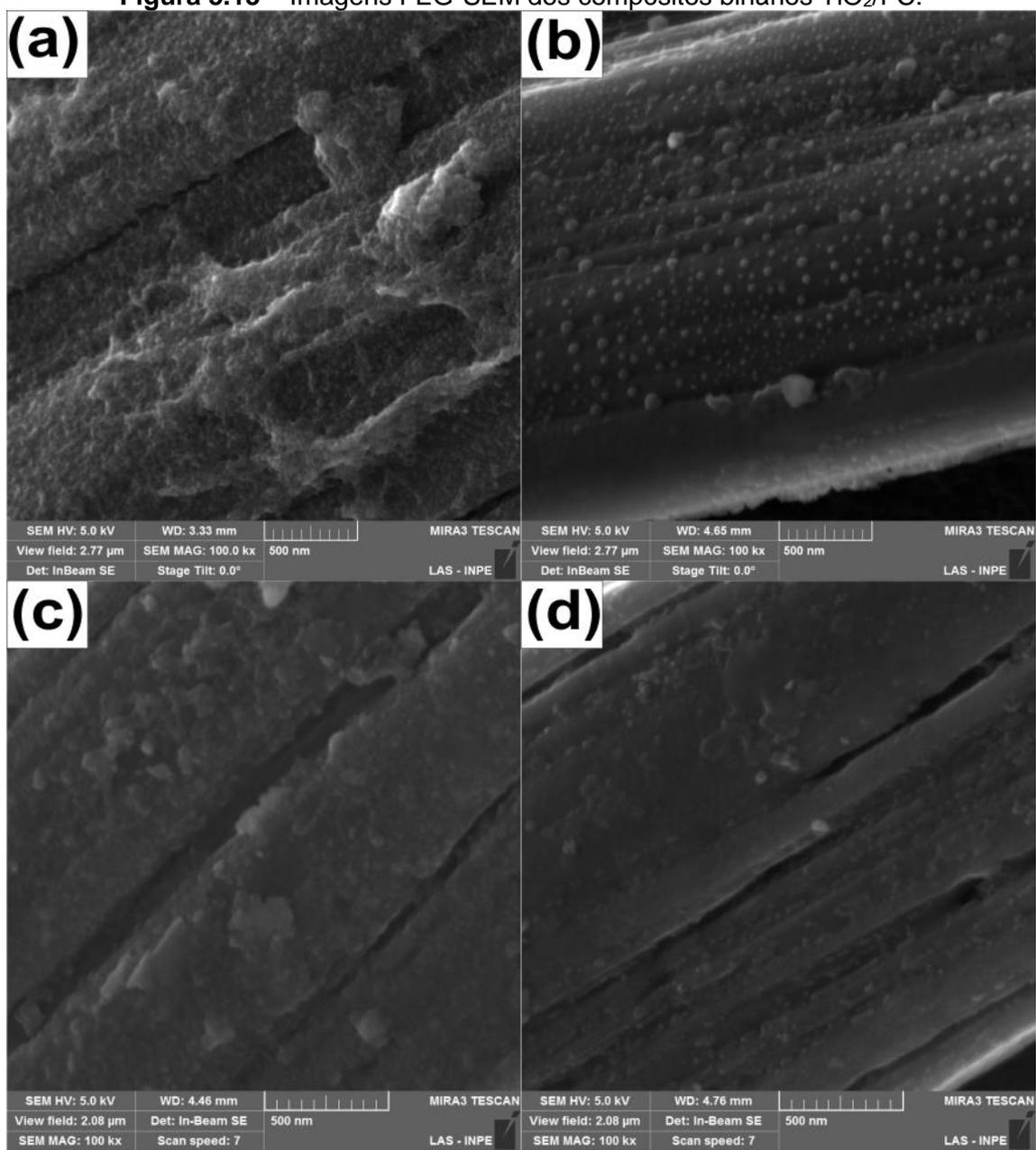
Como pode ser observado, ΔI aumentou à medida que a quantidade de TiO₂ aumentou, mas não aumentou muito de 5 min para 15 min de depósito de TiO₂. Provavelmente, isto é devido o substrato de FC ter grande contribuição nesses compósitos, como já observado nas medidas de SESA e R_{ct} , onde as amostras TiO₂/FC_5 e TiO₂/FC_15 apresentaram menores valores de SESA e maiores valores de R_{ct} comparados a amostra TiO₂/FC_30. Por outro lado, a deposição de TiO₂ por 30 min exibiu um aumento de ΔI de aproximadamente 6 vezes, possivelmente devido a maior cristalinidade do TiO₂ na fase anatase. Diante dos resultados apresentados, podemos concluir que o comportamento de cada eletrodo está intrinsecamente ligado à morfologia do depósito, aos valores de SESA e R_{ct} e às respostas de fotoeletroatividade. Quando comparado com a FC, foi confirmado que o compósito TiO₂/FC_30 apresentou melhor desempenho e, portanto, este eletrodo foi escolhido para dar continuidade às próximas etapas deste estudo.

5.3 Estudo do TT no compósito binário TiO₂/FC

Com os resultados de tratamento anódico (TA 30 min) e tempo de deposição de TiO₂ (30 min) na FC otimizados, o compósito TiO₂/FC_30 foi submetido a diferentes tempos de tratamento térmico (TT) para melhorar a cristalinidade do TiO₂ depositado considerando a fase anatase e, conseqüentemente, aumentar a eficiência fotoeletroquímica sob irradiação UV. Todos os TT foram realizados sob temperatura constante (500 °C) em atmosfera de argônio. Essa temperatura foi escolhida devido já ser utilizada na literatura para compósitos com TiO₂ com resultados satisfatórios para cristalinidade do TiO₂ anatase, lembrado que esta fase apresenta a melhor resposta para processos foto-assistidos sob irradiação UV (ABDENNOURI et al., 2015; YUDOYONO et al., 2016; CHATZITAKIS et al., 2017). Foram utilizados tempos de TT de 2, 3 e 4 h. De acordo com o tempo de TT as amostras foram nomeadas como TiO₂/FC_TT2, TiO₂/FC_TT3, TiO₂/FC_TT4.

A Figura 5.13 mostra as imagens FEG-SEM dos compósitos submetidos a diferentes tempos de TT. É possível notar que após 2 h de TT houve uma mudança significativa na morfologia do TiO₂ com formação de nanopartículas arredondadas de TiO₂ (~30 nm) uniformemente distribuídas por toda a superfície da amostra. Este resultado está de acordo com a literatura, onde a morfologia de TiO₂ sobre FC para TT em 500 °C por 2h é composta por nanopartículas de TiO₂ (YUAN et al., 2005a, 2005b; LI et al., 2014; TENG et al., 2014; TENG; ZHANG; WANG, 2015). Esta morfologia apresentada pela amostra TiO₂/FC_TT2 pode trazer efeitos benéficos para a resposta fotoeletroquímica do compósito, pois pode aumentar a eficiência de separação dos pares elétrons/buracos fotogerados aumentando sua atividade fotoeletroquímica (SPATARU et al., 2015). Por outro lado, para os compósitos TiO₂/FC_TT3 e TiO₂/FC_TT4 ocorreu uma suavização da textura do depósito de TiO₂. Este comportamento pode estar associado a coalescência das partículas de TiO₂ em tempos maiores de TT que pode causar um *stress* entre o substrato de FC e o filme de TiO₂ ocasionando uma possível delaminação do filme como pode ser evidenciado na Figura 5.13 (d).

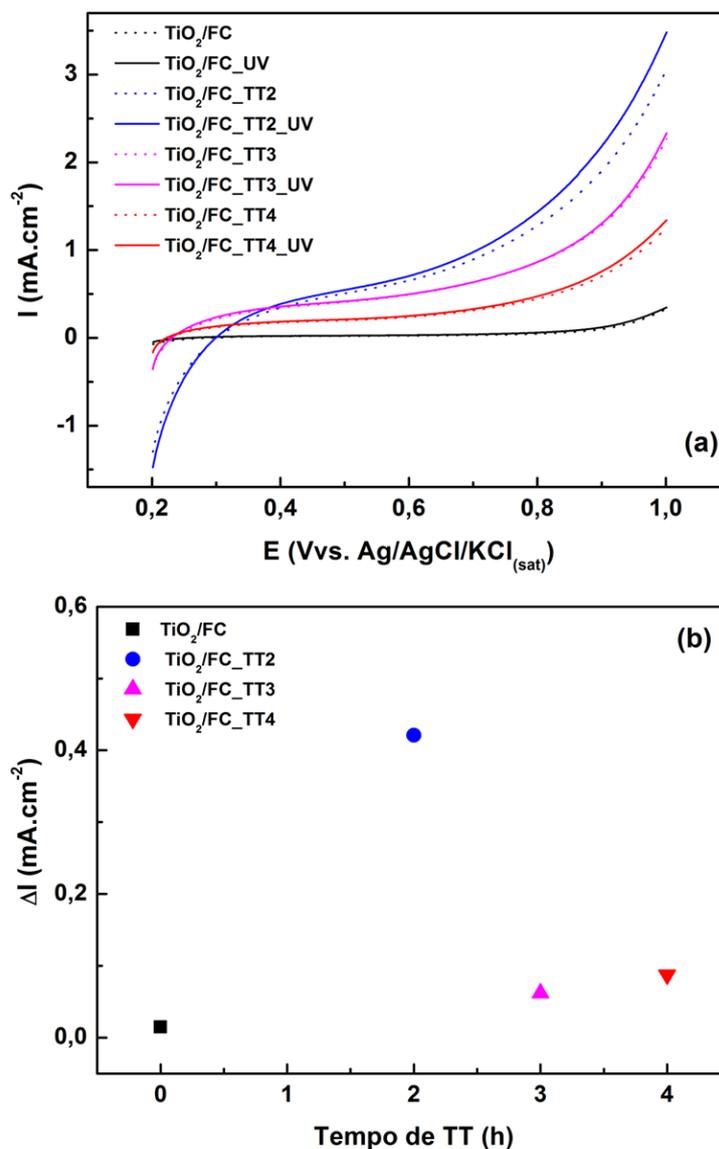
Figura 5.13 – Imagens FEG-SEM dos compósitos binários TiO₂/FC.



Imagens de FEG-SEM dos compósitos binários TiO₂/FC (a) sem TT e submetidos aos tempos de TT: (b) 2h; (c) 3h e (d) 4h, com aumento de 100kx.
Fonte: Produção do autor.

A eficiência fotoeletroquímica dos compósitos submetidos a diferentes tempos de TT foi analisada através das respostas de fotoeletroatividade de cada eletrodo. As medidas foram realizadas por VL sob irradiação intermitente de luz UV em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl e velocidade de varredura de 20 mV. s^{-1} . A Figura 5.14 (a) mostra as respostas dos compósitos submetidos a diferentes tempos de TT, onde cada cor representa um par de curvas para cada amostra, a linha sólida é sob iluminação UV e a linha pontilhada é sem iluminação. Nota-se que na ausência de luz UV há uma maior corrente para o compósito $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$, presumivelmente devido à morfologia do depósito dessa amostra, que apresenta uma estrutura mais rugosa que as demais com pequenos grãos arredondados (Figura 5.13 (b)) que pode conferir a mesma uma maior área superficial eletroquimicamente ativa. Na Figura 5.14 (b) é apresentada a diferença entre as densidades de fotocorrente e de corrente sem irradiação UV ($\Delta I = I_{\text{foto}} - I_{\text{d}}$) em função do tempo de TT. Observa-se claramente que o compósito TiO_2/FC tratado termicamente por 2 h possui a mais alta densidade de fotocorrente, cerca de $0,46 \text{ mA.cm}^{-2}$, significativamente maior do que a ΔI dos compósitos com 3 e 4 h de TT e do compósito sem TT. Esta melhor eficiência no desempenho de fotoeletroatividade pode ser atribuída à morfologia do compósito $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$, em que a presença de nanopartículas de TiO_2 distribuídas homoganeamente sobre toda a superfície do compósito pode contribuir para minimizar a recombinação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotogerados, potencializando a resposta fotoeletroquímica do eletrodo. De acordo com a literatura, menores partículas de TiO_2 , bem como sua distribuição uniforme na superfície do eletrodo, geram melhorias na eficiência de separação dos portadores de cargas, diminuindo a recombinação dos pares e^-/h^+ (SPATARU et al., 2015). Desta forma, a amostra $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$ seria o compósito mais indicado para aplicação na degradação eletroquímica foto-assistida do corante VB.

Figura 5.14 – Respostas fotoeletroquímicas e valores de ΔI dos compostos binários TiO_2/FC .

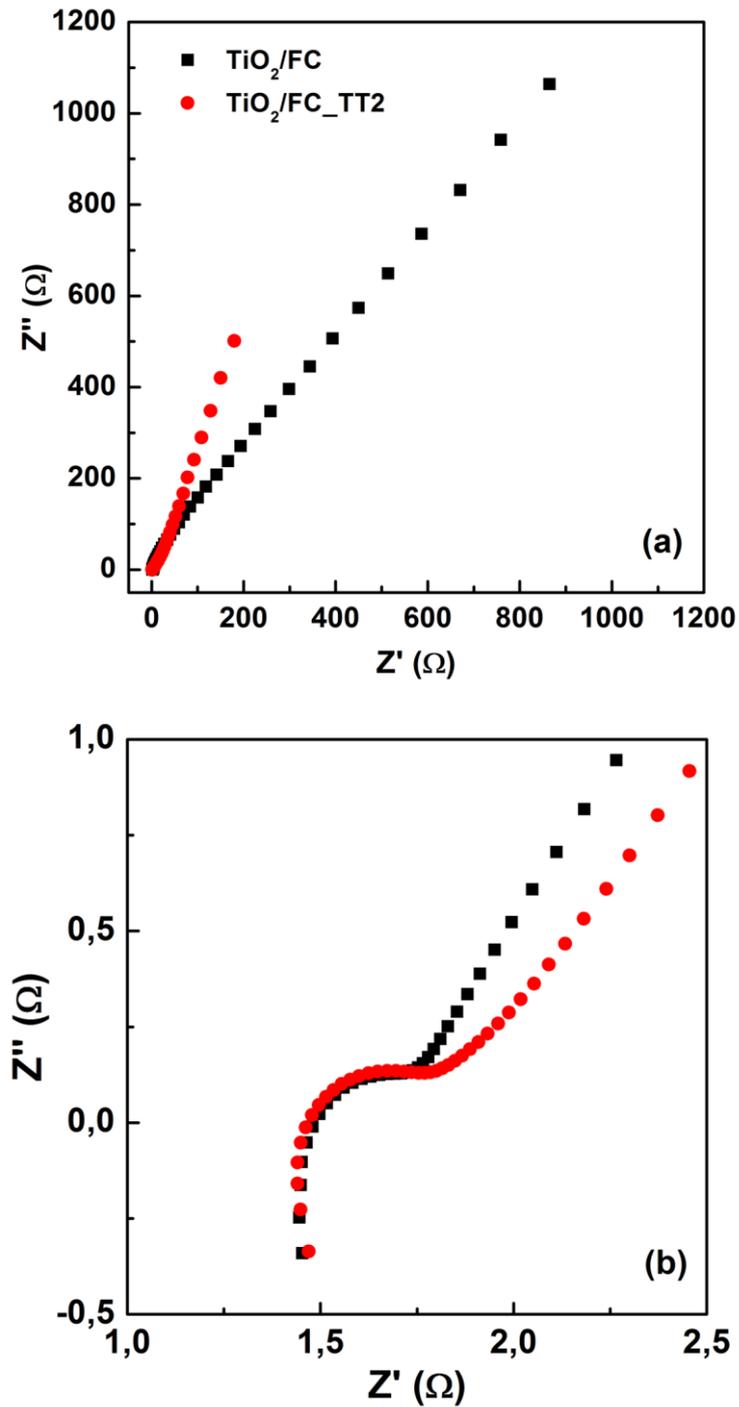


(a) Respostas fotoeletroquímicas dos compostos binários TiO_2/FC submetidos aos tempos de TT de 2, 3 e 4h realizadas na solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl em $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) valores de ΔI dos compostos binários TiO_2/FC em função do tempo de TT obtidos das curvas em (a).

Fonte: Produção do autor.

Para uma investigação mais detalhada do comportamento eletroquímico das amostras de TiO_2/FC e $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$ foram realizadas análises de EIE das mesmas. A Figura 5.15 exibe os diagramas de Nyquist dos compostos TiO_2/FC e $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$, com ampliação da região de altas frequências.

Figura 5.15 – Diagramas de Nyquist dos compostos binários TiO_2/FC .



(a) Diagramas de Nyquist dos compostos binários TiO_2/FC e TiO_2/FC com TT de 2h.

(b) Ampliação do diagrama na região de altas frequências.

Fonte: Produção do autor.

No caso do compósito TiO_2/FC , apesar do mesmo possuir uma R_{ct} baixa ($\sim 0,5 \Omega$ - Figura 5.15 (b)), seu módulo de impedância foi alto, o que indica um comportamento mais resistivo do eletrodo, como pode observado na Figura 5.15 (a). Por outro lado, apesar do eletrodo $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$ apresentar uma R_{ct} próxima ao eletrodo TiO_2/FC ($\sim 0,5 \Omega$), verifica-se que seu módulo de impedância foi bem menor quando comparado ao sem tratamento térmico. Além disso, o eletrodo $\text{TiO}_2/\text{FC_TT2}$ apresentou um comportamento mais capacitivo, indicando maior acúmulo de carga, resultando numa alta densidade eletrônica na superfície do eletrodo, o que pode favorecer o processo de remoção do corante.

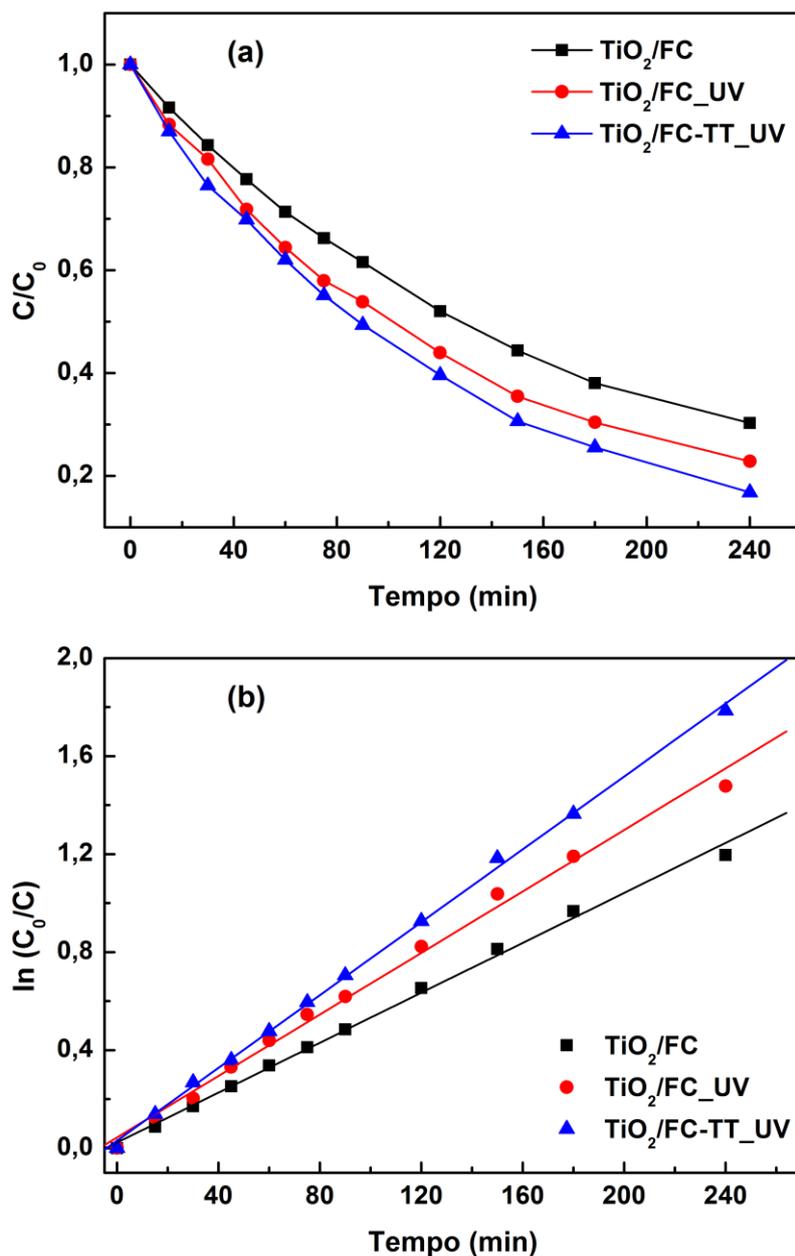
Mediante todos os resultados apresentados neste capítulo foi possível estabelecer as melhores condições para obtenção do compósito binário TiO_2/FC para aplicação na degradação eletroquímica e/ou eletroquímica foto-assistida do corante VB. As condições otimizadas foram: (i) pré-tratamento anódico de 30 min na superfície da FC; (ii) tempo de deposição de TiO_2 de 30 min e (iii) tratamento térmico de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

5.4 Aplicação dos compósitos binários TiO₂/FC na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB

Os experimentos de degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB foram realizados para avaliar o desempenho dos compósitos binários TiO₂/FC. Para efeito de comparação, foram utilizados os compósitos binários TiO₂/FC sem TT e com TT de 2h, sendo nomeados como TiO₂/FC e TiO₂/FC-TT, respectivamente. Para diferenciar os dois tratamentos, os compósitos sob irradiação UV foram designados como TiO₂/FC_UV e TiO₂/FC-TT_UV. Foram eletrolisados 100 ppm do corante VB em 0,1 mol.L⁻¹ K₂SO₄ aplicando-se densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻² durante 300 min, sem irradiação e sob irradiação UV. Todos os experimentos foram feitos mantendo-se constantes a temperatura (25 °C) e agitação mecânica da solução. Nesta etapa foram utilizados eletrodos com área exposta de 4,4 cm².

Na Figura 5.16 (a) são apresentadas as curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para os compósitos TiO₂/FC, TiO₂/FC_UV e TiO₂/FC-TT_UV. Nota-se, na Figura 5.16 (a), uma diminuição da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para todos os eletrodos utilizados, tanto para o processo eletroquímico como para o eletroquímico foto-assistido.

Figura 5.16 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB e gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para os compostos binários TiO_2/FC em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



(a) Curvas de decaimento da concentração do corante VB e (b) gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de eletrólise para os eletrodos: TiO_2/FC , $\text{TiO}_2/\text{FC_UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{FC-TT_UV}$ em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser observado na Figura 5.16 (a), o eletrodo TiO₂/FC apresentou no final do processo eletroquímico ~66% de descoloração do corante. Levando em consideração que não há participação da irradiação UV no processo de oxidação do corante, essa descoloração é devido à formação de radicais hidroxilas •OH originados da eletro-oxidação da água, conforme a reação:



Já para o processo de degradação eletroquímica foto-assistida, observa-se que ambos os eletrodos (TiO₂/FC_UV e TiO₂/FC-TT_UV) apresentaram aumento da eficiência do processo de remoção do corante, onde o eletrodo TiO₂/FC-TT_UV atingiu ~85% de descoloração. Provavelmente, esse aumento na eficiência de remoção deve-se a maior geração de radicais •OH na superfície do ânodo, tanto fotoquimicamente quanto eletroquimicamente, de acordo com as equações (2.1) e (5.2), e também deve-se a diminuição de recombinação dos pares elétrons-buracos, através do circuito elétrico externo que conduz os elétrons para o cátodo deixando os buracos livres para oxidar o composto orgânico (Equação (2.4) e gerar mais radicais •OH pela oxidação da água (2.2) e (2.3). O comportamento superior do eletrodo TiO₂/FC-TT_UV comparado ao TiO₂/FC_UV pode estar associado à formação adicional de •OH, uma vez que o TT melhora a cristalinidade do TiO₂ na fase anatase, aumentando sua atividade fotocatalítica, gerando mais radicais hidroxilas •OH quando excitado com luz UV. Segundo a literatura, dentre as fases cristalinas do TiO₂ a fase anatase é a que apresenta maior atividade fotocatalítica sob irradiação UV (LUTTRELL et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

Todos os experimentos demonstraram que tanto a degradação eletroquímica como a fotoeletroquímica do VB seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à remoção da cor. Sendo assim, através do coeficiente angular obtido a partir da Figura 5.16 (b) foi determinado a constante de velocidade de reação aparente (k_{ap}) para todos os experimentos. Na Tabela 5.5 são apresentadas as constantes de velocidade aparente em função dos eletrodos e processos utilizados. Nota-se pelos valores da k_{ap} que o eletrodo

TiO₂/FC-TT_UV apresentou maior eficiência de degradação com a maior constante cinética. Além disso, os valores da k_{ap} aumentaram com o uso da combinação de irradiação UV e TiO₂ com TT, confirmando um efeito sinérgico entre eles, promovendo a remoção do composto orgânico.

Tabela 5.5 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB para cada eletrodo utilizado.

Amostra	k_{ap} ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
TiO ₂ /FC	5,09
TiO ₂ /FC_UV	6,28
TiO ₂ /FC-TT_UV	7,43

Valores de k_{ap} para a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB em 10 mA.cm⁻² para os eletrodos: TiO₂/FC, TiO₂/FC_UV e TiO₂/FC-TT_UV. Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.6 apresenta uma comparação de alguns resultados publicados na literatura com relação ao processo eletroquímico e eletroquímico foto-assistido de compostos orgânicos, utilizando diferentes materiais de eletrodo e condições experimentais. Entre os materiais ânodos apresentados testados no processo eletroquímico e fotoeletroquímico o composto TiO₂/FC-TT_UV, obtido neste trabalho, apresentou maior desempenho na remoção de cor com a maior constante cinética, levando em consideração a densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

Tabela 5.6 – Comparação dos resultados de degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida usando diferentes eletrodos e corantes.

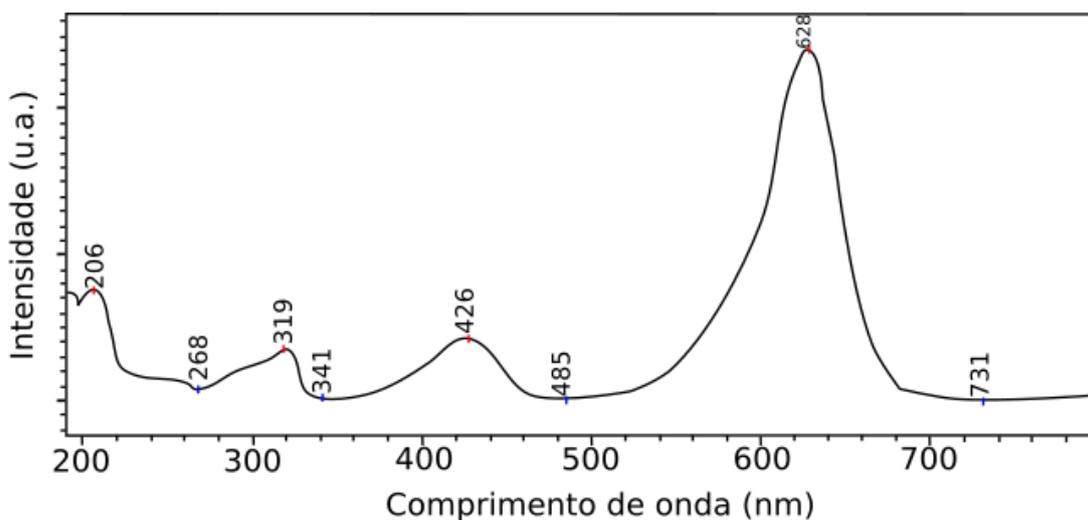
Eletrodo	Processo	Corante	Condições experimentais	% descoloração	k_{ap} ($\times 10^{-3}$ min⁻¹)	Referência
TiO ₂ /FC	F	Verde Brilhante	100 ppm, 10 mA.cm ⁻² , 4,4 cm ²	85	7,4	Este trabalho
SS/PbO ₂	E	Amaranto	0,015 mM, 25 mA.cm ⁻² , 4 cm ²	70	5,3	(ELAISSAOUI et al., 2019)
Ti/Pt	E	Verde Malaquita	150 ppm, 5,6 mA.cm ⁻² , 90 cm ²	90	-	(SINGH et al., 2016)
TiRuSnO ₂	E	Alaranjado de metila	100 ppm, 1,5 A, 50 cm ²	69	5,6	(LABIADH et al., 2016)
Au/TiO ₂ /Au/TiO ₂	F	Alaranjado de metila	5 ppm, 30 mA.cm ⁻² , 7,1 cm ²	68	5,5x10 ⁻⁶	(FU et al., 2017)
TiO ₂	F	Vermelho de metila	25 ppm, 30 mA.cm ⁻² , 1 cm ²	40	-	(CERRO-LOPEZ et al., 2014)
TiO ₂	F	Verde malaquita	30 ppm, 4 V, 4 cm ²	30	4,8	(ZHOU et al., 2016)

E = Processo eletroquímico; F = Processo eletroquímico foto-assistido; SS = aço inoxidável.

Fonte: Ver coluna Referência.

Embora a degradação eletroquímica foto-assistida pareça representar um método apropriado para a remoção do corante VB de águas contaminadas, para verificar a eficiência do processo de degradação do corante foi necessário avaliar a formação de intermediários de degradação durante o processo de eletrólise e/ou fotoeletrólise. Desta forma, a formação de intermediários e/ou produtos durante as eletrólises foi analisada por HPLC. Primeiramente foi feita uma varredura no intervalo de 190 nm a 800 nm, utilizando o HPLC com detector de arranjo de fotodiodos com uma solução aquosa de 100 ppm do corante VB, para conhecimento das bandas de absorção UV-vis deste corante. Como pode ser observado na Figura 5.17 o corante VB possui quatro bandas características de absorção no espectro UV-vis, 206 nm, 319 nm, 426 nm e 628 nm. A banda em 426 nm é atribuída à cor verde associada ao grupo azo (-N=N-) (grupo cromóforo) e as bandas em 206 nm e 319 nm referem-se à transição $\pi - \pi^*$ de sistemas conjugados presentes nos compostos aromáticos que compõem a solução do corante VB (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Portanto, a formação de intermediários e/ou produtos durante a eletrólise foi analisada por HPLC, utilizando-se o comprimento de onda em 206 nm, uma vez este comprimento de onda está relacionado com a quebra do anel aromático do corante VB.

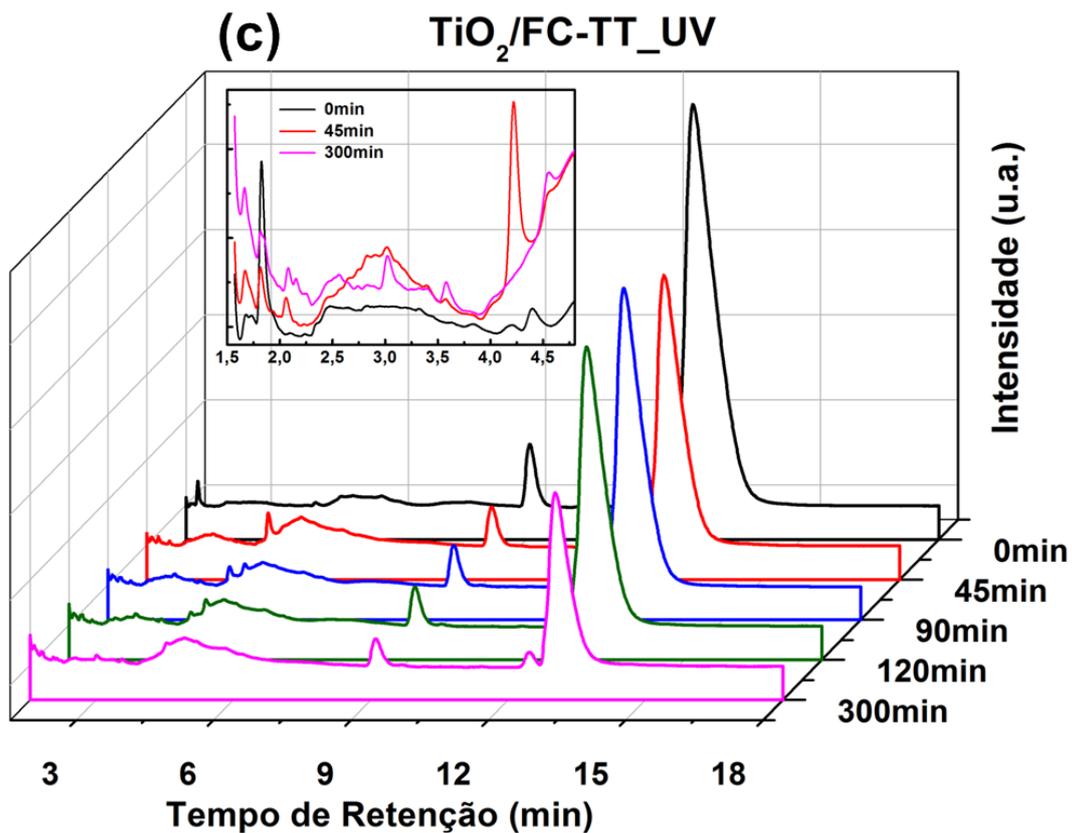
Figura 5.17 – Curva de absorção espectral de uma solução aquosa de 100ppm do corante VB.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.18 são apresentados os cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB após 0, 45, 90, 120 e 300 min do tratamento eletroquímico ou fotoeletroquímico utilizando os compósitos TiO_2/FC e $\text{TiO}_2/\text{FC-TT}$. Os *insets* mostram as ampliações dos cromatogramas no intervalo de 1,5 a 4,8 min de tempo de retenção da solução contendo o corante VB sem tratamento e após 45 e 300 min dos ensaios eletrolíticos/fotoeletrolíticos. O perfil cromatográfico do corante VB caracteriza-se por um pico de maior intensidade com tempo de retenção de 12,5 min relacionado diretamente ao corante VB e um pico de menor intensidade em torno de 9 min que pode estar associado a impurezas do reagente, tendo em vista que o corante utilizado foi de 90%.

Observando-se o perfil cromatográfico do VB utilizando o compósito binário TiO_2/FC (Figura 5.18 (a)), nota-se uma diminuição na intensidade do pico do VB após 120 min de eletrólise juntamente com o aparecimento de outros pequenos picos com menor tempo de retenção, que implica na presença de compostos orgânicos com cadeias alifáticas menores que do corante em estudo. Essa diminuição da aromaticidade é importante do ponto de vista ambiental, uma vez que estas moléculas formadas tendem a ser biodegradáveis (HONGWEI; ZHANPENG; SHAOQI, 2004; MIGLIORINI et al., 2016b). Por outro lado, comparando-se o perfil cromatográfico do VB dos compósitos binários TiO_2/FC e $\text{TiO}_2/\text{FC-TT}$ utilizando-se o processo eletroquímico foto-assistido (Figura 5.18 (b) e (c)), observa-se uma queda mais acentuada na intensidade do pico do VB com o aparecimento de maior quantidade de intermediários formados quando se utiliza o eletrodo $\text{TiO}_2/\text{FC-TT}$. Este resultado demonstra que esse eletrodo apresentou o melhor desempenho no processo de degradação foto-assistida do corante VB, em concordância com os resultados discutidos anteriormente.

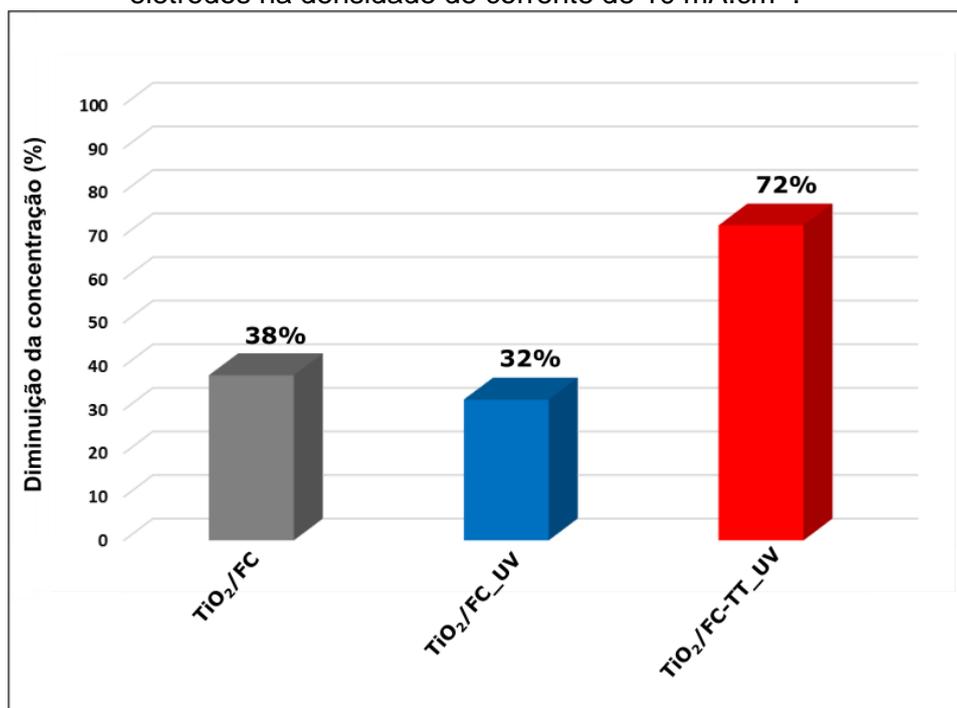


Cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB para os eletrodos (a) TiO_2/FC , (b) $\text{TiO}_2/\text{FC_UV}$ e (c) $\text{TiO}_2/\text{FC-TT_UV}$ em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. *Insets*: Ampliação na região inicial dos tempos de retenção para cada eletrodo.

Fonte: Produção do autor.

Para quantificar o desempenho de todos os ensaios de degradação uma curva de calibração com o reagente VB foi construída, a partir das análises de HPLC, e determinou-se a concentração do VB (ppm) ao final de cada eletrólise. A Figura 5.19 apresenta a porcentagem de diminuição da concentração para todos os eletrodos e processos em estudo.

Figura 5.19 – Variação da porcentagem de remoção do corante VB para diferentes eletrodos na densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .



Variação da porcentagem de diminuição da concentração do corante VB a partir das análises de HPLC para os eletrodos: TiO₂/FC, TiO₂/FC_UV e TiO₂/FC-TT_UV.

Fonte: Produção do autor.

De modo geral, todos os eletrodos apresentaram remoção do corante VB. Comparando-se a diminuição da concentração do VB quando utilizando o eletrodo TiO₂/FC sem irradiação e sob irradiação UV, observa-se uma eficiência menor no processo eletroquímico foto-assistido em relação ao processo eletroquímico. Como pode ser observado na Figura 5.18 (b), essa pseudo piora pode estar relacionada à formação de intermediários/subprodutos de degradação que possuem tempo de retenção próximo ao do VB, levando a uma sobreposição de picos, gerando um resultado errôneo quantitativamente. Porém é importante ressaltar, que a irradiação UV resultou em um maior número de intermediários (10 intermediários), indicando que houve uma melhora no processo de degradação do VB. Por outro lado, a porcentagem de diminuição da concentração do VB quando se utiliza o eletrodo TiO₂/FC-TT_UV foi aproximadamente duas vezes maior em relação ao eletrodo TiO₂/FC no processo eletroquímico foto-assistido. Portanto, estes resultados demonstram que a sinergia entre a fotocatalise e o TT potencializa a eficiência do processo de degradação eletroquímica do corante VB.

6 COMPÓSITO TERNÁRIO TiO₂/DDB/FC

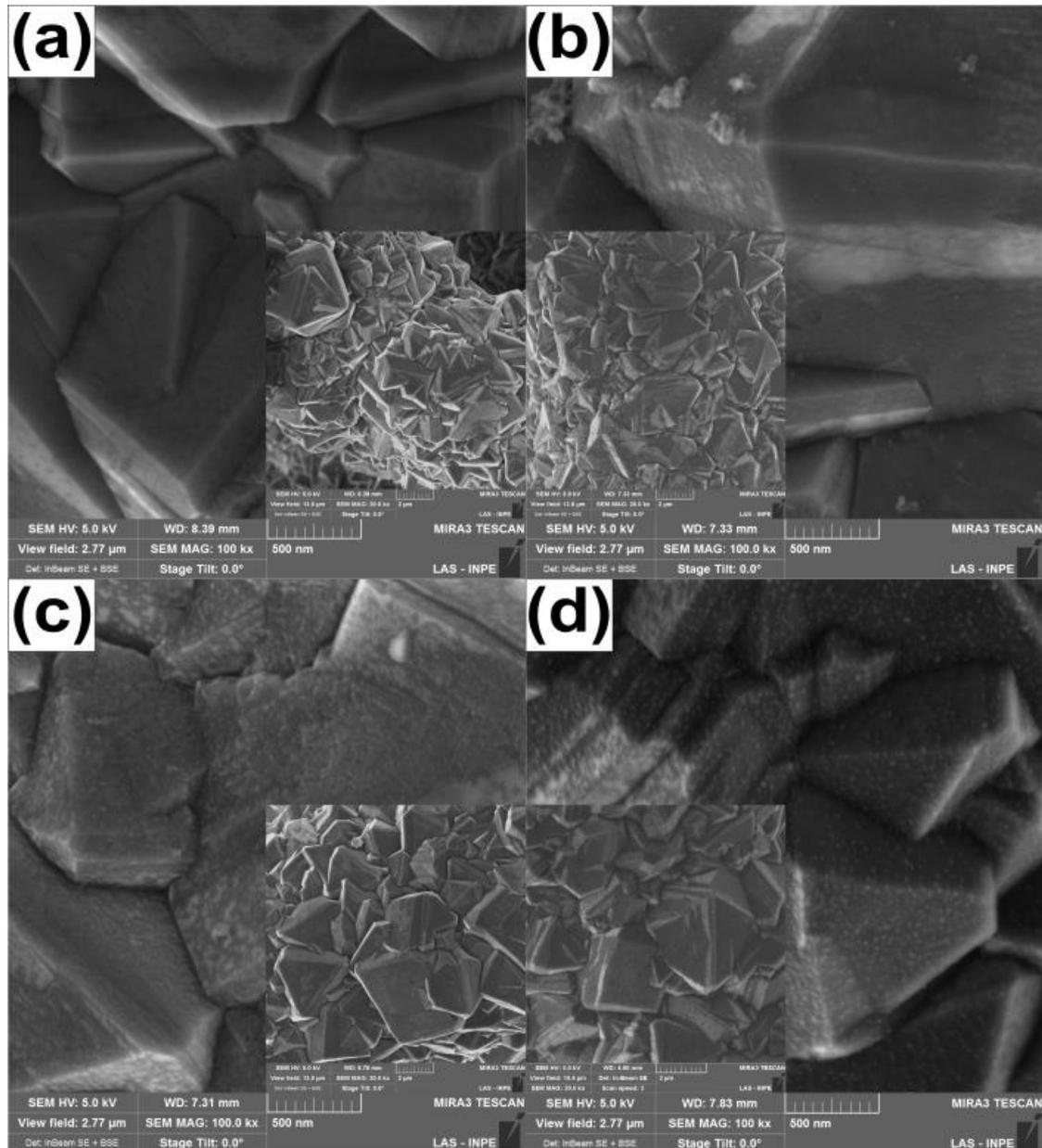
Neste capítulo são apresentados os resultados morfológicos, estruturais e eletroquímicos referente ao estudo da influência do tempo de deposição de TiO₂ para obtenção dos compósitos ternários TiO₂/DDB/FC1000. Além disso, são discutidos os resultados da aplicação do compósito ternário em condições otimizadas na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante Verde Brilhante. Os compósitos ternários foram obtidos apenas no binário DDB/FC1000, pois como mostrado no capítulo 4, o mesmo apresentou melhor desempenho na degradação eletroquímica do corante Verde Brilhante, doravante designado apenas como DDB/FC. O tempo de deposição de TiO₂ no substrato DDB/FC foi estudado a fim de avaliar a sua influência no desempenho fotoeletrocatalítico do compósito.

6.1 Estudo do tempo de deposição de TiO₂ no substrato DDB/FC

Os depósitos de TiO₂ nas amostras de DDB/FC foram realizados em potencial fixo de 0,75 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) em uma solução aquosa de 5 mmol.L⁻¹ TiCl₃ + 0,1 mol.L⁻¹ KCl nos tempos de 5, 15, 30 e 60 min. Esses compósitos foram nomeados como TiO₂/DDB/FC_5, TiO₂/DDB/FC_15, TiO₂/DDB/FC_30 e TiO₂/DDB/FC_60, considerando os tempos de deposição de TiO₂.

A Figura 6.1 mostra as imagens de FEG-SEM dos compósitos TiO₂/DDB/FC para diferentes tempos de deposição de TiO₂. Como pode ser observado no *inset* de cada imagem, e como esperado para uma modificação com TiO₂, a morfologia do substrato DDB/FC foi mantida para todos os tempos de deposição. Estes, por mostrarem uma ampliação menor, permitem uma visualização mais geral da superfície do diamante. Além disso, com exceção da amostra com 5 min de depósito, todas as amostras apresentaram modificação na superfície do DDB, com uma camada de TiO₂ cobrindo parcialmente as faces de diamante. Esse resultado é bastante desejável, pois devido ao fato de ainda haver faces de DDB expostas, as propriedades eletroquímicas do mesmo podem contribuir para a aplicação dos compósitos ternários na degradação eletroquímica foto-assistida.

Figura 6.1 – Imagens FEG-SEM dos compostos ternários TiO₂/DDB/FC.



Imagens de FEG-SEM dos compostos ternários TiO₂/DDB/FC para os tempos de deposição de TiO₂: (a) 5 min; (b) 15 min, (c) 30 min e (d) 60 min, com aumento de 100kx. *Insets*: amostras com aumento de 20kx.

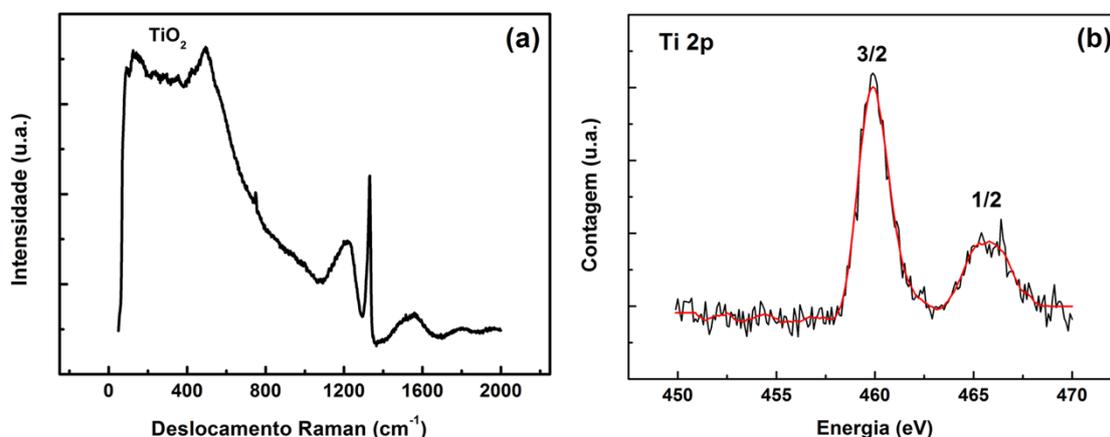
Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.1 (a), com uma ampliação maior, é possível notar que a amostra com 5 min de deposição de TiO₂ não apresentou nenhuma mudança aparente na superfície das faces do diamante. No entanto, após 15 min de depósito, Figura 6.1 (b), observa-se que uma fina camada de TiO₂ apareceu, principalmente nas faces dos grãos mais externos e expostos. Esta tendência aumentou para 30 min de deposição, Figura 6.1 (c), onde sobre as faces dos

grãos pode ser observado um revestimento fino com texturas mais lisas e/ou mais rugosas. Após 60 min de deposição (Figura 6.1 (d)), observa-se que uma textura de filme mais rugoso e homogêneo torna-se dominante cobrindo os grãos de diamante, além de apresentar pequenas partículas de TiO_2 distribuídas homogeneamente por toda a superfície desse filme. Segundo Spataru et al. (2015) uma morfologia composta por pequenas partículas de TiO_2 distribuídas homogeneamente por toda a superfície do eletrodo pode acarretar a uma maior rugosidade da superfície, com possíveis efeitos benéficos no aumento da área eletroquimicamente ativa e da atividade fotoeletrocatalítica.

Na Figura 6.2 são apresentados os espectros Raman e XPS para o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{30}$. Foi apresentado somente os espectros da amostra $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{30}$ devido as demais apresentarem comportamento similar.

Figura 6.2 – Espectros Raman e XPS do composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{30}$.



(a) Espectro Raman e (b) espectro XPS no modo de alta resolução na região $\text{Ti}2p$ do composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{30}$.

Fonte: Produção do autor.

Como pode ser visto na Figura 6.2 (a) o espectro Raman do composto exibiu os picos característicos de filmes de DDB, evidenciando a alta qualidade dos filmes de DDB obtidos sobre FC. Como mencionado anteriormente, o pico bem definido em 1332 cm^{-1} corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do diamante e as bandas em 500 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} referem-se, respectivamente, à vibração de pares de boro na rede do diamante e à desordem induzida pela

inserção de boro na rede. A banda em torno de 1580 cm^{-1} também está presente e é atribuída a impurezas de carbono sp^2 (AGER et al., 1995; MAY et al., 2008; ASHCHEULOV et al., 2013; BENNET et al., 2013). Quanto a presença de TiO_2 nota-se que o modo de vibração anatase $E_{g(1)}$ está claramente presente, enquanto os outros modos do TiO_2 anatase foram encobertos pela banda em 500 cm^{-1} , devido a presença de boro no filme DDB.

Para confirmar a presença de TiO_2 na superfície do substrato DDB/FC, foi realizada a análise por XPS. A análise do compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{30}$, realizada no modo de alta resolução na região do $\text{Ti}2p$, é mostrada na Figura 6.2 (b). Como pode ser observado, os picos em 464,5 e 458,5 eV representam o $\text{Ti}2p_{1/2}$ e $\text{Ti}2p_{3/2}$ do Ti^{4+} , respectivamente, ambos em concordância com a literatura (NAUMKIN et al., 2012), confirmando a presença de TiO_2 na superfície do DDB/FC.

Nota-se a partir dos resultados morfológico e estrutural que foi possível obter com sucesso um filme fino de TiO_2 sobre DDB/FC a partir do método de eletrodeposição. Pelas imagens de FEG-SEM observou-se que o tempo de deposição de TiO_2 influenciou a quantidade e a morfologia do filme de TiO_2 formado. Para avaliar o tempo de deposição de TiO_2 mais adequado para o propósito desse estudo, foram analisadas as respostas eletroquímicas desses compostos com exceção da amostra de $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_5$ por esta não ter apresentado depósito aparente de TiO_2 .

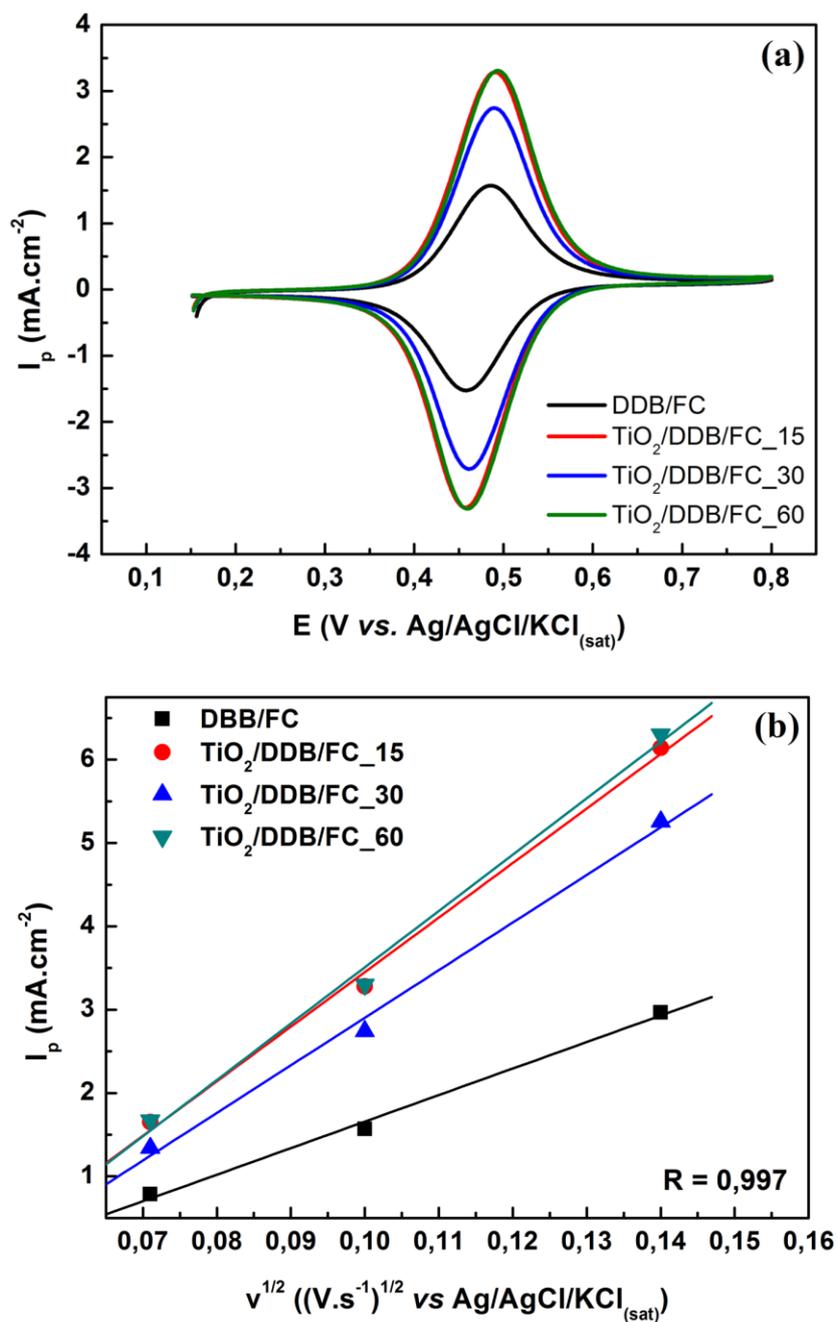
6.1.1 Comportamento eletroquímico dos compostos ternários $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$

A Figura 6.3 (a) apresenta os comportamentos ciclovoltagemétricos do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para o DDB/FC e os compostos ternários $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ para diferentes tempos de deposição de TiO_2 na velocidade de varredura de $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e a Figura 6.3 (b) mostra a relação entre I_{pa} e $v^{1/2}$ para cada amostra nas velocidades de varredura de 5, 10 e $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nota-se na Figura 6.3 (a) que todos os voltamogramas apresentam picos bem definidos. Assim, considerando os critérios de reversibilidade definidos no Capítulo 5

(comportamento reversível $\Delta E_p \leq 60$ mV), todos os eletrodos apresentam comportamento reversível, com valores de ΔE_p de 29 mV, 36 mV, 29 mV e 33 mV para DDB/FC, TiO₂/DDB/FC₁₅, TiO₂/DDB/FC₃₀ e TiO₂/DDB/FC₆₀, respectivamente. Em relação ao tempo de deposição de TiO₂ pode-se notar que a intensidade da corrente de pico dos compósitos TiO₂/DDB/FC foi maior do que a apresentada para o eletrodo DDB/FC. Uma hipótese levantada por Shi et al. (SHI et al., 2015) é que o TiO₂ sobre o DDB pode adsorver íons e aumentar a eficiência de transferência de carga e elétrons, aumentando a intensidade da corrente. Verifica-se ainda que a intensidade da corrente para o eletrodo TiO₂/DDB/FC₃₀ foi menor que para os outros dois eletrodos (TiO₂/DDB/FC₁₅ e TiO₂/DDB/FC₆₀). Especula-se que esta variação na intensidade da corrente de pico para estes diferentes compósitos pode estar associada às diferentes rugosidades do TiO₂, simplesmente associada a cada estágio de deposição dos mesmos, a qual está diretamente associada aos números de sítios ativos na superfície para o processo de transferência de elétrons. Além disso, de acordo com Figura 6.3 (b), a clara relação linear ($R=0,997$) mostra que o processo de oxidação está limitado por difusão.

Comparando a reversibilidade dos dois substratos utilizados para a deposição de TiO₂, DDB/FC ($\Delta E_p = 29$ mV) e FC ($\Delta E_p = 239,6$ mV), nota-se que o substrato DDB/FC apresenta melhor reversibilidade que o substrato de FC (Figura 5.10 (a)). Este comportamento pode ser atribuído principalmente a dois fatores: (i) ao aumento da condutividade do eletrodo DDB/FC, controlado pelo nível de dopagem de boro, onde a condutividade da FC torna-se menos dominante à medida que os filmes de DDB cobrem as mesmas (ALMEIDA et al., 2005) e (ii) as FCs utilizadas para a obtenção do compósito binário TiO₂/FC foram oxidadas, o que aumenta a resistividade do eletrodo, piorando a resposta eletroquímica (ALMEIDA et al., 2018). De modo geral, estes resultados mostraram que após o depósito de TiO₂, independentemente do tempo de depósito, foi possível manter a excelente reversibilidade dos eletrodos.

Figura 6.3 – Voltamogramas cíclicos e relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ dos compósitos ternários TiO_2 /DDB/FC em diferentes velocidades de varredura.



(a) Voltamogramas cíclicos do DDB/FC e dos compósitos ternários TiO_2 /DDB/FC com 15, 30 e 60 min de deposição de TiO_2 , realizados em 10 mV.s^{-1} em solução de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e (b) relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ de todos os eletrodos.
 Fonte: Produção do autor.

A Tabela 6.1 mostra os valores da área superficial eletroquímica específica (SESA) para todas as amostras, calculado a partir da equação (5.1) e do coeficiente angular das retas (Figura 6.3 (b)).

Tabela 6.1 – Valores da SESA para DDB/FC e os compósitos ternários TiO₂/DDB/FC.

Amostra	SESA (cm².cm⁻³)
DDB/FC	42,6
TiO ₂ /DDB/FC_15	95,4
TiO ₂ /DDB/FC_30	83,3
TiO ₂ /DDB/FC_60	98,5

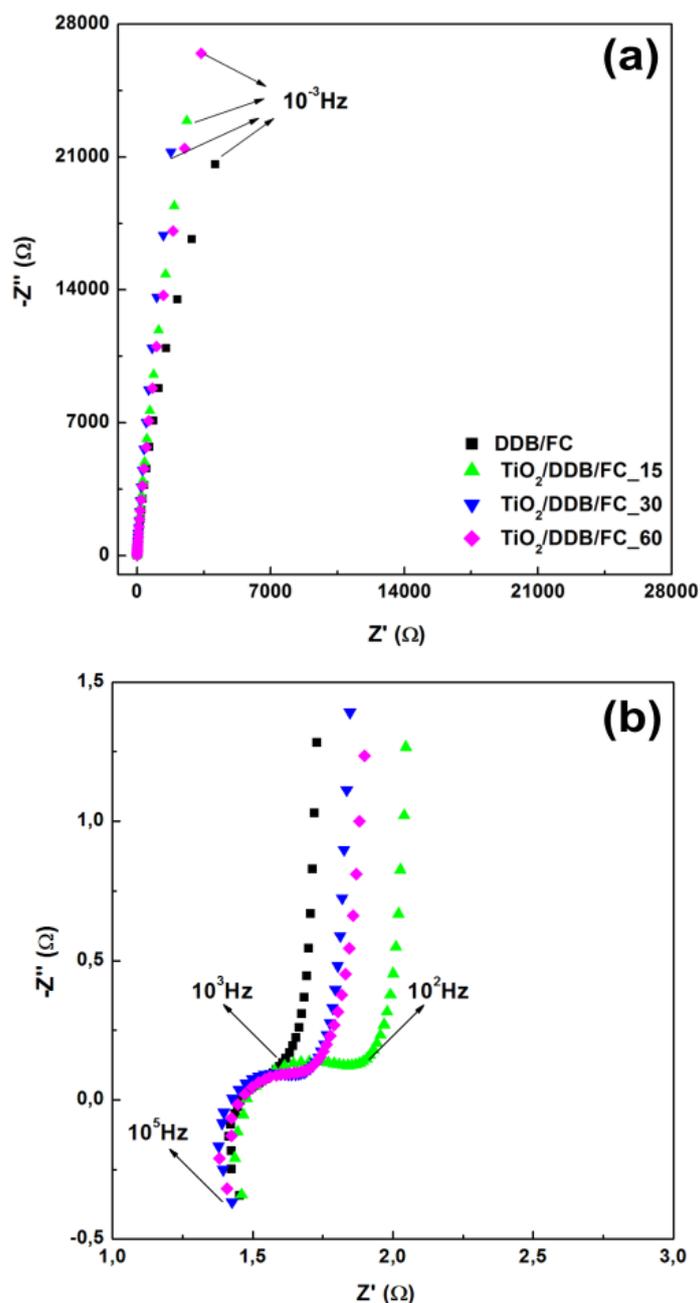
Valores da SESA para DDB/FC e os compósitos ternários TiO₂/DDB/FC com 15, 30 e 60 min de deposição de TiO₂.

Fonte: Produção do autor.

Nota-se que o depósito de TiO₂ contribuiu para o aumento do valor da SESA para todos os compósitos ternários em comparação com o valor desta para o DDB/FC. Este comportamento certamente também está associado com a morfologia dos mesmos e corrobora com a variação observada no eletrodo TiO₂/DDB/FC_30. Ainda, é importante destacar a alta sensibilidade de medidas eletroquímicas mesmo em mudanças de morfologia aparentemente imperceptíveis. De fato, todos os processos de deposição passam por estágios de nucleação e coalescência até a formação das primeiras camadas, dependendo do tipo de superfície assim como da taxa de deposição, entre outros parâmetros. No primeiro estágio observado visualmente pela imagem Figura 6.1 (b) os pequenos aglomerados de TiO₂ sobre a textura do diamante promoveu esse abrupto aumento de área. No estágio seguinte a essa textura, inicia-se algum tipo de coalescência que poderia minimizar a rugosidade inicial pelo preenchimento de regiões com uma fina camada de filme. Finalmente, no terceiro estágio mostrado, Figura 6.1 (d), novas texturas podem ser formadas sobre camadas coalescidas aumentando a espessura da mesma e promovendo uma superfície mais rugosa que levaria ao maior valor da SESA para TiO₂/DDB/FC_60.

A Figura 6.4 (a) mostra os diagramas de Nyquist do substrato DDB/FC e dos compósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ obtidos com diferentes tempos de deposição de TiO_2 e a Figura 6.4 (b) corresponde a ampliação na região de altas frequências.

Figura 6.4 – Diagramas de Nyquist de DDB/FC e dos compósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$.



(a) Diagramas de Nyquist do substrato DDB/FC e dos compósitos ternários $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ para os tempos de deposição de 15, 30 e 60 min. (b) Ampliação do diagrama na região de altas frequências.

Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.4 (a) pode-se observar o perfil geral de todos os eletrodos analisados, no qual todos apresentaram um comportamento mais capacitivo. Esse comportamento pode favorecer o processo de degradação do corante, pois indica maior acúmulo de carga que resulta em maior densidade eletrônica na superfície do eletrodo. Utilizando a metodologia descrita na seção 5.2.1, a partir da ampliação do diagrama Nyquist (Figura 6.4 (b)), foram calculados os valores de R_{ct} para esses compósitos, apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Valores de R_{ct} para DDB/FC e os compósitos ternários TiO_2 /DDB/FC.

Amostra	R_{ct} (Ω)
DDB/FC	0,30
TiO_2 /DDB/FC_15	0,50
TiO_2 /DDB/FC_30	0,30
TiO_2 /DDB/FC_60	0,36

Valores de R_{ct} para o substrato DDB/FC e os compósitos ternários TiO_2 /DDB/FC com 15, 30 e 60 min de deposição de TiO_2 .

Fonte: Produção do autor.

Pode-se observar que somente para a amostra com 15 min de deposição houve uma variação mais significativa nos valores de R_{ct} , comparado ao valor do substrato DDB/FC, embora se mantendo em valores muito baixos, na mesma ordem de grandeza. Este resultado mostra que a modificação do DDB/FC com TiO_2 não dificultou o processo de transferência de elétrons na interface solução/eletrodo, mantendo as propriedades eletroquímicas do DDB (SHI et al., 2015). Ainda, esse comportamento corrobora com os resultados de VC onde todos os compósitos TiO_2 /DDB/FC obtidos apresentaram comportamento reversível. É importante mencionar que a R_{ct} dos ternários TiO_2 /DDB/FC foi muito menor que a dos eletrodos binários TiO_2 /FC (Figura 5.11), com exceção do binário TiO_2 /FC_30 que também apresentou uma R_{ct} baixa (0,47 Ω). Esses valores baixos de R_{ct} mostram que os eletrodos TiO_2 /DDB/FC têm condutividades mais altas do que os eletrodos TiO_2 /FC, a qual pode ser atribuída a presença de boro nos filmes de DDB, que aumenta significativamente a condutividade. Este resultado é bastante promissor, pois

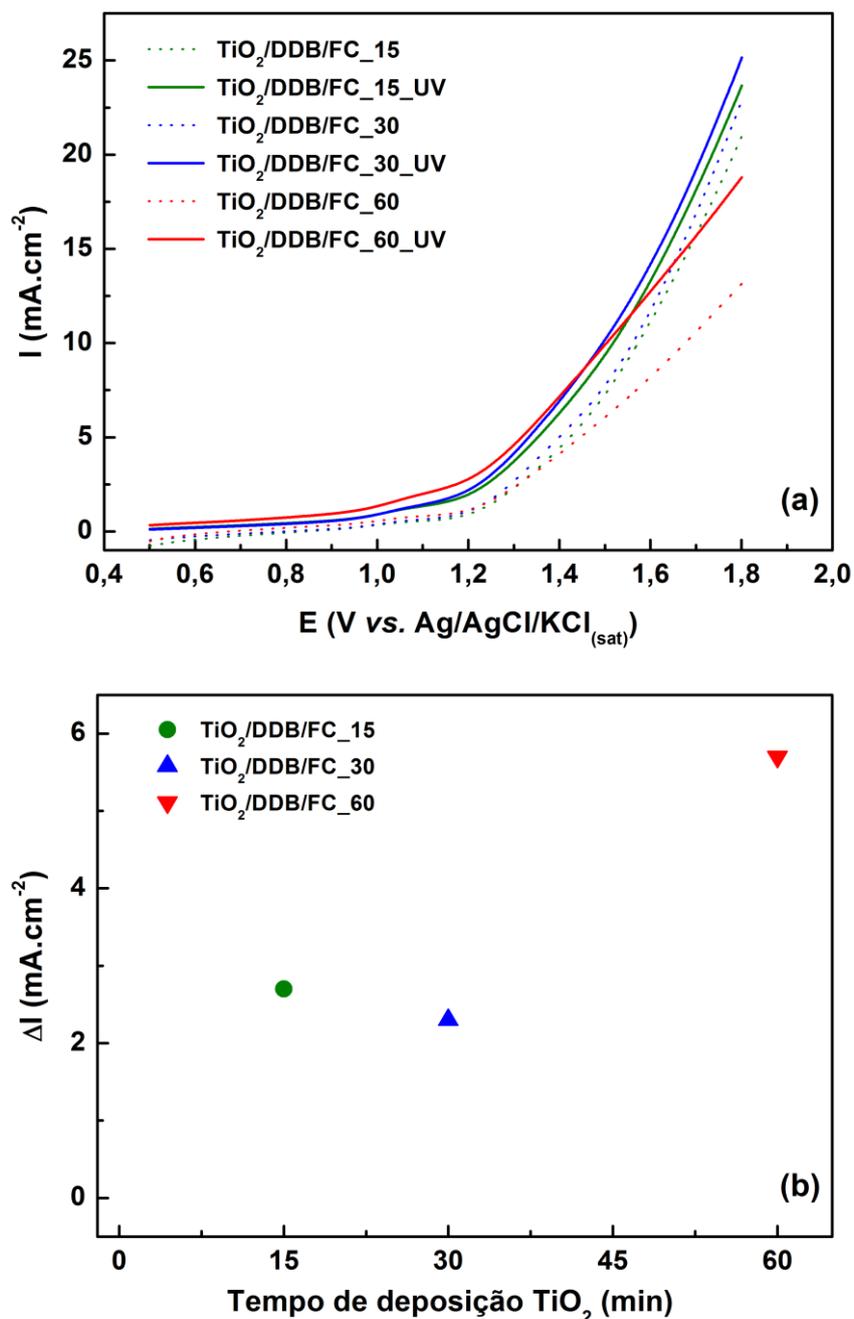
segundo a literatura, eletrodos baseados em TiO₂ com menores valores de R_{ct} apresentam atividades fotocatalíticas mais elevadas (ÂNGELO et al., 2016).

6.1.2 Fotoeletroatividade dos compósitos ternários TiO₂/DDB/FC

Assim como para os compósitos binários, as medidas de atividade fotoeletrocatalítica dos compósitos ternários com diferentes tempos de deposição de TiO₂ foram realizadas por voltametria linear (VL) (curvas I vs. E), sob irradiação intermitente de luz UV em solução de 0,1 mol.L⁻¹ KCl e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. A Figura 6.5 (a) mostra as respostas dos compósitos com diferentes tempos de deposição considerando as densidades de corrente na ausência de luz UV (I_d) e fotocorrente (I_{foto}), onde cada cor representa um par de curvas para cada eletrodo, sendo a linha sólida sob iluminação UV e a linha pontilhada sem iluminação. Na Figura 6.5 (b) é apresentada a diferença entre a densidade de fotocorrente gerada e a densidade de corrente sem irradiação UV ($\Delta I = I_{\text{foto}} - I_d$) em função do tempo de deposição de TiO₂.

Nota-se na Figura 6.5 (a) que todos os eletrodos exibiram resposta de densidade de fotocorrente. Nenhuma corrente fotoanódica foi verificada para o DDB/FC, indicando que essas densidades de corrente fotoanódica estão associadas à presença de TiO₂ nas superfícies dos eletrodos. O aparecimento de uma corrente anódica acima de 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl é referente a evolução de oxigênio, proveniente da quebra da molécula de água. É importante ressaltar que as maiores densidades de corrente na ausência de luz UV para compósitos TiO₂/DDB/FC comparada aos compósitos binários TiO₂/FC são provenientes das suas áreas superficiais eletroquímica específica (Tabela 6.1) mais altas.

Figura 6.5 – Respostas fotoeletroquímicas dos compostos ternários TiO₂/DDB/FC.



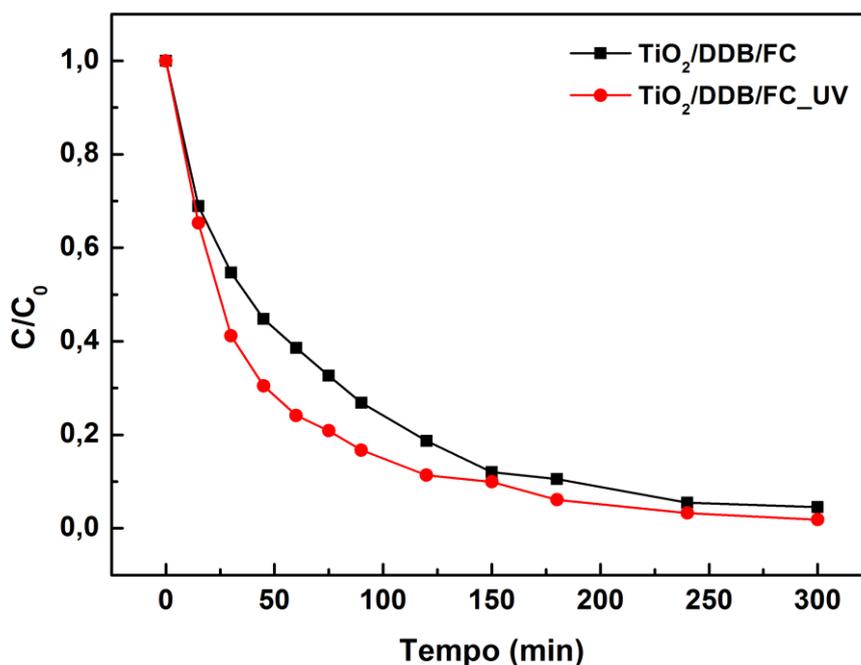
(a) Respostas fotoeletroquímicas dos compostos ternários TiO₂/DDB/FC com 15, 30 e 60 min de deposição de TiO₂, obtidas em 20 mV.s⁻¹ e solução de 0,1 mol.L⁻¹ KCl no intervalo de 0,5 a 1,8 vs. Ag/AgCl/KCl; (b) valores de ΔI dos compostos ternários TiO₂/DDB/FC em função do tempo de deposição de TiO₂ obtidos das curvas em (a).
Fonte: Produção do autor.

Observa-se na Figura 6.5 (b) que a amostra TiO₂/DDB/FC_60 mostra uma diferença entre fotocorrente e corrente sem irradiação UV (ΔI) duas vezes maior que para os outros dois eletrodos. Este comportamento pode ser atribuído a morfologia mais rugosa do filme de TiO₂ com pequenas partículas distribuídas homogêneas que atribuiu a mesma maior área eletroquímica ativa, uma vez que esses fatores influenciam a atividade fotoeletrocatalítica do composto (SPATARU et al., 2015). Da mesma forma a ligeira diminuição de ΔI observada para a amostra TiO₂/DDB/FC_30 pode estar relacionada com a menor área eletroquímica ativa apresentada pela mesma. A partir desses resultados, é possível concluir que, embora o eletrodo TiO₂/DDB/FC_15 tenha apresentado valores de R_{ct} e SESA similares ao eletrodo TiO₂/DDB/FC_60, o eletrodo TiO₂/DDB/FC_60 exibiu uma atividade fotoeletrocatalítica duas vezes maior. Desta forma, visando a aplicação do composto ternário para a degradação eletroquímica foto-assistida do corante VB, o eletrodo TiO₂/DDB/FC_60 foi escolhido, o qual será designado somente como TiO₂/DDB/FC nos itens seguintes desse capítulo.

6.2 Aplicação do composto ternário TiO₂/DDB/FC na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB

Nesta etapa do trabalho foram realizadas degradações eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB utilizando o composto ternário TiO₂/DDB/FC. Para diferenciar os dois tratamentos o composto sob irradiação UV foi designado como TiO₂/DDB/FC_UV. Os tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico foram realizados utilizando 100 ppm do corante VB em 0,1 mol.L⁻¹ K₂SO₄ aplicando 10 mA.cm⁻² por 300 min, com temperatura e agitação mecânica da solução constantes e eletrodos com área exposta de 4,4 cm². Vale ressaltar que o tempo de crescimento dos filmes de DDB no substrato de FC foi de 18h. A Figura 6.6 apresenta as curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para e o composto ternário TiO₂/DDB/FC, sem irradiação e sob irradiação UV.

Figura 6.6 – Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Curvas de decaimento da concentração do corante VB em função do tempo de eletrólise para o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ sem e sob irradiação UV em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Fonte: Produção do autor.

De modo geral, é possível verificar na Figura 6.6 o composto ternário apresentou queda da concentração do corante em função do tempo de eletrólise, tanto durante o tratamento eletroquímico quanto fotoeletroquímico. Comparando os tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico utilizando o eletrodo $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$, é possível avaliar o efeito da irradiação UV. Verifica-se que o eletrodo $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC_UV}$ apresentou uma queda mais acentuada no início do tratamento comparado ao eletrodo $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$. Isto é devido a produção adicional de radicais $\bullet\text{OH}$ e/ou agentes oxidantes através do processo fotoeletrocatalítico. A irradiação UV promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , dando origem a buracos na banda de valência (2.1). Enquanto os elétrons fotogerados são movidos para o cátodo através do circuito elétrico externo, os buracos ficam livres para gerar mais radicais $\bullet\text{OH}$ pela oxidação da água (2.2) ou para oxidar diretamente os orgânicos (2.4). Assim, essa sinergia estabelecida entre os processos de

eletrocatalise e fotocatalise potencializa a remoção do corante, pois possibilita maior geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e diminui a recombinação dos pares elétron/buraco (WANG et al., 2011). Além disso, nota-se que tanto no processo eletroquímico quanto fotoeletroquímico o compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ apresentou grande eficiência na remoção do corante VB e, praticamente, toda a cor foi removida no final dos processos. O compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ sem irradiação UV apresentou 95% de eficiência na remoção da cor do corante, enquanto o compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ sob irradiação UV exibiu 98% de descoloração.

Os experimentos demonstraram que as degradações eletroquímica e fotoeletroquímica do corante seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à remoção da cor. A Tabela 6.3 apresenta as constantes de velocidade de reação aparente (k_{ap}), para o compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$, sem e com irradiação UV.

Tabela 6.3 – Constantes de velocidade aparente para a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB para cada eletrodo utilizado.

Amostra	k_{ap} ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)
$\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$	13,8
$\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{UV}$	19,5

Valores da k_{ap} para o tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido do corante VB em 10 mA.cm^{-2} para os eletrodos: $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ e $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{UV}$.

Fonte: Produção do autor.

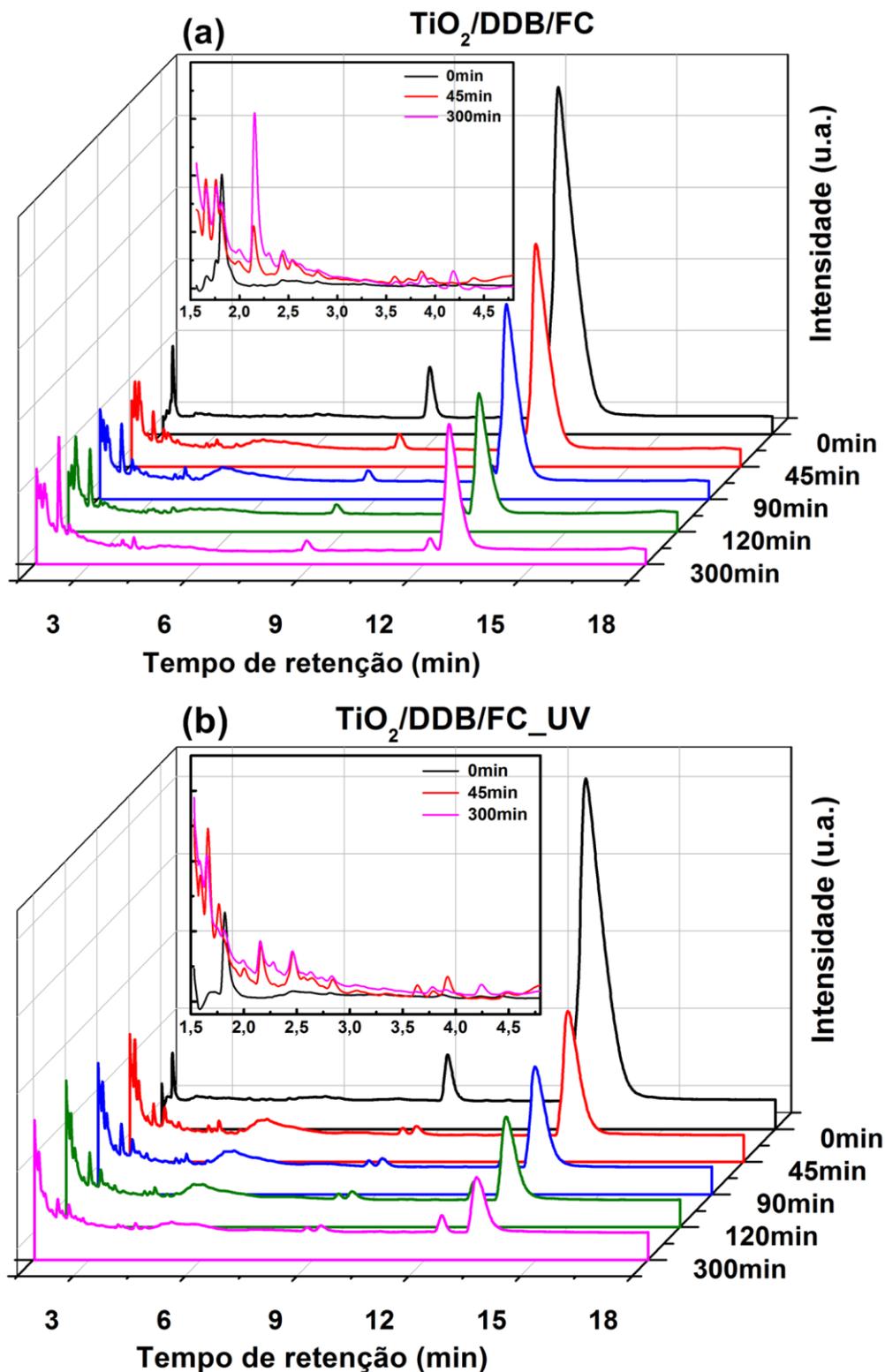
Diante destes valores da k_{ap} sugere-se que houve formação constante de agentes oxidantes para atacar o corante VB em cada tratamento. Observa-se que o tratamento eletroquímico foto-assistido beneficiou o processo de remoção do corante, desde o início do tratamento, aumentando em 31% a velocidade da reação. Este resultado confirma que a combinação da eletrocatalise com a fotocatalise para o compósito $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ aumenta a eficiência da remoção do corante.

Para verificar a degradação completa do corante VB foi necessário avaliar a formação de intermediários de degradação durante o processo eletroquímico e/ou fotoeletroquímico. Desta forma, a formação de intermediários e/ou

produtos durante a eletrólise/fotoeletrólise foi analisada por HPLC. Na Figura 6.7 são apresentados os cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB após 0, 45, 90, 120 e 300 min do tratamento eletroquímico e fotoeletroquímico utilizando o compósito TiO₂/DDB/FC. Os *insets* mostram as ampliações dos cromatogramas no intervalo de 1,5 a 4,8 min de tempo de retenção da solução contendo o corante VB após 0, 45 e 300 min dos ensaios eletrolítico e fotoeletrolítico.

Comparando-se o perfil cromatográfico do VB utilizando o compósito ternário TiO₂/DDB/FC no tratamento eletroquímico e fotoeletroquímico (Figura 6.7 (a) e (b)), nota-se que ambos apresentaram diminuição na intensidade do pico do corante VB (tempo de retenção 12,5 min) do início ao final do processo. A diminuição na intensidade do pico mostra que houve ruptura do anel aromático do corante durante os tratamentos. O eletrodo TiO₂/DDB/FC_UV apresentou uma queda mais acentuada na intensidade do pico do corante. Essa queda mais acentuada está associada a geração adicional de radicais •OH provenientes da irradiação UV, que potencializou a degradação do corante. Além disso, é possível ver que com 45 min houve formação de intermediários de reação com tempos de retenção menores que o tempo de retenção do corante, com aparecimento de maior quantidade de intermediários para o eletrodo TiO₂/DDB/FC_UV. Este resultado evidencia que o eletrodo TiO₂/DDB/FC_UV apresentou maior ruptura do anel aromático do corante VB apresentando o melhor desempenho na degradação do corante, em concordância com os resultados de UV-vis e k_{ap} discutidos anteriormente, onde este compósito apresentou maior velocidade de reação aparente com maior descoloração.

Figura 6.7 – Cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB em função do tempo de eletrólise para o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$.

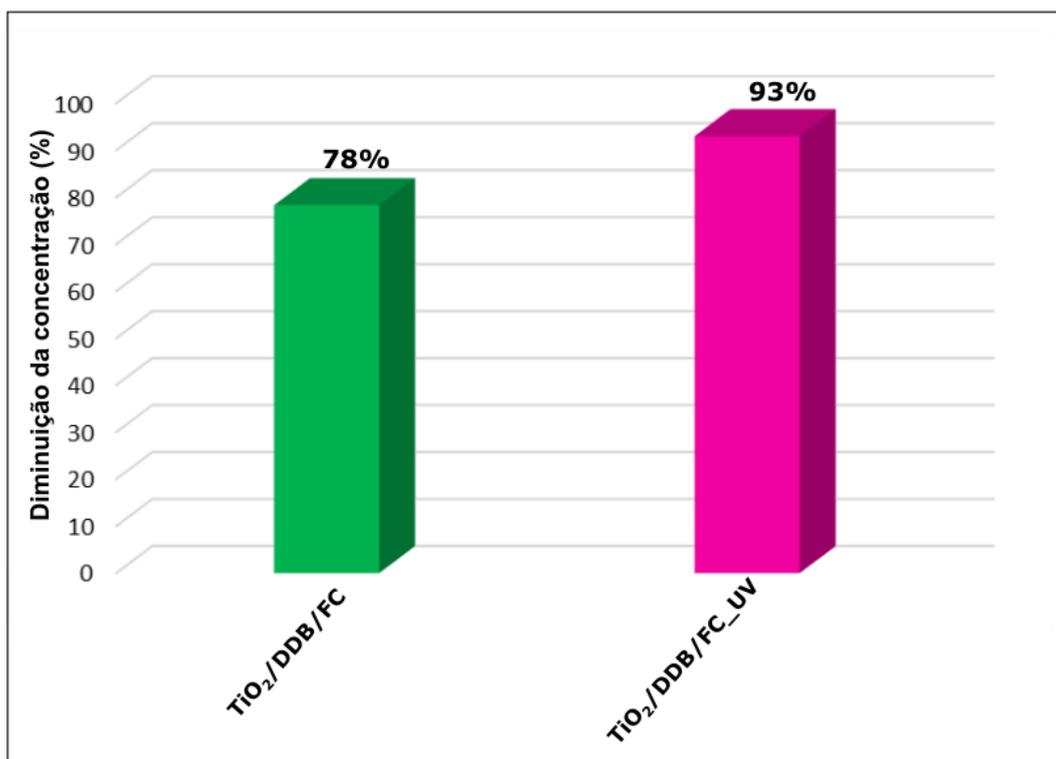


Cromatogramas de HPLC das soluções do corante VB para os eletrodos (a) $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ e (b) $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}_{\text{UV}}$ em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. *Insets*: Ampliação na região inicial dos tempos de retenção para cada eletrodo.

Fonte: Produção do autor.

Para quantificar o desempenho dos ensaios de degradação a partir das análises de HPLC, foi construído uma curva de calibração com o reagente VB e determinou-se a concentração do VB (ppm) ao final de cada eletrólise. A Figura 6.8 apresenta a porcentagem de diminuição da concentração para todos os eletrodos e processos em estudo.

Figura 6.8 – Variação da porcentagem de remoção do corante VB a partir das análises de HPLC para o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$.



Variação da porcentagem de remoção do corante VB a partir das análises de HPLC para os eletrodos: $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ e $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC_UV}$ em $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.
Fonte: Produção do autor.

Como é possível observar, uma alta eficiência de remoção do corante VB foi obtida utilizando o composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ nos processos eletroquímico e eletroquímico foto-assistido, com maior eficiência no processo eletroquímico foto-assistido. Isso é devido a geração adicional de radical $\bullet\text{OH}$ produzido com a irradiação UV. Estes resultados mostram que foi possível obter alta eficiência na degradação do corante VB com o uso do composto ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ utilizando o tratamento eletroquímico foto-assistido, confirmando que a sinergia entre os processos de eletrocatalise e fotocatalise aumentaram a eficiência de degradação do corante.

7 CONCLUSÕES

Compósitos binários de DDB/FC1000, DDB/FC2000 e TiO_2/FC bem como compósitos ternários de $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$ foram produzidos e caracterizados com sucesso, onde cada etapa do trabalho foi otimizada visando o aumento de eficiência destes compósitos na degradação eletroquímica e/ou eletroquímica foto-assistida do corante VB.

Primeiramente foram obtidos compósitos binários de DDB em FC1000 e FC2000, onde os resultados mostraram que os crescimentos de DDB foram influenciados pelas duas estruturas de FC, mas que em ambas foi possível obter filmes de DDB de boa qualidade. A aplicação dos binários DDB/FC1000 e DDB/FC2000 na degradação eletroquímica do corante VB em $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mostrou que o DDB/FC1000 apresentou maior eficiência de descoloração, e, por isso, foi selecionado para o estudo da degradação eletroquímica com diferentes densidades de corrente ($10, 25, 50$ e $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Neste estudo, a densidade de corrente $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ apresentou melhor eficiência de descoloração com a maior constante cinética e menor consumo energético (30 vezes mais baixo que em $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e, portanto, foi escolhida para os próximos estudos deste trabalho. Este resultado mostrou a alta eficiência associada ao baixo consumo energético do eletrodo DDB/FC1000 na degradação eletroquímica do corante VB, mostrando-se promissor para aplicação como eletrodo na degradação eletroquímica de outros compostos orgânicos.

Para obtenção do compósito binário $\text{TiO}_2/\text{FC1000}$ alguns parâmetros experimentais foram otimizados. Antes do depósito de TiO_2 , as FC passaram por tratamento anódico com diferentes tempos, nos quais ficou evidente que a densidade do depósito de TiO_2 varia com esses tempos. A FC tratada por 30 min apresentou maior densidade e melhor homogeneidade de depósito de TiO_2 associada a melhor definição dos picos de TiO_2 anatase. Também foram estudados diferentes tempos de deposição de TiO_2 , dentre os quais o compósito TiO_2/FC com 30 min de depósito mostrou maior densidade de TiO_2 e melhor definição dos picos de TiO_2 anatase, além de boa reversibilidade, maior

área eletroquímica ativa, menor resistência a transferência de carga e atividade fotoeletrocatalítica 6 vezes maior que para os outros tempos de deposição. O compósito TiO_2/FC passou por diferentes tempos de tratamento térmico, dentre os quais foi escolhido o de 2h. Os compostos binários TiO_2/FC e $\text{TiO}_2/\text{FC-TT}$ foram aplicados na degradação eletroquímica e/ou fotoeletroquímica do corante VB, sendo que o eletrodo $\text{TiO}_2/\text{FC-TT}$ apresentou maior eficiência no processo fotoeletroquímico com ~85% de descoloração associado a maior constante cinética e maior quebra do anel aromático do corante VB (72%). Este resultado mostra a eficiência do compósito binário TiO_2/FC obtido como eletrodo na degradação eletroquímica foto-assistida do corante VB, podendo ser utilizado como eletrodo na degradação de outros corantes. É importante ressaltar que os resultados obtidos nesta tese para o compósito binário TiO_2/FC são relevantes para aplicação como eletrodos de alta eficiência na limpeza de águas, uma vez que apresentaram resultados superiores aos encontrados na literatura para o tratamento eletroquímico foto-assistido.

Para obtenção do compósito ternário $\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC1000}$ foi estudado diferentes tempos de deposição de TiO_2 , no qual o tempo de 60 min apresentou um filme de TiO_2 mais rugoso e homogêneo com pequenas partículas de TiO_2 distribuídas homogeneamente sobre o filme, além de comportamento reversível, maior área eletroquímica ativa e maior atividade fotoeletrocatalítica. O compósito ternário foi aplicado na degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do corante VB, onde o mesmo apresentou melhor desempenho no processo eletroquímico foto-assistido com ~98% de descoloração e ~93% de quebra do anel aromático do corante. Este resultado mostrou que é possível aliar as propriedades do DDB e TiO_2 para obtenção de um eletrodo de alta eficiência para degradação de compostos orgânicos. Desta forma, tanto os compostos binários (DDB/FC e TiO_2/FC) quanto o compósito ternário ($\text{TiO}_2/\text{DDB}/\text{FC}$) mostraram-se promissores para a aplicação como material eletrodo na limpeza de águas residuais utilizando os processos eletroquímico e/ou eletroquímico foto-assistido.

Como continuidade deste trabalho, é proposto o estudo de outros processos de obtenção de TiO_2 , bem como o estudo do tratamento de oxidação no DDB/FC antes do depósito de TiO_2 para verificar se há melhora no depósito de TiO_2 e o estudo do tratamento térmico no compósito ternário TiO_2 /DDB/FC para melhorar a cristalinidade do compósito. Além disso, propõe-se o uso de outras técnicas analíticas como carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e cromatografia líquida com espectrômetro de massa (LC-MS) para verificar a mineralização do corante e a identificação de intermediários e/ou subprodutos de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Q.; PAJAK, D.; FRĄCKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 132–138, 2014.

ABDENNOURI, M.; ELHALIL, A.; FARNANE, M.; TOUNSADI, H.; MAHJOUBI, F. Z.; ELMOUBARKI, R.; SADIQ, M.; KHAMAR, L.; GALADI, A.; BAÂLALA, M.; BENSITEL, M.; EL HAFIANE, Y.; SMITH, A.; BARKA, N. Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 485–493, 2015.

AGER, J. W.; WALUKIEWICZ, W.; MCCLUSKEY, M.; PLANO, M. A.; LANDSTRASS, M. I. Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 616, n. 1995, p. 616, 1995.

AKBAR, D.; GÜNGÖR, Ü. E. Study of high radio frequency plasma discharge effects on carbon fiber using Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 233–242, 2014.

ALMEIDA, D. A. L. **Estudo de compósitos de nanotubos de carbono, fibras de carbono e polianilina como eletrodos em dispositivos de conversão e armazenamento de energia**. 2013. 215f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

ALMEIDA, D. A. L.; COUTO, A. B.; OISHI, S. S.; FERREIRA, N. G. Chemical and electrochemical treatment effects on the morphology, structure, and electrochemical performance of carbon fiber with different graphitization indexes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.22, n.11, p.3493-3505, 2018.

ALMEIDA, E. C. **Compósitos diamante-CVD/fibra de carbono como ânodo em baterias de íons de lítio**. 2007. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.

ALMEIDA, E. C.; BALDAN, M. R.; ROSOLEN, J. M.; FERREIRA, N. G. Impedance characteristics of the diamond/carbon fiber electrodes for electrical double-layer capacitor. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 7/10, p. 1529–1533, 2008.

ALMEIDA, E. C.; DINIZ, A. V.; ROSOLEN, J. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G. Structural and voltammetric studies at boron-doped diamond electrode grown on carbon felt produced from different temperatures. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3–7, p. 679–684, 2005.

ALMEIDA, E. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BALDAN, M. R.; ROSOLEN, J. M.;

FERREIRA, N. G. Correlation between chemical vapor deposited diamond and carbon fibers substrates. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2250–2254, 2007.

ANAS, M.; HAN, D. S.; MAHMOUD, K.; PARK, H.; ABDEL-WAHAB, A. Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 41, p. 209–218, 2016.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ÂNGELO, J.; MAGALHÃES, P.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Characterization of TiO₂-based semiconductors for photocatalysis by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 183–189, 2016.

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, n. 3, p. 1275–1282, 2011.

ASHCHEULOV, P.; ŠEBERA, J.; KOVALENKO, A.; PETRÁK, V.; FENDRYCH, F.; NESLÁDEK, M.; TAYLOR, A.; ŽIVCOVÁ, Z. V.; FRANK, O.; KAVAN, L.; DRAČÍNSKÝ, M.; HUBÍK, P.; VACÍK, J.; KRAUS, I.; KRATOCHVÍLOVÁ, I. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. **European Physical Journal B**, v. 86, n. 10, p. 12–18, 2013.

ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1–10, 2011.

BAKARDJIEVA, S.; ŠUBRT, J.; ŠTENGL, V.; DIANEZ, M. J.; SAYAGUES, M. J. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3/4, p. 193–202, 2005.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. New York: Wiley, 1944.

BARZAN, M.; HAJIESMAEILBAIGI, F. Investigation the concentration effect on the absorption and fluorescence properties of Rhodamine 6G dye. **Optik**, v. 159, p. 157–161, 2018.

BENNET, K. E.; LEE, K. H.; KRUCHOWSKI, J. N.; CHANG, S. Y.; MARSH, M. P.; VAN ORSOW, A. A.; PAEZ, A.; MANCIU, F. S. Development of conductive boron-doped diamond electrode: a microscopic, spectroscopic, and voltammetric study. **Materials**, v. 6, n. 12, p. 5726–5741, 2013.

BERENQUER, R.; MARCO-LOZAR, J. P.; QUIJADA, C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. A comparison between oxidation of activated carbon by

electrochemical and chemical treatments. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 1123–1134, 2012.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; DE BRITO, J. F.; BRUGNERA, M. F.; ZANONI, M. V. B. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 5, p. 415–441, 2015.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. **Modern electrochemical methods in nano, surface and corrosion science**, [S.l.]: IntechOpen, 2014. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/modern-electrochemical-methods-in-nano-surface-and-corrosion-science/enhancement-of-photoelectrocatalysis-efficiency-by-using-nanostructured-electrodes>.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; ROHIT, G. S.; HOLKAR, C. R.; PINJARI, D. V.; BHANVASE, B. A.; PANDIT, A. B. Investigation of TiO₂ photocatalyst performance for decolorization in the presence of hydrodynamic cavitation as hybrid AOP. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 28, p. 150–160, 2016.

BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P. Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1307–1313, 1997.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. **Synthetic diamond films**. New Jersey: Wiley, 2011. 646 p. ISBN(9781118062364).

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. an updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BUTLER, J. E.; MANKELEVICH, Y. A.; CHEESMAN, A.; MA, J.; ASHFOLD, M. N. R. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 36, 2009.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; BOLDRIN ZANONI, M. V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, 2016.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1/2, p. 33–177, 2004.

CERIO, F. M.; WEIMER, W. A.; JOHNSON, C. E. Diamond growth using carbon monoxide as a carbon source. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 05, p. 1195–1203, 1992.

CERRO-LOPEZ, M.; MEAS-VONG, Y.; MÉNDEZ-ROJAS, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; QUIROZ, M. A. Formation and growth of PbO₂ inside TiO₂ nanotubes for environmental applications. **Applied Catalysis B**:

Environmental, v. 144, n. 1, p. 174–181, 2014.

CHATZITAKIS, A.; PAPADERAKIS; KARANASIOS, N.; GEORGIEVA, J.; PAVLIDOU, E.; LITSARDAKIS, G.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Comparison of the photoelectrochemical performance of particulate and nanotube TiO₂ photoanodes. **Catalysis Today**, v. 280, p. 14–20, 2017.

CHEN, X. L.; LI, W. S.; TAN, C. L.; LI, W.; WU, Y. Z. Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 2, p. 668–674, 2008.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHERNYAK, S. A.; IVANOV, A. S.; MASLAKOV, K. I.; EGOROV, A. V.; SHEN, Z.; SAVILOV, S. S.; LUNIN, V. V. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: a Raman spectroscopy view. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 3, p. 2276–2285, 2017.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CINELLI, G.; CUOMO, F.; AMBROSONE, L.; COLELLA, M.; CEGLIE, A.; VENDITTI, F.; LOPEZ, F. Photocatalytic degradation of a model textile dye using carbon-doped titanium dioxide and visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 71–77, 2017.

CLARAMUNT, S.; VAREA, A.; LÓPEZ-DÍAZ, D.; VELÁZQUEZ, M. M.; CORNET, A.; CIRERA, A. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 18, p. 10123–10129, 2015.

COMBA, P.; MERBACH, A. The titanyl question revisited. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1315–1323, 1987.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 1, p. 1857–1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**. Berlin: Springer, 2010. ISBN 9789004310087).

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS,

I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment : advances and trends for R & D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769–776, 2008.

COTILLAS, S.; CLEMATIS, D.; CAÑIZARES, P.; CARPANESE, M. P.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Degradation of dye procion red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 199, p. 445–452, 2018.

COUZI, M.; BRUNEEL, J. L.; TALAGA, D.; BOKOBZA, L. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: the first order Raman spectra revisited. **Carbon**, v. 107, p. 388–394, 2016.

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Effect of various treatments on carbon fiber surfaces studied by Raman microprobe spectrometry. **Applied spectroscopy**, v. 52, n. 3, p. 356–360, 1998.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 238, p. 41–52, 2012.

DAS, S.; WARREN, J.; WEST, D. **Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis**. Golden, CO: Oak Ridge, 2016.

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, n. 1, p. 8–15, 2014.

DONNET, J.-B.; REBOULLAT, S.; WANG, T. K.; PENG, J. C. M. **Carbon fibers**. 3. ed. New York: CRC Press, 1998. ISBN 0824701720.

ELAISSAOUI, I.; AKROUT, H.; GRASSINI, S.; FULGINITI, D.; BOUSSELMI, L. Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye. **Chemosphere**, v. 217, p. 26–34, 2019.

ELSELLAMI, L.; DAPPOZZE, F.; FESSI, N.; HOUAS, A.; GUILLARD, C. Highly photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (anatase, rutile) powders prepared from TiCl₄ by sol–gel method in aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 109–121, 2018.

ESCAPA, A.; MATEOS, R.; MARTÍNEZ, E. J.; BLANES, J. Microbial electrolysis cells: an emerging technology for wastewater treatment and energy recovery: From laboratory to pilot plant and beyond. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 942–956, 2016.

ESPINOLA-PORTILLA, F.; NAVARRO-MENDOZA, R.; GUTIÉRREZ-

GRANADOS, S.; MORALES-MUÑOZ, U.; BRILLAS-COSO, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. A simple process for the deposition of TiO₂ onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of acid blue 80 dye. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 802, n. August, p. 57–63, 2017.

FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. Electrochemical degradation of aqueous solution of amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 2, p. 440–446, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; MAHATA, N.; PEREIRA, M. F. R.; SÁNCHEZ MONTERO, M. J.; MONTERO, J.; SALVADOR, F. Adsorption of phenol on supercritically activated carbon fibres: effect of texture and surface chemistry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 210–214, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1–2, p. 2–7, 2010.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FOTOUHI, L.; FATOLLAHZADEH, M.; HERAVI, M. M. Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at a glassy carbon electrode modified with a multi-walled carbon nanotube. **International Journal of the Electrochemical Society**, v. 7, p. 3919–3928, 2012.

FU, C.; LI, M.; LI, H.; LI, C.; WU, X. GUO; YANG, B. Fabrication of Au nanoparticle/TiO₂ hybrid films for photoelectrocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 727–733, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAO, A.; SU, C.; LUO, S.; TONG, Y.; XU, L. Densification mechanism of polyacrylonitrile-based carbon fiber during heat treatment. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 10, p. 1159–1164, 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, 2017.

GAUR, V.; SHARMA, A.; VERMA, N. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 1, p. 1–13, 2006.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GHALY, A.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–24, 2014.

GHANBARI, F.; MORADI, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 499–506, 2015.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Corrigendum to 'coagulation-flocculation sequential with Fenton or photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment'. **Journal of Environmental Management**, 191 (2017) 189–197[S0301479717300233](10.1016/j.jenvman.2017. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 615, 2017.

GIRAUDET, S.; PRÉ, P.; TEZEL, H.; LE CLOIREC, P. Estimation of adsorption energies using the physical characteristics of activated carbons and the molecular properties of volatile organic compounds. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2413–2421, 2006.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, n. 1–2, p. 25–40, 2009.

HAN, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H.; CUI, C.; ZHAO, Y. Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 766–771, 2006.

HAN, Y.; QUAN, X.; RUAN, X.; ZHANG, W. Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 1, p. 43–49, 2008.

HARRIS, S. J.; WEINER, A. M. Effects of oxygen on diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 21, p. 2179–2181, 1989.

HE, Y.; WANG, X.; HUANG, W.; CHEN, R.; LIN, H.; LI, H. Application of porous boron-doped diamond electrode towards electrochemical mineralization of triphenylmethane dye. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 292–298, 2016.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6/7, p. 185–297, 2011.

HONGWEI, Y.; ZHANPENG, J.; SHAOQI, S. Anaerobic biodegradability of aliphatic compounds and their quantitative structure biodegradability relationship. **Science of the Total Environment**, v. 322, n. 1/3, p. 209–219, 2004.

JIA, J.; YANG, J.; LIAO, J.; WANG, W.; WANG, Z. Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 881–884, 1999.

JIANG, L.; HU, J.; FOORD, J. S. Electroanalysis of hydrogen peroxide at boron doped diamond electrode modified by silver nanoparticles and haemoglobin. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 488–496, 2015.

KAMO, M. Synthesis of diamond from gas phase and its properties. **Synthesis**, v. 7, n. 2, p. 7–12, 1990.

KARUPPUCHAMY, S.; AMALNERKAR, D. P.; YAMAGUCHI, K.; YOSHIDA, T.; SUGIURA, T.; MINOURA, H. Cathodic electrodeposition of TiO₂ thin films for dye-sensitized photoelectrochemical applications. **Chemistry Letters**, n. 1, p. 78–79, 2001.

KARUPPUCHAMY, S.; ANDOU, Y.; ENDO, T. Preparation of nanostructured TiO₂ photoelectrode for flexible dye-sensitized solar cell applications. **Applied Nanoscience**, v. 3, n. 4, p. 291–293, 2013.

KARUPPUCHAMY, S.; JEONG, J. M. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2–3, p. 251–254, 2005.

KARUPPUCHAMY, S.; NONOMURA, K.; YOSHIDA, T.; SUGIURA, T.; MINOURA, H. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. **Solid State Ionics**, v. 151, p. 19–27, 2002.

KAVAN, L.; O'REGAN, B.; KAY, A.; GRÄTZEL, M. Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 346, p. 291–307, 1993.

KERDI, F.; AIT RASS, H.; PINEL, C.; BESSON, M.; PERU, G.; LEGER, B.; RIO, S.; MONFLIER, E.; PONCHEL, A. Evaluation of surface properties and pore structure of carbon on the activity of supported Ru catalysts in the aqueous-phase aerobic oxidation of HMF to FDCA. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 206–219, 2015.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KIM, C.; PARK, S. H.; CHO, J. I.; LEE, D. Y.; PARK, T. J.; LEE, W. J.; YANG, K. S. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon

nanofibers prepared by electrospinning. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 11, p. 928–933, 2004.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, M. P.; GADRI, A.; AMMAR, S.; PANIZZA, M. Comparative depollution of methyl orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO₂, BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 94–99, 2016.

LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CERISOLA, G.; GADRI, A.; AMMAR, S.; PANIZZA, M. Role of anode material on the electrochemical oxidation of methyl orange. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 10, p. 3177–3183, 2015.

LI, B.; LEI, Z.; ZHANG, X.; HUANG, Z. Adsorption of simple aromatics from aqueous solutions on modified activated carbon fibers. **Catalysis Today**, v. 158, n. 3–4, p. 515–520, 2010.

LI, K.; RONG, Z.; LI, Y.; LI, C.; ZHENG, Z. Preparation of nitrogen-doped cotton stalk microporous activated carbon fiber electrodes with different surface area from hexamethylenetetramine-modified cotton stalk for electrochemical degradation of methylene blue. **Results in Physics**, v. 7, p. 656–664, 2017.

LI, Y.; LIU, C.; XU, P.; LI, M.; ZEN, M.; TANG, S. Controlled fabrication of ordered mesoporous titania/carbon fiber composites with high photoactivity: synergistic relationship between surface adsorption and photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 108–116, 2014.

LIU, P.-I.; CHUNG, L.-C.; HO, C.-H.; SHAO, H.; LIANG, T.-M.; HORNG, R.-Y.; CHANG, M.-C.; MA, C.-C. M. Effects of activated carbon characteristics on the electrosorption capacity of titanium dioxide/activated carbon composite electrode materials prepared by a microwave-assisted ionothermal synthesis method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 352–358, 2015.

LIU, X.; FANG, P.; LIU, Y.; LIU, Z.; LU, D.; GAO, Y.; CHEN, F.; WANG, D.; DAI, Y. Effect of holmium doping on the structure and photocatalytic behavior of TiO₂-based nanosheets. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 23, p. 8063–8073, 2014.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

MA, X.; YUAN, C.; LIU, X. Mechanical, microstructure and surface

characterizations of carbon fibers prepared from cellulose after liquefying and curing. **Materials**, v.7, n.1, p. 75–84, 2014.

MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 2935–2949, 2015.

MANIVANNAN, A.; SPATARU, N.; ARIHARA, K.; FUJISHIMA, A. Electrochemical deposition of titanium oxide on boron-doped diamond Electrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 10, p. C138, 2005.

MARIEN, C. B. D.; MARCHAL, C.; KOCH, A.; ROBERT, D.; DROGUI, P. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: effect of pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12582–12588, 2017.

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, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; DOS SANTOS, E. V.; DE 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.

MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P. J.; SMITH, J. A.; ROSSER, K. N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 2, p. 105–117, 2008.

MEDEIROS, L. I.; COUTO, A. B.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures : morphological , structural and electrochemical study. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 16, p. 5277–5283, 2012.

MENG, H.; HOU, W.; XU, X.; XU, J.; ZHANG, X. TiO₂-loaded activated carbon fiber: hydrothermal synthesis, adsorption properties and photo catalytic activity under visible light irradiation. **Particuology**, v. 14, p. 38–43, 2014.

MENG, X.; ZHANG, Z.; LI, X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 83–101, 2015.

MIGLIORINI, F. L. **Crescimento de diamante dopado sobre titânio com variação controlada de boro e de carbono com hibridização sp² e sp³ como eletrodos de alto desempenho aplicados em tratamento de águas.** 2015. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

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**, v. 192, n. 3, p. 1683–1689, 2011.

MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efficiency study and mechanistic aspects in the brilliant green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 5–12, 2016a.

MIGLIORINI, F. L.; STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efficiency study and mechanistic aspects in the brilliant green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond & Related Materials**, v. 65, p. 5–12, 2016b.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1–7, 2015.

NAITO, K. Stress analysis and fracture toughness of notched polyacrylonitrile (PAN)-based and pitch-based single carbon fibers. **Carbon**, v. 126, p. 346–359, 2018.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.

NATARAJAN, C.; NOGAMI, G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 5, p. 1547–1550, 1996.

NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) NIST standard reference database 20, version 4.1**. Disponível em: <<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>>. Acesso em: 25 out. 2018.

NEWCOMB, B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, p. 262–282, 2016.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

NIU, L.; ZHU, J. Q.; HAN, X.; TAN, M. L.; GAO, W.; DU, S. Y. First principles study of structural, electronic and vibrational properties of heavily boron-doped diamond. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 373, n. 29, p. 2494–2500, 2009.

OH, W. C.; CHEN, M. L. Electro-chemical preparation of TiO₂/ACF composites with TNB electrolyte and their photocatalytic effect. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 9, n. 2, p. 100–106, 2008.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

OLVERA-VARGAS, H.; OTURAN, N.; BRILLAS, E.; BUISSON, D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: mineralization pathway and toxicity evolution. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 644–651, 2014.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

OTURAN, N.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; ZHANG, H.; MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H.; LE MENACH, K.; OTURAN, M. A. Occurrence and removal of organic micropollutants in landfill leachates treated by electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 20, p. 12187–12196, 2015.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2013.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

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, n. 2–3, p. 612–618, 2011.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.

PLESKOV, Y. V.; SAKHAROVA, A. Y.; KROTOVA, M. D.; BOUILOV, L. L.; SPITSYN, B. V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond.

Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 228, n. 1–2, p. 19–27, 1987.

QUIÑONES, C.; AYALA, J.; VALLEJO, W. Methylene blue photoelectrodegradation under UV irradiation on Au/Pd-modified TiO₂ films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 367–371, 2010.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R.; PÖSCHL, U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.

SANTHANAM, M.; SELVARAJ, R.; ANNAMALAI, S.; SUNDARAM, M. Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent. **Chemosphere**, v. 186, p. 1026–1032, 2017.

SAWATANI, S.; YOSHIDA, T.; OHYA, T.; BAN, T.; TAKAHASHI, Y.; MINOURA, H. Electrodeposition of TiO₂ thin film by anodic formation of titanate/benzoquinone hybrid. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 5, p. C69–C71, 2005.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SETAKA, N. Diamond synthesis from vapor phase and its growth process. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 664–670, 1988.

SHEN, B.; CHEN, S. LIN; SUN, F. HONG. Effect of deposition temperature on properties of boron-doped diamond films on tungsten carbide substrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 28, n. 4, p. 729–738, 2018.

SHEN, Z.; WANG, W.; JIA, J.; YE, J.; FENG, X.; PENG, A. Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 107–116, 2001.

SHI, C.; LI, H.; LI, C.; LI, M.; QU, C.; YANG, B. Preparation of TiO₂/boron-doped diamond/Ta multilayer films and use as electrode materials for supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1380–1387, 2015.

SHI, J. WEN. Preparation of Fe(III) and Ho(III) co-doped TiO₂ films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities. **Chemical**

Engineering Journal, v. 151, n. 1/3, p. 241–246, 2009.

SHI, J.; ZHENG, J.; WU, P.; JI, X. Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1846–1850, 2008.

SILVA, L. M. DA. **Compósitos de fibras de carbono/diamante/polianilina interconectados em processos de limpeza**. 2018. 185p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th. ed. [S.l.] John Wiley & Sons, inc, 2005. 550 p. ISBN 0-471-39362-2.

SINGH, S.; LO, S. L.; SRIVASTAVA, V. C.; HIWARKAR, A. D. Comparative study of electrochemical oxidation for dye degradation: parametric optimization and mechanism identification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2911–2921, 2016.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes : today and tomorrow . A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v.21, n.14, p. 8336–8367, 2014.

SPĂȚARU, T.; MARCU, M.; SPĂȚARU, N. Electrocatalytic and photocatalytic activity of Pt-TiO₂ films on boron-doped diamond substrate. **Applied Surface Science**, v. 269, p. 171–174, 2013.

SPATARU, T.; PREDA, L.; MUNTEANU, C.; CACIULEANU, A. I.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A. Influence of boron-doped diamond surface termination on the characteristics of titanium dioxide anodically deposited in the presence of a surfactant. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. H535–H540, 2015.

SUN, F.; WANG, L.; PENG, Y.; GAO, J.; PI, X.; QU, Z.; ZHAO, G.; QIN, Y. Converting biomass waste into microporous carbon with simultaneously high surface area and carbon purity as advanced electrochemical energy storage materials. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 486–494, 2018.

SUN, Y.; WANG, G.; DONG, Q.; QIAN, B.; MENG, Y.; QIU, J. Electrolysis removal of methyl orange dye from water by electrospun activated carbon fibers modified with carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 73–77, 2014.

TANG, D.; ZHENG, Z.; LIN, K.; LUAN, J.; ZHANG, J. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 49–56, 2007.

- TENG, F.; ZHANG, G.; WANG, Y. Photocatalytic properties of titania/porous carbon fibers composites prepared by self-template method. **Journal of Materials Science**, v.50, n.7, p. 2921–2931, 2015.
- TENG, F.; ZHANG, G.; WANG, Y.; GAO, C.; CHEN, L.; ZHANG, P.; ZHANG, Z.; XIE, E. The role of carbon in the photocatalytic reaction of carbon/TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 703–709, 2014.
- TERASHIMA, C.; HISHINUMA, R.; ROY, N.; SUGIYAMA, Y.; LATTHE, S. S.; NAKATA, K.; KONDO, T.; YUASA, M.; FUJISHIMA, A. Charge separation in TiO₂/BDD heterojunction thin film for enhanced photoelectrochemical performance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 3, p. 1583–1588, 2016.
- TIAN, F.; HITCHMAN, M. L.; SHAMLIAN, S. H. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of the explosive RDX by TiO₂ thin films prepared by CVD and anodic oxidation of Ti. **Chemical Vapor Deposition**, v. 18, n. 4–6, p. 112–120, 2012.
- TIAN, F.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; PAN, C. Raman spectroscopy: a new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7515–7519, 2012.
- TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, p. 353–376, 1992.
- TSANTAKI, E.; VELEGRAKI, T.; KATSAOUNIS, A.; MANTZAVINOS, D. Anodic oxidation of textile dye house effluents on boron-doped diamond electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207/208, p. 91–96, 2012.
- WANG, G. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, n. 1/2, p. 185–191, 2007.
- WANG, K.; SONG, Y.; YAN, R.; ZHAO, N.; TIAN, X.; LI, X.; GUO, Q.; LIU, Z. High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 569–577, 2017.
- WANG, P.; CAO, M.; AO, Y.; WANG, C.; HOU, J.; QIAN, J. Investigation on Ce-doped TiO₂-coated BDD composite electrode with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1423–1426, 2011.
- WANG, Y. Q.; VISWANATHAN, H.; ALI AUDI, A.; SHERWOOD, P. M. A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 22. Comparison between surface treatment of untreated and previously surface-treated fibers. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 4, p. 1100–1107, 2000.
- WANG, Z.; YOSHINAGA, K.; BU, X. R.; ZHANG, M. Low temperature

fabrication & photocatalytic activity of carbon fiber-supported TiO₂ with different phase compositions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 290, p. 134–141, 2015.

WEIMER, W. A.; CERIO, F. M.; JOHNSON, C. E.; INTRODUCTION, I. Examination of the chemistry involved in microwave plasma assisted chemical vapor deposition of diamond. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 10, p.2134-2144, 1991.

WILSON, G. J.; LOONEY, M. G.; PANDOLFO, A. G. Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7/8, p. 655–663, 2010.

WU, M.; OUYANG, Y.; ZHAO, K.; MA, Y.; WANG, M.; LIU, D.; SU, Y.; JIN, P. A novel fabrication method for titanium dioxide/activated carbon fiber electrodes and the effects of titanium dioxide on phenol degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3646–3653, 2016.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6575–8, 2012.

XU, L.; ZHAO, H.; SHI, S.; ZHANG, G.; NI, J. Electrolytic treatment of C.I. acid orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 158–164, 2008.

YAMAMOTO, J.; TAN, A.; SHIRATSUCHI, R.; HAYASE, S.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; RAJESHWAR, K. A 4 % efficient dye-sensitized solar cell fabricated from cathodically electrosynthesized composite titania films. **Advanced Materials**, v. 15, n. 21, p. 1823–1825, 2003.

YANG, J.; WANG, D.; HAN, H.; LI, C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 2013.

YAO, S.; LI, J.; SHI, Z. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. **Particuology**, v. 8, n. 3, p. 272–278, 2010.

YI, F.; CHEN, S.; YUAN, C. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 79–87, 2008.

YI, Y.; WEINBERG, G.; PRENZEL, M.; GREINER, M.; HEUMANN, S.; BECKER, S.; SCHLÖGL, R. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. **Catalysis Today**, v. 295, n. July, p. 32–40, 2017.

YOON, C. M.; LONG, D.; JANG, S. M.; QIAO, W.; LING, L.; MIYAWAKI, J.; RHEE, C. K.; MOCHIDA, I.; YOON, S. H. Electrochemical surface oxidation of

carbon nanofibers. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 96–105, 2011.

YUAN, R.; GUAN, R.; SHEN, W.; ZHENG, J. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO₂ and activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 1, p. 87–91, 2005a.

YUAN, R.; ZHENG, J.; GUAN, R.; ZHAO, Y. Surface characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ loaded on activated carbon fibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 254, n. 1–3, p. 131–136, 2005b.

YUDOYONO, G.; ICHZAN, N.; ZHARVAN, V.; DANİYATI, R.; SANTOSO, H.; INDARTO, B.; PRAMONO, Y. H.; ZAINURI, M.; DARMINTO. Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ powders prepared by co-precipitation of TiCl₃. **AIP Conference Proceedings**, v.1725, n.1, 2016.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, 2000.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G.; QU, J. Oxidative decomposition of azo dye C.I. acid orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 183–189, 2006.

ZHANG, Y.; DENG, S.; SUN, B.; XIAO, H.; LI, L.; YANG, G.; HUI, Q.; WU, J.; ZHENG, J. Preparation of TiO₂-loaded activated carbon fiber hybrids and application in a pulsed discharge reactor for decomposition of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 260–266, 2010.

ZHAO, H. Z.; SUN, Y.; XU, L. N.; NI, J. R. Removal of acid orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway. **Chemosphere**, v. 78, n. 1, p. 46–51, 2010.

ZHITOMIRSKY, I. Cathodic Electrosynthesis of titania films and powders. **Nanostructured Materials**, v. 8, n. 4, p. 521–528, 1997.

ZHOU, G.; LIU, Y.; HE, L.; GUO, Q.; YE, H. Microstructure difference between core and skin of T700 carbon fibers in heat-treated carbon/carbon composites. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 2883–2892, 2011.

ZHOU, X.; ZHANG, X.; FENG, X.; ZHOU, J.; ZHOU, S. Preparation of a La/N co-doped TiO₂ film electrode with visible light response and its photoelectrocatalytic activity on a Ni substrate. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 375–383, 2016.

ZUSSMAN, E.; CHEN, X.; DING, W.; CALABRI, L.; DIKIN, D. A.; QUINTANA, J. P.; RUOFF, R. S. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. **Carbon**, v. 43, n. 10, p. 2175–2185, 2005.