



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

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.10.14.06-TDI

**COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIAMANTE  
DOPADO COM BORO/NANOTUBOS DE CARBONO  
APLICADO COMO ELETRODO PARA A  
DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL VIA  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

William Diniz Modesto Clementino de Toledo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 22 de julho de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/47DS3T2>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)  
Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
CEP 12.227-010  
São José dos Campos - SP - Brasil  
Tel.:(012) 3208-6923/7348  
E-mail: pubtc@inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

**Membros:**

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)  
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)  
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)  
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon  
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



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

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.10.14.06-TDI

**COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIAMANTE  
DOPADO COM BORO/NANOTUBOS DE CARBONO  
APLICADO COMO ELETRODO PARA A  
DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL VIA  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

William Diniz Modesto Clementino de Toledo

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 22 de julho de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/47DS3T2>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Toledo, William Diniz Modesto Clementino de.

T575c Compósito nanoestruturado de diamante dopado com boro/nanotubos de carbono aplicado como eletrodo para a degradação de um corante têxtil via processo oxidativo avançado / William Diniz Modesto Clementino de Toledo. – São José dos Campos : INPE, 2022.

xxvi + 135 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.10.14.06-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Processos eletroquímicos oxidativos avançados. 2. Diamante dopado com boro. 3. Nanotubos de Carbono. 4. Corante verde brilhante. 5. Materiais compósitos. I. Título.

CDU 621.357.3:666.233

---



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/).

MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES

## INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DEFESA FINAL DE TESE DOWILLIAM DINIZ MODESTO CLEMENTINO DE TOLEDO  
BANCA Nº 197/2022, REGISTRO 136468/2018.**

No dia 22 de julho de 2022, às 14h00, Videoconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador (es)

**Título: " COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO/NANOTUBOS DE CARBONO APLICADO COMO ELETRODO PARA A DEGRADAÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL VIA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO "**

**Membros da Banca**

Dr. Evaldo José Corat– Presidente/Orientador – INPE/COPDT

Dr. Sergio Luiz Mineiro– Membro Interno – INPE/COPTD

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl- Membro Interno – INPE/COPDT

Dr. João Paulo Barros Machado- Membro Interno – INPE/COPTD

Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza- Membro Externo – IQSC

Dra. Lânia Auxiliadora Pereira Constâncio- Membro Externo- Colégio Smart



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Henrique de Oliveira Rappl, Tecnologista em Ciência e Tecnologia**, em 26/07/2022, às 11:33 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Luiz Mineiro, Pesquisador Titular**, em 26/07/2022, às 11:36 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Evaldo José Corat, Pesquisador Titular**, em 26/07/2022, às 14:20 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lania auxiliadora pereira constancio (E), Usuário Externo**, em 28/07/2022, às 16:29 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (E), Usuário Externo**, em 28/07/2022, às 20:28 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Barros Machado, Analista em Ciência e Tecnologia**, em 29/07/2022, às 11:22 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **10126447** e o código CRC **A98C682D**.

---

Referência: Processo nº 01340.005258/2022-28

SEI nº 10126447

*“Muitos de nossos sonhos a princípio parecem impossíveis, mas quando convocamos a nossa vontade, eles logo se tornam inevitáveis”.*

*Clark Kent / Ka-EI (Superman)*



*A Deus e a minha família.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades concebidas no decurso da minha trajetória acadêmica e pessoal.

Ao Prof. Dr. Evaldo José Corat pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação acadêmica, pelas opiniões e críticas, pela paciência durante a execução do projeto, por todo o conhecimento científico transmitido e pelo excelente exemplo profissional que levarei comigo.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi pela oportunidade de atuar no grupo de pesquisa.

À Prof. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira pela participação na minha formação acadêmica e por ter me apresentado ao Prof. Dr. Evaldo José Corat. Agradeço imensamente a ela por ser uma das minhas referências profissionais e por ter me apresentado aos caminhos éticos da ciência.

Ao grupo DIMARE pela oportunidade e por toda a infraestrutura disponibilizada sem a qual não seria possível desenvolver este trabalho.

Aos meus amigos e colegas do INPE pelo companheirismo e pelos momentos de descontração que ajudaram a superar os momentos de cansaço e estresse.

À minha esposa Maria Cristina, pelo companheirismo, paciência, apoio e carinho durante estes anos. Agradeço a ela por ser o meu exemplo de dedicação pessoal e por me manter focado nos meus objetivos pessoais e profissionais.

Agradeço especialmente à minha família, ao meu querido sogro e sogra e especialmente aos meus pais, Alonso e Solange, por serem exemplo de determinação e por todo o amor incondicional e incentivo nos momentos mais difíceis.

Ao INPE e em especial ao LABEMAC e LAQUATEC pela disponibilidade de infraestrutura e de profissionais que foram cruciais para o desenvolvimento desta tese.

Aos professores das disciplinas de pós-graduação do curso ETE-CMS.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

À FAPESP pela bolsa e pela reserva técnica financiada através do projeto Proc. nº 2018/06819-5 e do projeto temático Proc. nº 2019/18572-7.

## RESUMO

A redução dos níveis de oxigênio dissolvido na água pode ocasionar implicações ambientais severas para a sobrevivência dos organismos aquáticos. Neste caso, a decomposição da matéria orgânica pode ser destacada como um dos principais motivos para a diminuição dos índices de oxigênio dissolvido. Em condições naturais, esse consumo de oxigênio é compensado pelo oxigênio produzido por organismos fotossintetizantes e pela aeração durante o percurso hídrico. Entretanto, a incorporação de quantidades significativas de matéria orgânica decorrente do lançamento de esgotos domésticos e de efluentes industriais, por exemplo, os têxteis, pode prejudicar este equilíbrio. Portanto, devido à importância da água para o desenvolvimento social e econômico, a busca por métodos limpos e de baixo custo que promovam a degradação de poluentes orgânicos persistentes tem atraído uma crescente atenção nos últimos anos. Dentre estes métodos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados. Estes processos envolvem a geração de radicais hidroxila na superfície de um ânodo. As excelentes propriedades dos eletrodos de Diamante dopado com Boro para esta aplicação já são bem conhecidas na literatura. Portanto, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de se obter um compósito nanoestruturado, constituído por Nanotubos de Carbono revestidos com Diamante dopado com Boro, para aplicação como eletrodo na degradação eletroquímica do corante verde brilhante. Para a obtenção deste compósito foram utilizados os métodos de deposição química em fase vapor. Os eletrodos de diamante obtidos, neste trabalho, apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas, tais como, elevada área eletroquímica, ampla janela de potencial de trabalho e baixa resistência à transferência de carga. Os resultados apresentados nos testes de degradação, mostraram que o eletrodo de diamante operou com uma cinética de degradação limitada pela corrente e, neste caso, promoveu a remoção completa da cor da solução aquosa contendo o corante. Estes resultados foram alcançados por um sistema que operou com baixo consumo de energia ( $<0,4 \text{ Wh L}^{-1}$ ), e foram obtidas elevadas taxas de degradação do corante (constante de velocidade de reação aparente  $\approx 0,033 \text{ min}^{-1}$ ).

Palavras-chave: Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados. Diamante dopado com Boro. Nanotubos de Carbono. Corante verde brilhante. Materiais compósitos.



# **NANOSTRUCTURED COMPOSITE STUDY OF DIAMOND DOPED WITH BORON / CARBON NANOTUBES AND ITS APPLICATION AS AN ELECTRODE FOR TEXTILE DYE DEGRADATION VIA ADVANCED OXIDATIVE PROCESS**

## **ABSTRACT**

The reduction of dissolved oxygen levels in the water can cause severe environmental implications for the survival of aquatic organisms. In this case, the decomposition of organic matter can be highlighted as one of the main reasons for the decrease in dissolved oxygen levels. Under natural conditions, this oxygen consumption is compensated by the oxygen produced by photosynthetic organisms and by aeration during the water journey. However, the incorporation of significant amounts of organic matter resulting from the release of domestic sewage and industrial effluents, such as textiles, can harm this balance. Therefore, due to the importance of water for social and economic development, the search for clean and low-cost methods that promote the degradation of persistent organic pollutants has attracted increasing attention in recent years. Among these methods, the Advanced Oxidative Processes stand out. These processes involve the generation of hydroxyl radicals on the surface of an anode. The excellent properties of Boron-doped Diamond electrodes for this application are already well known in the literature. Therefore, this work was developed to obtain a nanostructured composite, consisting of Boron-doped Diamond-coated Carbon Nanotubes, for application as an electrode in the electrochemical degradation of the brilliant green dye. To obtain this composite, chemical vapor deposition methods were used. The diamond electrodes obtained in this work showed excellent electrochemical properties, such as high electrochemical area, wide working potential window and low resistance to charge transfer. The results presented in the degradation tests showed that the diamond electrode operated with a current-limited degradation kinetics and, in this case, promoted the complete removal of the color from the aqueous solution containing the dye. These results were achieved by a system that operated with low energy consumption ( $<0.4 \text{ Wh L}^{-1}$ ), and high decontamination rates were obtained (apparent reaction rate constant  $\approx 0.033 \text{ min}^{-1}$ ).

**Keywords:** Advanced Electrochemical Oxidative Processes. Boron doped diamond. Carbon Nanotubes. Bright green dye. Composite materials.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Fórmula estrutural do corante verde brilhante.....	17
Figura 3.1 – Fluxograma experimental.....	20
Figura 3.2 – Reator CVD térmico utilizado para a produção do compósito CNT/CF. ....	21
Figura 3.3 – Reator CVD de filamento quente.....	24
Figura 3.4 – Arranjo experimental: (a) Reator de degradação consistente com a técnica EAOP e (b) montagem da célula eletroquímica de degradação. ....	25
Figura 4.1 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	30
Figura 4.2 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF, após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de 5 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	33
Figura 4.3 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF, após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	35
Figura 4.4 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CNT/CF, antes do processo de oxidação, nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	37
Figura 4.5 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF, antes do processo de oxidação, nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	40
Figura 4.6 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante via EAOP na densidade de corrente de 5 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	42
Figura 4.7 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante via EAOP na densidade de corrente	

de 10 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	45
Figura 4.8 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF no decorrer do tempo de eletrólise do corante na densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> : (a.1)-(a.2)-(a.3)-(a.4) depois de 5 minutos; (b.1)-(b.2)-(b.3)-(b.4) depois de 30 minutos e (c.1)-(c.2)-(c.3)-(c.4) depois de 60 minutos. ....	47
Figura 4.9 – Micrografias FEG-SEM da amostra de PURI-CNT/CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	54
Figura 4.10 – Micrografias FEG-SEM SE (esquerda) / BSE (direita) e análise EDS (baixo) das amostras de (a) OXI-CNT/CF e (b) PURI-CNT/CF. ....	56
Figura 4.11 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	58
Figura 4.12 – Micrografias FEG-SEM da seção transversal da amostra de BDD/CNT/CF: (a) visão de cima; (b), (c) e (d) visão frontal. ....	60
Figura 4.13 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de 5 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	63
Figura 4.14 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx. ....	65
Figura 4.15 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o tempo de eletrólise do corante na densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> : (a.1)-(a.2)-(a.3)-(a.4) depois de 5 minutos; (b.1)-(b.2)-(b.3)-(b.4) depois de 30 minutos e (c.1)-(c.2)-(c.3)-(c.4) depois de 60 minutos. ....	67
Figura 4.16 – Espectro Raman das amostras de: (a) CF; (b) CNT/CF; (c) OXI-CNT/CF; (d) PURI-CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF. ....	75
Figura 4.17 – Espectro Raman da amostra de CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm <sup>-2</sup> , respectivamente. ....	77
Figura 4.18 - Espectro Raman da amostra de CNT/CF. ....	78

Figura 4.19 – Espectro Raman da amostra de OXI-CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm <sup>-2</sup> , respectivamente.....	79
Figura 4.20 – Espectro Raman da amostra de PURI-CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm <sup>-2</sup> , respectivamente.....	80
Figura 4.21 – Espectro Raman da amostra de BDD/CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm <sup>-2</sup> , respectivamente.....	82
Figura 4.22 – Diagramas de Nyquist de todos os eletrodos em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl obtidos em potencial de circuito aberto no intervalo de frequências de 10 <sup>5</sup> -10 <sup>-3</sup> Hz. ....	86
Figura 4.23 – Janela de potencial dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF após aplicação de uma densidade de corrente de 10 mA cm <sup>-2</sup> , obtidos em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl e velocidade de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> .....	88
Figura 4.24 – Voltametria cíclica dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT; (c) PURI-CNT/CF e (d) BDD/CNT/CF em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl, obtidas em diferentes velocidades de varredura. ....	91
Figura 4.25 – Reversibilidade eletroquímica dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado em solução de 10 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl em diferentes velocidades de varredura. ....	93
Figura 4.26 – Comparação da reversibilidade eletroquímica dos eletrodos em solução de 10 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de K <sup>3</sup> Fe(CN) <sub>6</sub> + 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl na velocidade de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> .....	96
Figura 4.27 – Análise Mott-Schottky do eletrodo BDD/CNT/CF em solução de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de KCl obtido em uma frequência de 1 kHz. ....	97
Figura 4.28 – Espectro de absorção UV-Vis do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP (J = 5 mA cm <sup>-2</sup> ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.....	98

Figura 4.29 – Espectro de absorção UV-Vis do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.....	100
Figura 4.30 – Curva de remoção da coloração do verde brilhante na densidade de corrente de: (a) $5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	103
Figura 4.31 – Curvas logarítmicas da remoção da coloração do verde brilhante para a determinação de $k_{ap}$ na densidade de corrente de: (a) $5 \text{ mA cm}^{-2}$ e (b) $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	104
Figura 4.32 – Curva da: (a) relação da dependência entre a remoção da coloração do verde brilhante e a densidade de corrente e (b) relação de dependência entre a tensão e a densidade de corrente. ....	107
Figura 4.33 – Cromatografia do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.....	111
Figura 4.34 – Cromatografia do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J=10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.....	114
Figura 4.35 - Espectro Raman do eletrodo BDD/CNT/CF: (a) antes do teste; (b) após 5 h de teste e (c) após 10 h de teste. ....	118
Figura 4.36 - Micrografias FEG-SEM da superfície do eletrodo BDD/CNT/CF, decorrido 10 horas do teste de vida útil do eletrodo: (a) área delaminada (1 kx); (b) aumento da magnificação (30 kx) sobre a superfície da CF na área delaminada; (c) área não delaminada (1 kx) e (d) aumento da magnificação sobre a área não delaminada (50 kx).....	120
Figura 4.37 - Eletrodo BDD/CNT/CF após processo de reaquecimento no reator CVD de filamento quente: (a) micrografia FEG-SEM da estrutura BDD/CNT (100 kx) e (b) Espectro Raman de primeira ordem.....	123

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Classificação dos grupos cromóforos e auxocromos. ....	14
Tabela 2.2 – Indústria nacional de corante sintético. ....	15
Tabela 2.3 – Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes. ....	18
Tabela 4.1 - Razão $I_D/I_G$ e $I_{D3}/I_G$ para todas as amostras. ....	84
Tabela 4.2 – Valores de $R_{tc}$ de todos os eletrodos.....	86
Tabela 4.3 - Área eletroquimicamente ativa de todos os eletrodos.....	96
Tabela 4.4 - Remoção da coloração do verde brilhante via EAOP. ....	105
Tabela 4.5 - Trabalhos da literatura com eletrodos de BDD. ....	110
Tabela 4.6 - Resultados da análise de Espectroscopia Raman dos eletrodos utilizados no teste de vida útil.....	119



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

3D	Tridimensional
AOP	Processos oxidativos avançados, do inglês “Advanced oxidation processes”
BDD	Diamante dopado com Boro, do inglês “Boron doped Diamond”
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CF	Fibra de Carbono, do inglês “Carbon Fiber”
CNTs	Nanotubos de Carbono, do inglês “Carbon Nanotubes”
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVD	Deposição química em fase vapor, do inglês “Chemical vapor deposition”
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
DWCNTs	Nanotubos de parede dupla, do inglês “ Double-walled carbon nanotubes”
$E_0$	Potencial de oxidação
$E_{pa}$	Potencial do pico anódico
$E_{pc}$	Potencial do pico catódico
EAOP	Processos oxidativos Avançados eletroquímico, do inglês “electrochemical advanced oxidation process”
$E_c$	Consumo de energia
EDS	Energia dispersiva por raios-x, do inglês “ energy dispersive x-ray”
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$E_m$	Voltagem média
ESA	Processamento camada por camada por atração eletrostática, do inglês “electrostatic self-assembly” (ESA)
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, do inglês “Field emission gun scattering electron microscopy”
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês “High performance liquid chromatography”
I	corrente
INPE	Instituto de Pesquisas Espaciais
$k_{ap}$	Velocidade de reação aparente
LABEMAC	Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos

LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
MCD	Diamante microcristalino, do inglês “microcrystalline diamond”
MWCNTs	Nanotubos de parede múltipla, do inglês “ Multi-walled carbon nanotubes”
NCD	Diamante nanocristalino, do inglês “nanocrystalline diamond”
PAN	Poliacrilonitrila
R <sub>tc</sub>	Resistência a transferência de carga
sccm	Centímetros cúbicos por minuto, do inglês “standard cubic centimeters per minute”
SWCNTs	Nanotubos de parede simples, do inglês “Single-Walled Carbon Nanotubes”
u.a.	Unidade arbitrária
UNCD	Diamante ultrananocristalino, do inglês “Ultranancrystalline diamond”
UV	Ultravioleta
VC	Voltametria cíclica
Vis	Visível
V <sub>s</sub>	Volume da solução

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro
eV	Elétron-volt
g	Gramas
G	Giga
hrs	Horas
Hz	Hertz
I	Corrente
J	Joules
k	Kilo
K	Graus Kelvin
KCl	Cloreto de Potássio
L	Litros
m	Metros
mA	Miliampere ( $10^{-3}$ A)
mg	Miligrama ( $10^{-3}$ g)
mL	Mililitro ( $10^{-3}$ L)
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
Pa	Pascal
ppm	Partes por milhão
s	Segundos
S	Siemens
sp <sup>2</sup>	Hibridização sp <sup>2</sup>
sp <sup>3</sup>	Hibridização sp <sup>3</sup>
T	Tera
µm	Micrômetro
v	Velocidade de varredura
V	Volts

W	Watts
$\lambda$	Comprimento de onda
$\xi$	Constante dielétrica
$\xi_0$	Constante de permissividade no vácuo
$\Delta E_p$	Variação de potencial
$\Omega$	Ohms

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Os objetivos específicos compreendem:.....	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Nanotubos de carbono.....	5
2.1.1 CNTs produzidos via deposição química à vapor .....	5
2.1.2 Propriedades dos CNTs .....	7
2.2 Diamante dopado com boro.....	10
2.2.1 BDD produzido via CVD.....	11
2.3 Fibra de carbono.....	12
2.4 Corantes e indústria têxtil .....	13
2.5 Tratamento de águas via EAOP .....	17
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Crescimento de CNTs sobre a superfície da CF .....	21
3.2 Crescimento do BDD sobre as superfícies dos CNTs .....	22
3.3 Degradação do corante verde brilhante via EAOP .....	24
3.4 Técnicas de caracterização dos compósitos .....	27
3.4.1 Caracterização estrutural .....	27
3.4.2 Caracterização morfológica.....	27
3.4.3 Caracterização eletroquímica.....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
4.1 Caracterização morfológica .....	30
4.1.1 CF .....	30
4.1.2 OXI-CNT/CF.....	37
4.1.3 BDD/CNT/CF .....	57
4.2 Caracterização estrutural.....	73
4.3 Caracterização eletroquímica .....	84
4.4 Degradação do corante verde brilhante via EAOP .....	97
4.5 Teste de vida útil do compósito BDD/CNT/CF.....	116

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	125
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	126

## 1 INTRODUÇÃO

Do total de esgoto gerado, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), apontou que em 2020 apenas 50,8% eram tratados. Apesar dos aparatos legais, os problemas advindos do lançamento de águas residuárias em corpos hídricos persistem. Diante dessa realidade, sabe-se que a cidade de São José dos Campos, localizada no interior de São Paulo, é considerada o maior município da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. O rio atravessa transversalmente o município joseense e apresenta na margem esquerda os rios afluentes Jaguari e Buquira. Enquanto os afluentes de margem direita, que constituem grande parte do sistema de drenagem do município e atravessam a malha urbana, são formados pelos rios Comprido, Pararangaba e Alambari, além do Córrego Vidoca. Segundo o estudo dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas publicado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) em 2016, foi observado que ao longo de alguns trechos do sistema hídrico do Rio Paraíba do Sul no município joseense, o oxigênio dissolvido chegou a um limite de  $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ , abaixo do padrão ( $6 \text{ a } 9 \text{ mg L}^{-1}$ ) estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). A redução dos níveis de oxigênio dissolvido pode ocasionar sérios impactos ambientais que comprometem a sobrevivência dos organismos aquáticos. Neste caso, o lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais ricos em matéria orgânica nos corpos d'água, podem ser destacados como o principal contribuinte para a redução da taxa de oxigênio dissolvido (ATASHGAHI et al., 2015; CAREY; MIGLIACCIO, 2009). Deste modo, diante da problemática do impacto ambiental, torna-se imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes.

Geralmente, o tratamento de efluentes consiste na aplicação de métodos físicos, químicos ou biológicos. Entretanto, alguns compostos orgânicos, não são facilmente degradados por sistemas tradicionais (RAJKUMAR et al., 2007), e deste modo, outros métodos são geralmente propostos para a substituição, tais como a oxidação fotocatalítica, oxidação eletroquímica e ozonólise.

A oxidação eletroquímica tem atraído a atenção como uma das principais tecnologias promissoras e ecologicamente correta no tratamento de efluentes. Algumas das principais vantagens da oxidação eletroquímica são: a alta eficiência na degradação de compostos orgânicos, baixo custo de implementação e facilidade de operação (HE et al., 2013; JÜTTNER et al., 2000). Através desta técnica, a degradação de diversos poluentes orgânicos recalcitrantes tem sido extensivamente estudada, tais como: o fenol (FENG; LI, 2003), clorofenol (CAÑIZARES et al., 2003), corantes (CAÑIZARES et al., 2006), surfactantes (SÁEZ et al., 2010) e herbicidas (RUBÍ-JUÁREZ et al., 2016).

Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes recalcitrantes, destacam-se os AOP. Resumidamente, os AOP são processos de oxidação que envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) altamente reativos ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), com potencial de oxidação acima do Ozônio ( $E_0 = 2,07 \text{ V}$ ) e somente abaixo do flúor ( $E_0 = 3,0 \text{ V}$ ), em quantidades suficientes para provocar a mineralização, parcial ou total, da matéria orgânica em dióxido de carbono, água, íons inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2011; PIGNATELLO et al., 2006; SCROSATI, 2000). Dentre os métodos propostos para a geração desses radicais, destaca-se o método eletroquímico, ou seja, o EAOP, no qual o reagente principal é o elétron, considerado um reagente limpo, seguro e versátil (MAUTER; ELIMELECH, 2008). Entretanto, o desenvolvimento de eletrodos de baixo custo que proporcionem uma significativa eficiência na taxa de mineralização da matéria orgânica, é um dos grandes desafios para a aplicação dos EAOPs.

Neste contexto, a escolha de materiais com elevada área superficial, associada à otimização das propriedades catalíticas, é um dos principais critérios para a produção de eletrodos. Portanto, as diversas estruturas de materiais carbonosos, como os CNTs, a CF, e o grafeno tem atraído um crescente interesse da comunidade científica (SCIDA et al., 2011). Entretanto, a aplicação de materiais carbonosos pode ser limitada devido à oxidação eletroquímica do carbono (YI et al., 2015). Deste modo, a solução deste revés se tornou um dos grandes desafios para a pesquisa à medida que o aumento da área superficial

tornaria o material carbonoso mais suscetível a corrosão. Contudo, o revestimento superficial com materiais inertes quimicamente, e a competitividade econômica dos materiais carbonosos frente aos óxidos metálicos condutores, contribuíram para a escolha do carbono como o novo material promissor na eletroquímica. De fato, recentemente, a produção de catalisadores para a eletrólise da água a partir de materiais carbonosos tem atraído cada vez mais a atenção na pesquisa científica (CHENG; JIANG, 2015; DUBEY et al., 2010; LU et al., 2015).

Dentro deste escopo, os estudos realizados sobre a produção de eletrodos de BDD, produzidos, em sua maioria, em reatores CVD, para aplicação em EAOP, indicaram que este material apresentou alta eficiência se comparado aos eletrodos convencionais (carbono vítreo, grafite e platina) (CAÑIZARES et al., 2006; GARCIA-SEGURA et al., 2015; HE et al., 2013; HE et al., 2016). Isso pode ser atribuído às excepcionais propriedades do BDD, tais como: a excelente estabilidade química e estrutural, alto potencial de evolução de oxigênio e ampla janela de potencial de trabalho (SILVA et al., 2016; ZANIN et al., 2014). Além disso, pode ser destacado que a aplicação de eletrodos de BDD dispensam a necessidade do uso de agentes químicos oxidantes fortes ( $O_3$  ou  $H_2O_2$ ) ou fontes externas de luz ultravioleta (UV), diminuindo os custos associados aos processos de degradação.

Neste projeto, serão desenvolvidos nanocompósitos de BDD/CNT/CF aplicados como eletrodos em um reator consistente com a tecnologia dos EAOP para degradação de compostos orgânicos. Logo, a associação das propriedades dos CNTs (elevada condutividade e área superficial) com as propriedades do BDD tem como finalidade a obtenção de um compósito que apresente elevada área superficial, estabilidade estrutural e química, ampla janela de potencial de trabalho e alto potencial de evolução de oxigênio, que combinados otimizem a geração de radicais ( $\bullet OH$ ) para promover a mineralização de um corante têxtil.

## **1.1 Objetivos**

Os objetivos desta pesquisa é o desenvolvimento de nanocompósito poroso BDD/CNT/CF, com ênfase na avaliação das propriedades da interface BDD/CNT, e avaliação do seu desempenho, como eletrodo, para a degradação de compostos orgânicos via EAOPs.

### **1.1.1 Os objetivos específicos compreendem:**

- a) Realizar a deposição de CNTs sobre o substrato da CF através do processo CVD térmico/catalisador flutuante, com o objetivo de se obter uma densa e uniforme distribuição de nanotubos sobre a superfície da fibra;
- b) realizar uma oxidação eficiente dos CNTs no reator CVD térmico, com o objetivo de semear a superfície dos CNTs com grãos de nanodiamante via ESA;
- c) realizar a deposição do BDD sobre os CNTs no reator CVD de filamento quente, com o objetivo de se obter uma interface BDD/CNT altamente porosa e com elevada área eletroquímica ativa;
- d) avaliar as propriedades dos compósitos desenvolvidos através das técnicas de caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica;
- e) testar o potencial de aplicação da interface BDD/CNT, como eletrodo, nos EAOPs através da degradação do corante têxtil conhecido como verde brilhante;
- f) avaliar a degradação/descoloração do corante verde brilhante através das técnicas de espectroscopia UV-visível (Vis) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Nanotubos de carbono**

O grafeno, um dos alótropos do carbono, é um material bidimensional (2D) formado por uma única camada de grafite. As ligações  $sp^2$  do grafeno são mais fortes que as ligações  $sp^3$  do diamante, fazendo do grafeno o material mais forte conhecido (SARKAR et al., 2012). A rede estrutural do grafeno é formada por um arranjo hexagonal de átomos de carbono. Os CNTs são materiais tridimensionais formados por camadas de grafeno enroladas em formato de cilindros (KAUR, 2018). Como o nome sugere, o diâmetro do nanotubos é da ordem de poucos nanômetros. Por causa do seu pequeno tamanho, essas nanoestruturas exibem diversas propriedades interessantes e muitas vezes inesperadas, levando a aplicação desta fascinante classe de materiais na área da nanotecnologia (DRESSELHAUS et al., 2004).

Dependendo do número de folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica, os CNTs podem ser classificados em: (i) SWCNTs, com diâmetro na faixa de 1 a 2 nm; (ii) DWCNTs, e (iii) MWCNTs, com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm. No caso dos MWCNTs a distância entre os cilindros concêntricos de grafeno varia entre 0,34 a 0,39 nm (EATEMADI et al., 2014).

#### **2.1.1 CNTs produzidos via deposição química à vapor**

Em 1996, foi descoberta a deposição química à vapor (CVD), que é conhecida como um método de deposição de filmes sólidos sobre a superfície de um substrato durante a fase vapor de uma reação química controlada. Este método é amplamente empregado para a síntese dos CNTs em larga escala (LI et al., 1996; XIE et al., 1999). Através do processo CVD os CNTs são sintetizados sobre substratos, por intermédio da decomposição de hidrocarbonetos, como o acetileno, metano ou etileno. Estes hidrocarbonetos, por sua vez, são catalisados por nanopartículas metálicas numa faixa de temperatura entre 700 a 900 °C. Dentre os métodos CVD desenvolvidos, podem ser destacados:

- a) a utilização do metano como precursor: Um dos primeiros métodos utilizados para a produção de CNTs (KONG et al., 1998);

- b) a utilização do monóxido de carbono como precursor: se comparado ao método que utiliza o precursor metano, pode-se observar uma redução da quantidade de carbono amorfo presente nos CNTs (KITIYANAN et al., 2000);
- c) a utilização de álcoois como precursor: neste método, é possível obter CNTs de alta pureza, por exemplo, com metanol ou etanol. Nesta síntese, foi descoberto que a formação de radicais OH em alta temperatura, obtidos a partir da decomposição dos álcoois, auxiliam a remoção do carbono amorfo dos CNTs (MARUYAMA et al., 2002);
- d) a utilização de plasma: compõe o método mais recente desenvolvido para a produção de SWCNTs e MWCNTs (KATO et al., 2006; LI et al., 2004; WANG et al., 2006; ZHANG et al., 2005; ZHONG et al., 2005).

Os catalisadores desempenham uma função fundamental na síntese de CNTs via CVD. A composição e as propriedades do catalisador influenciam na qualidade e no rendimento da produção dos CNTs (THESS et al., 1996). O processo de crescimento dos CNTs via CVD envolve a difusão superficial do carbono em uma nanopartícula metálica catalisadora. A distribuição e atividade dos sítios catalíticos determinam se os CNTs crescem morfologicamente isolados, emaranhados ou alinhados. Na síntese dos CNTs, as interações químicas e mecânicas entre o catalisador e o substrato possuem uma notável importância, e estas interações devem ser suficientemente compreendidas para uma síntese eficiente dos CNTs (HART; SLOCUM, 2006; SAIFUDDIN et al., 2013).

Os metais de transição utilizados até recentemente no processo de nucleação e crescimento dos CNTs incluem: Fe, Ni, Co e Mo. A capacidade peculiar dos metais de transição promoverem o crescimento dos CNTs está fortemente ligada aos seguintes fatores (ORTEGA-CERVANTEZ et al., 2005; PÉREZ-CABERO et al., 2004; ZHENG et al., 2006):

- a) Atividade catalítica para decomposição de compostos orgânicos voláteis;

- b) Capacidade de formação de carbonetos metaestáveis;
- c) Difusão do carbono através e sobre as partículas metálicas.

Para a obtenção de CNTs, idealmente o catalisador deve ser preparado no formato de uma nanopartícula catalisadora (DUPUIS, 2005). A absorção do carbono nas partículas catalisadoras mostra uma grande dependência com o tamanho das partículas. Sobre um determinado processo CVD, a uma taxa fixa de alimentação do precursor orgânico, existe um diâmetro ótimo de nanopartícula para nuclear os CNTs. Deste modo, nanopartículas menores são facilmente envenenadas pelo excesso de alimentação, enquanto as nanopartículas maiores se tornam inativas devido à subalimentação (ANTUNES et al., 2007). Até o presente momento poucos são os estudos a respeito da reação dos catalisadores e a interação do catalisador com o substrato. Portanto, devem ser investigadas tais relações para que no futuro seja facilitado o controle do crescimento dos CNTs.

### **2.1.2 Propriedades dos CNTs**

Os CNTs possuem excepcionais propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, que são exploradas de forma individual ou combinadas para a produção de materiais multifuncionais (DERVISHI et al., 2009). Além disso, os CNTs são materiais muito interessantes em termos de área superficial. Neste caso, os SWCNTs podem exibir uma área superficial específica de aproximadamente  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ou menos, enquanto nos MWCNTs essa área pode ser menor que de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (PEIGNEY et al., 2001). Devido ao conjunto destas propriedades, os CNTs se tornaram o material com maior interesse no campo da nanotecnologia (DRESSELHAUS et al., 2004).

Do ponto de vista mecânico, os CNTs são materiais muito resistentes, especialmente na direção axial (YU et al., 2000), uma vez que a ligação química C-C em uma camada de grafeno é reconhecida como uma das ligações químicas mais fortes na natureza. Neste caso, foi demonstrado que os MWCNTs podem ser dobrados em ângulos agudos sem sofrer qualquer fratura estrutural (FALVO et al., 1997). Além disso, é reconhecido na literatura que o aumento das

propriedades mecânicas dos CNTs é proporcional ao aumento do seu diâmetro (IBRAHIM, 2013).

Do ponto de vista térmico, os CNTs também possuem uma notável importância, embora as propriedades térmicas não tenham sido estudadas tão extensivamente quanto as propriedades mecânicas. Estudos mensuraram que a condutividade térmica individual de MWCNTs varia em torno de  $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (maior que a do cobre  $2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) em temperatura ambiente (KIM et al., 2001). Porém, essas propriedades variam de acordo com a morfologia e a quantidade de defeitos estruturais presentes nos CNTs (KASUYA et al., 1996; MAEDA; HORIE, 1999). Por outro lado, o baixo coeficiente de expansão térmica dos nanotubos encontrados na literatura refletem a forte ligação C-C na camada de grafeno (TOU et al., 2001).

Do ponto de vista elétrico, os CNTs, individualmente, podem ser compreendidos como fios quânticos. Portanto, os CNTs são condutores extremamente longos em relação ao seu diâmetro. De modo similar a outros fios quânticos, os CNTs podem apresentar transporte balístico de elétrons ao longo da sua direção axial, ou seja, sem sofrer espalhamento (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). Os valores de resistividade elétrica reportados no caso de SWCNTs ( $<10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ ), são menores que os valores obtidos nos metais utilizados para a produção de condutores elétricos (PUREWAL et al., 2007). Adicionalmente, a produção de CNTs em forma de fibras para a aplicação, como fios elétricos, mostrou uma janela extremamente larga em termos de condutividade, variando entre  $10 \text{ S cm}^{-1}$  a  $67.000 \text{ S cm}^{-1}$  (VIGOLO et al., 2000; ZHAO et al., 2011). Ademais, segundo a literatura, a máxima densidade de corrente (J), ou densidade de corrente crítica, suportada por um CNT individual ( $10^9$  a  $10^{10} \text{ A cm}^{-2}$ ) em temperatura ambiente é consideravelmente maior que a densidade de corrente crítica no caso de supercondutores (aproximadamente  $10^3 \text{ A cm}^{-2}$ ) (WEI et al., 2001; YAO et al., 2000).

Do ponto de vista óptico, quando uma fonte de luz (ou um fóton) incide em um SWCNT, um elétron de valência é excitado para bandas de condução mais altas. Este processo é conhecido como adsorção óptica e o elétron é denominado

como elétron foto-excitado. O estado originalmente ocupado pelo elétron foto-excitado torna-se desocupado, e este estado desocupado se comporta como uma partícula de carga positiva, que é chamada de buraco. Além disso, ocorre a formação de um estado ligado, denominado de éxciton, por meio da atração entre o elétron foto-excitado e o buraco através das forças eletrostáticas de Coulomb, levando à diminuição da energia de transição óptica. No caso de um SWCNT a energia de ligação de um éxciton é de 1 eV (JIANG et al., 2007). Deste modo, os éxcitons existem nos SWCNTs, mesmo em temperatura ambiente, enquanto nos casos de semicondutores convencionais, os éxcitons existem apenas em baixas temperaturas. Além disso, os éxcitons são vistos como partículas promissoras para o transporte de energia de um local a outro. Portanto, a possibilidade da produção de sistemas únicos para a conversão de energia, utilizando a luz como fonte, para aplicação em células solares, fazem dos SWCNTs materiais muito singulares. Ademais, após um tempo na faixa de 10 picosegundo à 1 nanosegundo, o elétron foto-excitado e o buraco, deixado por ele, se recombina emitindo espontaneamente um fóton em um processo conhecido como fotoluminescência. Além deste processo, um fóton também pode ser emitido através de fenômenos de espalhamento de luz. Neste caso, a diferença entre os processos de fotoluminescência e de espalhamento de luz é o tempo característico em que cada um ocorre, que é 1000 vezes mais rápido para o espalhamento de luz (10 femtosegundo à 1 picosegundo) do que a fotoluminescência (10 picosegundo a 1 nanosegundo). Devido a esta escala de tempo das respostas ópticas, os SWCNTs também podem ser utilizados para a produção de dispositivos de comunicação, abrindo caminhos para a exploração dos CNTs na criptografia e computação quântica (SAITO; DRESSELHAUS, 2014).

Entretanto, a preservação das propriedades individuais dos CNTs a nível macroscópico é uma tarefa difícil. Isso ocorre devido à não uniformidade no modo de produção de CNTs em termos de quiralidade, diâmetro, comprimento e o número de camadas internas de um único CNT, além de que, a nível macroscópico, a condutividade dos CNTs é sensível à presença de impurezas, dopantes, falhas estruturais e a densidade local de CNTs.

## 2.2 Diamante dopado com boro

O diamante dopado com boro possui propriedades únicas, por exemplo, inércia química, alta dureza (50-100 GPa) excelente condutividade térmica ( $2100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), baixo coeficiente de fricção (de 0,035 a 0,3 em relação ao ar) e alta mobilidade de carga (de  $1350$  a  $1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Contudo, o diamante natural possui uma alta resistividade elétrica (de  $10^{12}$  a  $10^{16} \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$ ) e apresenta um largo intervalo de energia proibida (gap) entre as bandas de valência e condução de  $5,47 \text{ eV}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , impossibilitando a sua aplicação como eletrodo na eletroquímica. Entretanto, se durante o processo de crescimento de diamante for utilizado um dopante, por exemplo, do tipo-p, como o boro, o BDD, passa a ter propriedades condutivas, e pode ser utilizado como eletrodo. A dopagem com boro, introduz níveis de impureza, no gap, próximo ao topo da banda de valência, que produz uma energia de ativação  $0,37 \text{ eV}$ , e, portanto, melhora a condutividade. Níveis de dopagem na ordem de  $10^{18}$  a  $10^{21} \text{ } \text{átomos cm}^{-3}$  produzem, respectivamente, filmes de diamante com resistividade na ordem de  $10^4$  e  $10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$  (LIM; DANDY, 1995; LUONG et al., 2009).

O BDD possui excelentes propriedades eletroquímicas, por exemplo, ampla janela de potencial de trabalho (próximo de  $3$  a  $3,5 \text{ V}$ ) (PLESKOV et al., 1993), alto potencial de evolução de oxigênio, baixa corrente de fundo e boa reversibilidade eletroquímica (LUONG et al., 2009). Deste modo, as propriedades excepcionais do BDD são exploradas em múltiplas áreas, por exemplo, na química analítica, eletrocatalise, ciências ambientais (tratamento de águas residuais e desinfecção/purificação de água), ciências biológicas entre outras (LUONG et al., 2009; MACPHERSON, 2015). Dentre estas áreas, merece destaque a aplicação do eletrodo de BDD em processos de tratamento de águas residuais (FERNANDES et al., 2012; TRÖSTER et al., 2002; WATERSTON et al., 2006). Estudos sugerem que as águas residuais geradas a partir do uso de pesticidas na agricultura (POLCARO et al., 2004), do esgoto doméstico nas cidades (MURUGANANTHAN et al., 2008), dos resíduos de corantes na indústria de impressão e tingimento (BUTRÓN et al., 2007), e dos resíduos nucleares (PARK et al., 2013) podem ser eficientemente tratadas utilizando eletrodos de BDD.

### 2.2.1 BDD produzido via CVD

O processo CVD é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de eletrodos de diamante em escala comercial e experimental. Essa escolha se deve a eficiência do processo no controle da dopagem e a possibilidade de crescimento de diamante em grandes áreas superficiais e em diferentes estruturas de substratos (MACPHERSON, 2015). Existem diversos estudos na literatura que citam o crescimento de filmes finos de diamante em diferentes substratos porosos com o objetivo de aplicação na área eletroquímica. Dentre estes substratos, se destacam: fibra de carbono (ALMEIDA et al., 2005, 2007; MEDEIROS et al., 2012), silício poroso (FERREIRA et al., 2005) e titânio poroso (BRAGA et al., 2008, 2010). Recentemente, um estudo promissor demonstrou que os CNTs podem ser utilizados como substrato para o depósito de BDD e produção de um compósito com excepcionais propriedades eletroquímicas e elevada área superficial (PINHEIRO et al., 2016)

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, o grafite é a forma estável do carbono, exibindo uma entalpia, de  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mais baixa que o diamante. Portanto, durante o processo CVD, é fundamental priorizar a deposição do carbono com ligações do tipo  $sp^3$  e simultaneamente suprimir a formação de ligações do tipo  $sp^2$ . Isso pode ser realizado através da adição de uma elevada porcentagem de  $H_{2(g)}$  em relação a mistura de gases, composta por um gás de hidrocarboneto, e ativação dessa mistura se dá pela produção de hidrogênio atômico, obtida pela decomposição do  $H_2$ . O uso de temperaturas elevadas, no processo, favorece as cinéticas de reações de superfície e a geração de radicais de carbono. Durante o processo CVD, a ativação térmica da mistura gasosa pode ser realizada através do uso de filamentos quentes (HF), a temperaturas superiores a  $2000^\circ\text{C}$ , em um processo denominado HF-CVD, ou através do uso de um plasma de micro-ondas (MW) em um processo denominado MW-CVD. Todas as técnicas CVD para crescimento de diamante são baseadas em um ambiente gasoso fora do equilíbrio, ou seja, no uso de uma mistura de gases com supersaturação de hidrogênio atômico, por isso, além das técnicas específicas, capazes de decompor o  $H_2$  em H, usa-se misturas gasosas com alta concentração de  $H_2$  (~98% da mistura de gases) em relação ao gás de

hidrocarbonetos 0,5 a 3% da mistura de gases). Deste modo, uma redução da concentração de hidrogênio com o respectivo aumento da concentração de hidrocarboneto, resulta no crescimento de fases não-diamante e a respectiva diminuição da formação de fase diamante.

Os filmes finos de BDD produzidos via CVD podem ser classificados segundo o tamanho de grão em: (i) MCD, com tamanho de grão  $> 1 \mu\text{m}$ ; (ii) NCD, com tamanho de grão entre 10 nm e  $1 \mu\text{m}$  e (iii) UNCD, com grãos do tamanho  $< 10$  nm (WILLIAMS, 2011). O tamanho de grão depende das condições de crescimento do diamante, tais como, temperatura, pressão, composição da mistura de gases (relação entre hidrogênio, carbono e o dopante) e a adição de gases nobres, por exemplo o argônio. Neste caso, por exemplo, os NCD podem ser preparados a partir de uma mistura de gases de  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ , enquanto os UNCD podem ser obtidos em processos de deposição pobres em gás hidrogênio. Vale ressaltar que a formação de fase não-diamante ocorre predominantemente no contorno de grão, e, por esse motivo, a fase não-diamante pode ser eletroquimicamente significativa no caso dos NCD e UNCD, visto que a densidade de contornos de grãos é significativamente maior do que em MCD. Além disso, à medida que a concentração da dopagem aumenta, é muito difícil prevenir a formação da fase não-diamante, mesmo no caso dos MCD (MACPHERSON, 2015).

### **2.3 Fibra de carbono**

As CF são uma nova classe de materiais carbonosos, obtidas a partir da pirólise controlada de fibras apropriadas, e tem sido utilizado como reforço em materiais compósitos (LIU et al., 2020) tanto quanto em ânodos para a degradação de poluentes orgânicos persistentes (YI et al., 2008). Estas aplicações se devem às suas excelentes propriedades, dentre as quais se destacam a resistência mecânica e elevada área superficial. Inúmeros precursores podem ser utilizados para a produção das CF, e, dentre eles, destaca-se a poliácridonitrila (PAN). Neste caso, as CF obtidas via PAN apresentam melhores propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade entre 250 e 400 GPa e resistência a compressão de 2,5 a 7,0 GPa, além de possuírem maior rendimento no

processo de fabricação (CHAND, 2000; PEEBLES, 1995; SMITH, 1987). Também, as CF possuem excelente condutividade elétrica, condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica (DONNET; BANSAL, 1990). Entretanto, vale ressaltar que as propriedades das CF obtidas via PAN são diretamente afetadas pelo seu processo de produção. Neste caso, a aplicação de elevadas temperaturas no processo de pirólise melhora a cristalinidade do material e respectivamente aumenta a condutividade elétrica (DANG et al., 2020).

Recentemente, as CFs têm sido extensivamente estudadas como substrato para o crescimento de CNTs (CARDOSO et al., 2015; RIBEIRO CARDOSO et al., 2021). Esse interesse particular pode ser atribuído à forte adesão dos CNTs nas CF por meio da difusão das partículas do catalisador na fibra. Neste caso, o depósito de CNTs, utilizando um catalisador flutuante, demonstrou que o compósito (CNTs/CF) apresenta elevada área superficial sem perdas das propriedades mecânicas da CF.

Levando em consideração o uso frequente de eletrodos carbonosos na área eletroquímica e as excepcionais propriedades individuais dos materiais abordados até este tópico, o desenvolvimento de um estudo da síntese destes materiais para a produção de um compósito poroso 3D (BDD/CNT/CF) com elevada área superficial e atividade eletroquímica é muito atrativo.

#### **2.4 Corantes e indústria têxtil**

Os corantes são compostos orgânicos classificados conforme a sua natureza e origem como: corantes naturais ou sintéticos. Os corantes naturais são extraídos de fontes animais ou vegetais, enquanto os corantes sintéticos são produzidos pela síntese química e, com poucas exceções, possuem em sua estrutura anéis aromáticos que contém diversos grupos funcionais (Z. et al., 2013). Os cromóforos e auxocromos são os principais componentes das moléculas do corante sintético e servem como base para a classificação dos corantes. No campo da química, os cromóforos são grupos insaturados responsáveis pela cor, enquanto os auxocromos são grupos característicos que intensificam a cor e

melhoram a afinidade química do corante com o substrato. Esses grupos são listados na Tabela 2.1 (RANGNEKAR, 1980).

Tabela 2.1 – Classificação dos grupos cromóforos e auxocromos.

<b>Grupos cromóforos</b>	<b>nome</b>	<b>Grupos auxocromos</b>	<b>nome</b>
-N=N-	Azo	=NH <sub>2</sub>	Amino
-N=N <sup>+</sup> -O <sup>-</sup>	Azoxi	-NHCH <sub>3</sub>	Metil amino
-N=N-NH	Azoamino	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dimetil amino
-N=O, N-OH	Nitroso	-SO <sub>3</sub> H	Ácido Sulfônico
>C=O	Carbonil	-OH	Hidroxi
>C=C<	Etenil	-COOH	Ácido carboxílico
>C=S	Tio	-Cl	Cloro
-NO <sub>2</sub>	Nitro	-CH <sub>3</sub>	Metil
>C=NH,>C=N-	Azometina	-OCH <sub>3</sub>	Metóxi
		-CN	Ciano
		-COCH <sub>3</sub>	Acetil
		-CONH <sub>2</sub>	Amido

Fonte: Adaptada de Rangnekar (1980).

No Brasil, a produção industrial de corantes sintéticos supre a demanda de cerca de 60% da indústria têxtil, que é predominantemente baseada no tingimento de fibras de algodão (70%). Além disso, o consumo de fibra têxtil per capita no Brasil é estimado em 7,0 Kg por ano, moderadamente maior que a média mundial. A Tabela 2.2 mostra as principais empresas produtoras de corante no Brasil. Com pequenas exceções, essas indústrias se localizam no eixo Rio-São Paulo (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 2.2 – Indústria nacional de corante sintético.

<b>Empresa</b>	<b>Localização</b>
BANN	SP
BASF	SP
BAYER	RJ
BRANCOTEX	SP
CHIMICAL	SP
CIBA	RJ
CLARIANT	SP, RJ
DYSTAR	SP
ENIA	SP

Fonte: Adaptada de Guaratini et al. (2000).

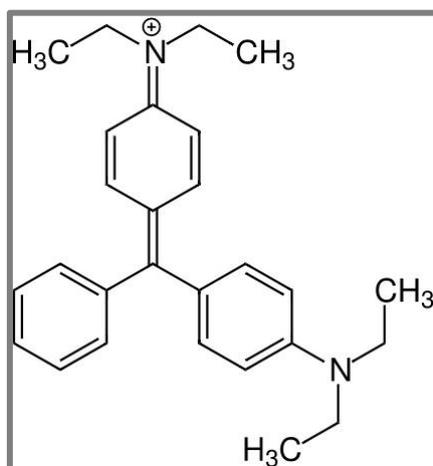
Durante o processo de tingimento das fibras naturais ou sintéticas, o processo de fixação do corante é realizado através de diversas reações químicas, como as ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. No final deste processo, é realizada a etapa de lavagem da fibra em banhos correntes para a retirada de excesso de corante (GUARATINI; ZANONI, 2000). Neste caso, por exemplo, é consumido cerca de 70-150 L de água e aproximadamente 30-60 g de corante no processo de tingimento e lavagem de 1 kg de algodão. Além disso, é estimado que no processo de lavagem industrial das fibras ocorra a perda de aproximadamente de 1 a 2% do corante, enquanto durante o uso dessas fibras ao longo de sua vida útil, como nas lavagens domésticas de roupas, é esperado uma perda de 1 a 10% do corante (FORGACS et al., 2004).

Os dejetos da indústria têxtil são constituídos em sua maioria por resíduos de corantes, diversas substâncias orgânicas que atuam como auxiliares no processo de tingimento e alguns eletrólitos, como o NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Juntos, esses diversos resíduos químicos são responsáveis pela elevada salinidade e alta demanda química e bioquímica de oxigênio das águas residuais. Portanto, devido ao processo de produção em larga escala e as diversas aplicações, os

corantes podem causar um considerável impacto ambiental e representar uma série de riscos à saúde pública. Diante dessa problemática, e, sabendo que os corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contém enzimas específicas para a degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas, e em condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente (OGAWA et al., 1986). A par disso, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias ou a combinação das tecnologias já conhecidas para o tratamento de águas residuais. Neste sentido, uma ampla variedade de métodos foi desenvolvida até o presente momento, tais como: adsorção em suportes orgânicos ou inorgânicos, fotocatalise, processos oxidativos, decomposição microbiológica ou enzimática. Dentre esses métodos, a oxidação química se tornou muito atrativa, porém a eficiência deste processo depende fortemente do tipo de agente oxidante utilizado.

Devido à sua natureza, os corantes são facilmente detectáveis a olho nu e, em alguns casos, podem ser visíveis mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Por este motivo, a efetividade da descoloração do corante pode ser avaliada por um padrão espectrofotométrico bem definido. Assim, através da comparação direta entre a absorbância de uma amostra e de um padrão é possível avaliar o grau de descoloração, a qual indiretamente pode indicar a quebra dos grupos cromóforos e auxocromos da molécula do corante. Por este motivo, para avaliar o desempenho do compósito BDD/CNT/CF, aplicado como ânodo em um reator consistente com a tecnologia dos EAOP, foi escolhido realizar alguns testes de degradação com corante têxtil verde brilhante, conhecido também como verde malaquita, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do corante verde brilhante.



Fonte: Produção do autor.

## 2.5 Tratamento de águas via EAOP

Devido ao desenvolvimento industrial, foi observado um aumento no descarte de águas residuais em corpos de água. Essas águas residuais podem conter uma larga variedade de compostos orgânicos recalcitrantes de difícil degradação, que podem gerar severos impactos ambientais. Em muitos lugares no mundo onde as indústrias estão concentradas, essa poluição ambiental se tornou um sério problema. Por este motivo, foram desenvolvidos métodos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas (GARCIA-BECERRA; ORTIZ, 2018; LI, Zhanjiang et al., 2018; SUN et al., 2012). Dentre estes métodos, destacam-se as tecnologias baseadas na oxidação química, como os AOP. Os AOP são métodos baseados na geração “in situ” de fortes agentes oxidantes, como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Os radicais hidroxila, produzidos pela oxidação da água, são altamente reativos e possuem o segundo maior potencial de oxidação (2,8 V), perdendo apenas para o flúor (3,06 V) (LIU et al., 2019), como mostrado na Tabela 2.3. Por este motivo, os AOP são considerados métodos promissores para a degradação de poluentes orgânicos persistentes, como os compostos aromáticos, clorinados e fenólicos.

Tabela 2.3 – Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes.

<b>Agente oxidante</b>	<b>Potencial de oxidação (V)</b>
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Peróxido de hidrogênio	1,78
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: Adaptada de Parsons et al. (2004).

A geração “in situ” de radicais hidroxila nos AOP pode ocorrer por meio de reações químicas, fotoquímicas, sonoquímicas ou eletroquímicas (OTURAN; AARON, 2014). O método Fenton é o processo mais antigo e utilizado dentre as reações químicas. Neste método, uma mistura de sal solúvel de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  é usada no processo de degradação de poluentes orgânicos persistentes (ANDREOZZI et al., 1999). No entanto, é possível melhorar a eficiência deste método através da adição simultânea de processos de irradiação por luz ultravioleta (UV) (método foto-Fenton) ou luz solar (método foto-Fenton solar). Além disso, existem outros métodos fotoquímicos, como a fotocatalise heterogênea usando suspensões de  $TiO_2$  (HERRMANN et al., 1999) e a ozonólise (ROSENFELDT et al., 2006). Entretanto, dentre os métodos utilizados para geração de radicais hidroxilas nos AOP, destacam-se os métodos eletroquímicos (EAOP). Os EAOP são amplamente utilizados e estudados devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e alta eficiência na degradação dos compostos orgânicos. Além disso, vale ressaltar que os EAOP são considerados métodos limpos, por utilizarem o elétron como reagente, evitando, deste modo, o uso de outros reagentes químicos.

Também, os EAOP são considerados superiores aos outros métodos de degradação, devido à eficiência no processo de oxidação e degradação de poluentes orgânicos persistentes a partir da geração de radicais hidroxilas na superfície de eletrodos insolúveis, em condições de temperatura e pressão ambiente. Os radicais hidroxila reagem instantaneamente com as moléculas do poluente orgânico persistente à medida que são eletroquimicamente gerados, e tornam a superfície do eletrodo menos reativa. Além da geração de radicais hidroxila, também é possível adicionar ozônio ou gerar a produção de cloro livre, com a adição de soluções de cloreto, para aumentar o rendimento dos EAOP (RAUT et al., 2014).

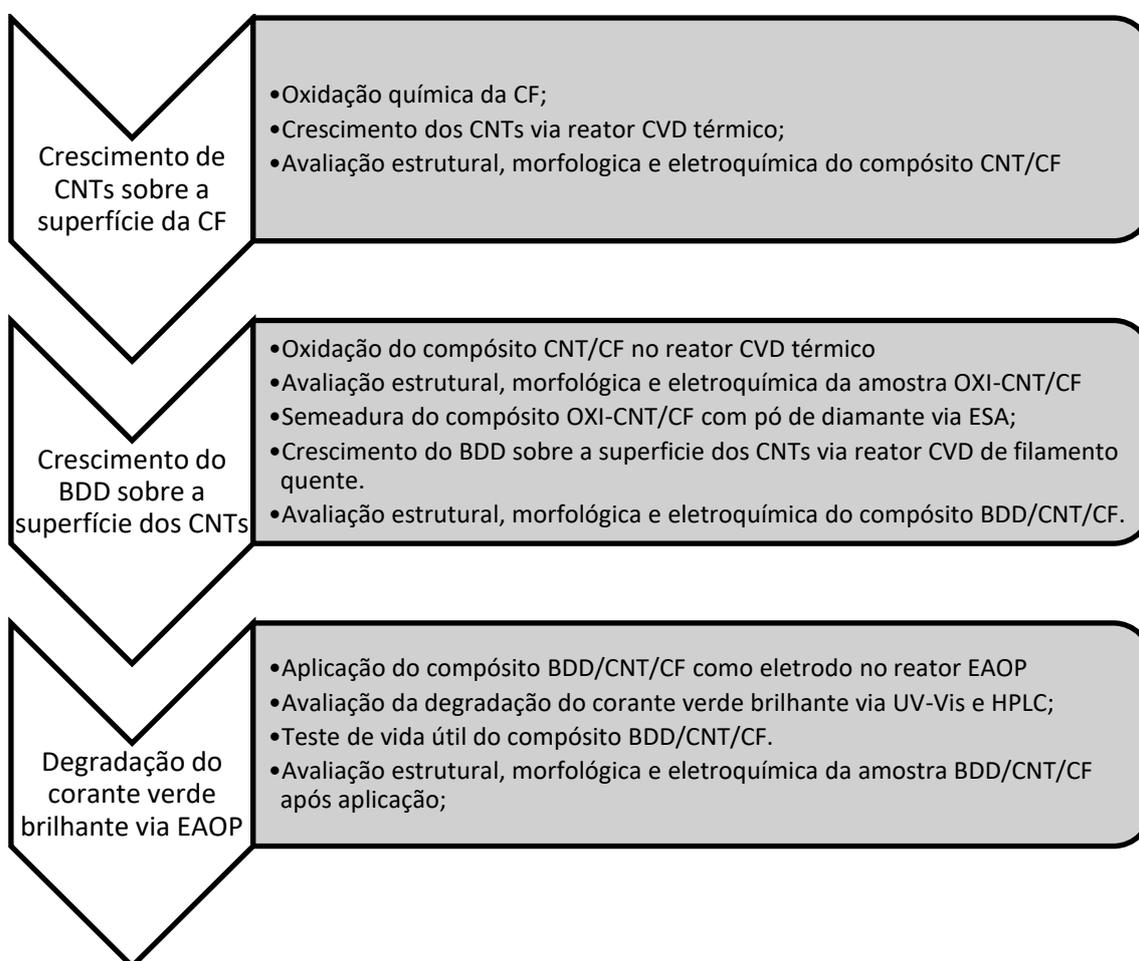
O desenvolvimento de materiais anódicos para aplicação como eletrodos nos EAOPs, como o BDD, tem sido extensivamente estudado, a fim de aumentar a eficiência energética do processo e diminuir os custos de implementação desta nova tecnologia (CAÑIZARES et al., 2005). Os estudos com o BDD são recentes, visto que somente em 2003 foi comprovada a geração de radicais hidroxila através da eletrólise de soluções aquosas na superfície de eletrodos de BDD (BARRERA-DÍAZ et al., 2014; MARSELLI et al., 2003). Este estudo foi um divisor de águas, pois mostrou que a oxidação anódica pertence ao grupo dos EAOPs. Atualmente, existem no mercado alguns sistemas que utilizam o eletrodo de BDD para o tratamento de água residuais, como a Diamox (Element Six) e a CONDIACELL (Condias).

Além do eletrodo, a eficiência dos EAOPs depende de outros parâmetros de operação. Dentre estes parâmetros, dois se destacam por afetarem diretamente a eficiência de degradação: (i) densidade de corrente e (ii) temperatura. Segundo a literatura, o aumento da temperatura e/ou densidade de corrente leva ao aumento das taxas de reações de oxidação, contudo, esses aumentos também favorecem a formação de polímeros e aumentam o custo energético dos EAOPs (CAÑIZARES et al., 2002).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida no laboratório de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE) localizado no Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE). O grupo DIMARE possui uma vasta experiência no crescimento e caracterização de CNTs e superfícies de diamante. O presente trabalho também contou com o apoio do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC) e do Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC), ambos localizados no INPE. O desenvolvimento deste trabalho foi realizado segundo o fluxograma experimental da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma experimental.



Fonte: Produção do autor.

### 3.1 Crescimento de CNTs sobre a superfície da CF

As amostras de CF, utilizadas no presente trabalho, foram obtidas comercialmente de um tecido de PAN de 3 mil fios HTS45 da Toho Tenax. Essas amostras foram cortadas em dimensões de 25 x 25 mm. Em seguida, essas amostras foram submetidas a um processo de remoção química do “sizing” das fibras. Este processo foi realizado molhando as fibras, ao longo de 3 horas, em uma solução de ácido nítrico (50% v/v) aquecida à 120 °C. Após a remoção do “sizing”, as amostras foram secas no forno por 1 hora à 100 °C.

Em seguida, foi realizado o processo de crescimento dos CNTs sobre a superfície das CF em um reator CVD térmico, Figura 3.2, utilizando o método de catalisador flutuante. Este reator é constituído por: (i) um tubo de quartzo, com dimensões de 50 mm de diâmetro e 1200 mm de comprimento; (ii) um forno que possui uma zona de aquecimento de 150 mm, mantido à 850 °C, que pode ser movido manualmente ao longo do tubo para duas regiões distintas, de aquecimento ou resfriamento, e (iii) um recipiente de evaporação/sublimação do catalisador flutuante, mantido à 250 °C.

Figura 3.2 – Reator CVD térmico utilizado para a produção do compósito CNT/CF.



Fonte: Produção do autor.

Inicialmente, foi preparada uma solução com o precursor orgânico/catalisador, com uma concentração de  $250 \text{ g L}^{-1}$ , a partir da mistura de cânfora/ferroceno (6:1) diluída em hexano. Em seguida, a amostra de CF foi colocada no tubo de quartzo, na posição de resfriamento, e foi aplicado um fluxo de  $200 \text{ sccm}$  de Ar. Esse fluxo de Ar foi contínuo durante todo o experimento. Nos primeiros 15 minutos de experimento foi realizado um processo de purga do reator com o fluxo de Ar. Em seguida, o forno foi movido para a posição da amostra e foi realizado o processo de estabilização da temperatura local com a temperatura do forno. Esse processo decorreu ao longo de 10 minutos. Após este processo, a mistura do catalisador flutuante foi gotejada a  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  no recipiente de evaporação/sublimação e o arraste de Ar carregou esse vapor para o interior do tubo de quartzo. O gotejamento do catalisador flutuante continuou ao longo de 15 min, e, no decorrer deste processo, os CNTs cresceram sobre a superfície da CF. Em seguida, o forno foi mantido na posição de aquecimento por mais 5 min, somente sob o fluxo de Ar, para a remoção do excesso de reagentes e de carbono amorfo da superfície dos CNTs. Na última etapa, o forno foi movido para a posição de resfriamento e, após o resfriamento da superfície da amostra, foi obtido o compósito CNT/CF.

### **3.2 Crescimento do BDD sobre as superfícies dos CNTs**

O processo de sementeira com pó de diamante é essencial para evitar que os CNTs sejam atacados pelo hidrogênio atômico durante o crescimento do BDD. Neste processo, a concentração da solução de sementeira deve ser controlada a fim de preservar a morfologia porosa do aglomerado de CNTs.

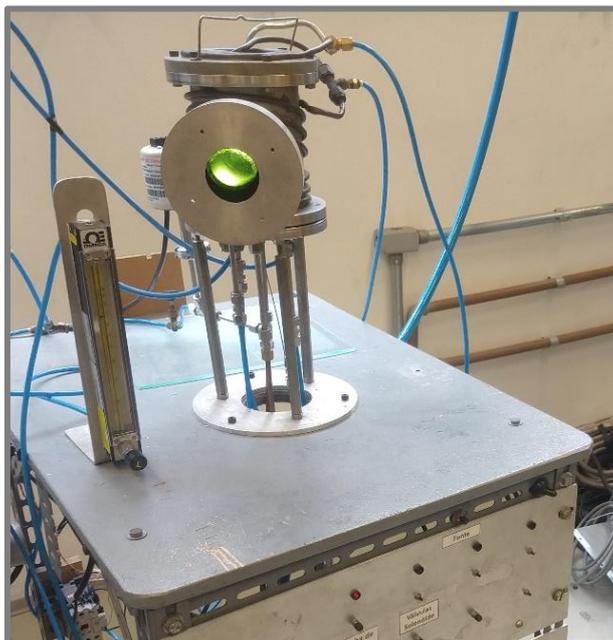
Contudo, os CNTs são naturalmente hidrofóbicos. Portanto, para a realização do processo de sementeira via ESA, é necessário tornar a superfície dos CNTs hidrofílicas. Para isso, foi realizado um processo de oxidação do compósito CNT/CF no mesmo reator da Figura 3.2. Neste novo método, foi colocado um frasco de vidro borbulhador, aquecido à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , no lugar do recipiente de evaporação/sublimação. A temperatura do forno foi mantida à  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  e foram realizadas as mesmas etapas de purga e estabilização da temperatura discutidas no tópico anterior. Após o processo de estabilização da temperatura,

foi aplicado um fluxo de 50 sccm de CO<sub>2</sub> misturado com 200 sccm de Ar para o arraste do vapor de água do borbulhador para o interior do tubo. Após 15 minutos deste processo, o forno retornou para a posição de resfriamento e foi aplicado somente o fluxo de Ar. Após o resfriamento da superfície da amostra foi obtido o compósito OXI-CNT/CF.

Em seguida, foi preparada uma solução de sementeira que foi obtida a partir da adição de 0,75 g de pó de diamante em uma solução aquosa de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Para a obtenção de uma dispersão homogênea do pó de diamante, com diâmetro médio de 4 nm, adquirido comercialmente, foi utilizado um sonicador, modelo VCX750 da Sonics Vibra-Cell. O uso do sonicador auxiliou na quebra dos aglomerados formados pela ligação fraca de pequenos cristais em contato no armazenamento que, em algumas situações, podem atingir diâmetros de até alguns micrometros. Por fim, essa dispersão foi diluída 100x em uma solução aquosa de 0,01 mol L<sup>-1</sup> de KCl para a obtenção da solução de sementeira. Posteriormente, as amostras de OXI-CNT/CF foram imersas nessa solução, e através do método ESA, os sítios oxidados da amostra atraíram as nanopartículas de diamante dispersas. Nesta etapa, vale ressaltar que a oxidação eficiente do compósito CNT/CF garantiu um processo de sementeira igualmente eficiente.

Após o processo de sementeira, foi realizado o crescimento do BDD sobre a superfície da amostra de OXI-CNT/CF em um reator CVD de filamento quente, Figura 3.3. Neste reator, fluxímetros de massa da MKS controlaram o fluxo de 2 sccm de metano e 98 sccm de hidrogênio para o interior do reator. Um fluxo adicional de hidrogênio foi responsável pelo arraste da solução de óxido de boro diluído em metanol (20.000 ppm B/C), aquecida à 35 °C em um borbulhador. A temperatura no interior do reator foi estabilizada pelo controle da corrente em 5 filamentos de tungstênios, que atingem em média uma temperatura de 2300 °C e mantém o substrato em torno de 680 °C. O tempo de crescimento das amostras de BDD/CNT/CF foi de 10 minutos.

Figura 3.3 – Reator CVD de filamento quente.

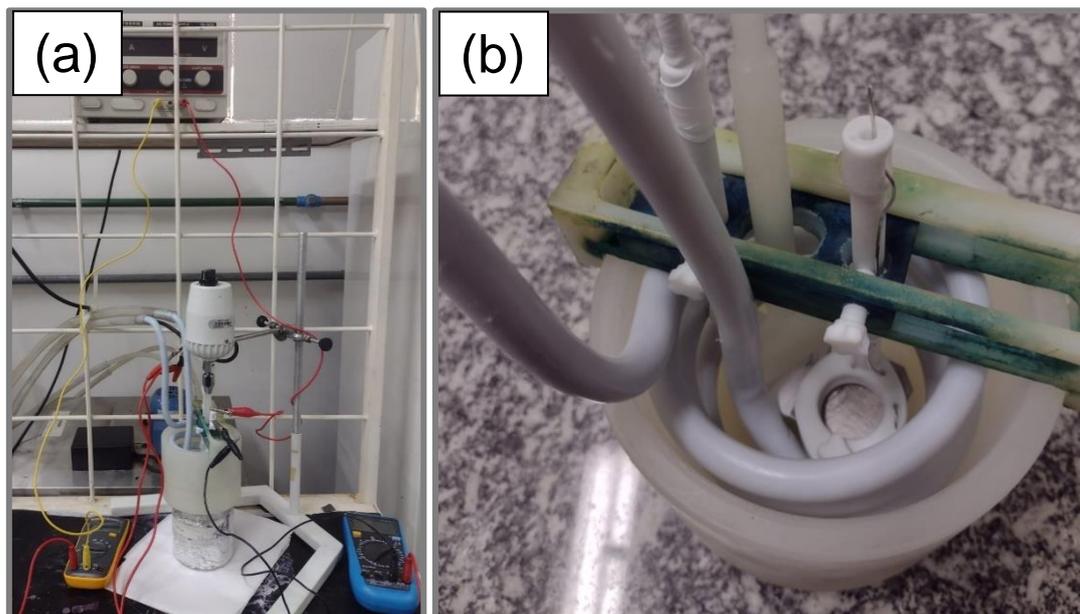


Fonte: Produção do autor.

### 3.3 Degradação do corante verde brilhante via EAOP

Os testes de degradação do corante verde brilhante foram realizados em uma célula eletroquímica de PTFE (Politetrafluoretileno) com volume de 400 mL. Essa célula é formada por: (i) suporte de PTFE para os eletrodos de trabalho, com uma área circular exposta de aproximadamente 2,84 cm<sup>2</sup>; (ii) contra eletrodo de aço inox, mantido a uma distância de 3 mm do eletrodo de trabalho, e (iii) um agitador mecânico localizado logo acima do eletrodo de trabalho, conforme mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Arranjo experimental: (a) Reator de degradação consistente com a técnica EAOP e (b) montagem da célula eletroquímica de degradação.



Fonte: Produção do autor.

Os testes de degradação da estrutura molecular do pigmento na célula eletroquímica foram realizados utilizando 360 mL de uma solução de 100 ppm de corante verde brilhante, adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich, diluído em 0,1 M de KCl. Todos os testes de degradação foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), com auxílio do sistema de refrigeração, e o tempo de eletrólise foi definido em 120 minutos. Nestes testes, foram realizadas duas variações de densidade de corrente: (i) 5 mA cm<sup>-2</sup> e (ii) 10 mA cm<sup>-2</sup>. Todas as amostras obtidas nesse trabalho (CF, OXI-CNT/CF e BDD/CNT/CF) foram testadas e avaliadas como eletrodo. Entretanto, após os testes de degradação do corante, foi observado haver uma elevada taxa de degradação das amostras de OXI-CNT/CF com o decorrer do tempo de eletrólise do corante, e, visualmente foi possível observar uma mudança na coloração do eletrólito, indicando uma possível presença de partículas de Fe. Essas partículas de Fe têm sua origem no excesso de partículas do catalisador, utilizado no método de crescimento dos CNTs, via CVD térmico/catalisador flutuante. Por isso, foi realizada a remoção do Fe de uma amostra de OXI-CNT/CF para avaliação semiquantitativa da quantidade de Fe eletroquimicamente ativo. Essa remoção foi realizada via

cronoamperometria, que é uma técnica que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Nesta técnica eletroquímica, foi aplicado o potencial de redução do Fe durante 30 minutos, e, deste modo, foi obtido o compósito PURI-CNT/CF.

Para avaliar a eficiência da aplicação dos compósitos obtidos, neste trabalho, como eletrodos no processo de degradação do corante, foram coletadas alíquotas da solução do corante no intervalo de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Cada alíquota foi caracterizada via UV-Vis em um espectrofotômetro, modelo U-4100 da Hitachi, no comprimento de absorvância característico do corante verde brilhante ( $\lambda=426$  nm) e via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), que é um método de separação de compostos químicos em solução, onde o sucesso da separação cromatográfica só é possível se for aplicado uma fase móvel correta a uma fase estacionária conveniente, em um cromatógrafo da Flexar Perkin Elmer, equipado com um detector UV-Vis e uma coluna Ascentis C18 (2,7  $\mu$ m, 150 x 4,6 mm). Na caracterização via HPLC, foi injetado um volume de 20  $\mu$ L de cada alíquota, misturado com um eluente isocrático composto por uma mistura de metanol/acetato de amônio/acetoneitrila (50:35:15 v/v). O tempo de corrida na coluna e o detector UV-Vis foram padronizados respectivamente em 1,0 mL min<sup>-1</sup> e  $\lambda=206$  nm.

Para estimar o consumo de energia ( $E_c$ ), foi escolhida uma equação que representasse a energia necessária para diminuir em uma ordem de magnitude a concentração do corante verde brilhante, Equação 3.1. Essa equação é uma função da cinética de primeira ordem e depende da constante de velocidade de reação aparente ( $k_{ap}$ ), voltagem média ( $E_m$ ), corrente ( $I$ ) e do volume de solução ( $V_s$ ) (LANZARINI-LOPES et al., 2017),

$$E_c(\text{Wh L}^{-1}\text{order}^{-1}) = \frac{6.39 \times 10^{-4} E_m I}{V_s k_{ap}} \quad (3.1)$$

Por fim, foi realizado um teste de vida útil do eletrodo de BDD/CNT/CF sobre condições mais severas de corrente (25 mA cm<sup>-2</sup>).

### **3.4 Técnicas de caracterização dos compósitos**

Todas as amostras obtidas no presente trabalho foram avaliadas por técnicas de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica.

#### **3.4.1 Caracterização estrutural**

A caracterização estrutural de todos os compósitos obtidos no presente trabalho (CF, OXI-CNT/CF e BDD/CNT/CF) foi realizada através da espectroscopia de espalhamento Raman, que é uma técnica baseada no espalhamento de fótons (partículas de luz) que se chocam com moléculas de uma amostra e tem sua direção modificada, utilizando um microscópio da Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser de excitação de  $\lambda = 514 \text{ nm}$ .

#### **3.4.2 Caracterização morfológica**

As caracterizações morfológicas de todos os compósitos obtidos no presente trabalho (CF, OXI-CNT/CF e BDD/CNT/CF) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM) da Tescan/Mira 3, usando os sensores de detecção secundários (SE), responsáveis pelo contraste da imagem associada a topografia da amostra, e elétrons retroespalhados (BSE) responsáveis pelo contraste da imagem associada ao número atômico dos elementos químicos presentes na amostra. A avaliação semiquantitativa da quantidade de Fe presente nas amostras de CNTs foi realizada através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão (EDS) por meio de um analisador X-Max da Oxford Instruments.

#### **3.4.3 Caracterização eletroquímica**

As caracterizações eletroquímicas de todos os compósitos obtidos no presente trabalho (CF, OXI-CNT/CF e BDD/CNT/CF) foram realizadas em um potenciostato, modelo PGSTAT 302 da AUTOLAB. As caracterizações de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o módulo FRA e um sistema de eletrodos convencional: (i) eletrodo de trabalho; (ii) contra eletrodo de platina e (iii) eletrodo de referência Ag/AgCl (sat) imersos em uma solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl. As medições foram realizadas aplicando uma perturbação

senoidal com amplitude de  $\pm 10$  mV no intervalo de frequências de  $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz em potencial de circuito aberto.

A janela de potencial de trabalho foi realizada no sistema convencional de três eletrodos, utilizando um eletrólito de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KCl e aplicando uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  numa janela de potencial de  $-1,0$  a  $1,2$  V (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl). Neste caso, vale ressaltar que a janela de potencial é a faixa de potencial no qual podemos utilizar o eletrodo para detecção de outros compostos ou substâncias sem que haja oxidação ou redução da água em sua superfície.

As medições de voltametria cíclica foram realizadas no sistema convencional de três eletrodos, utilizando um eletrólito de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KCl e aplicando velocidade de varredura de  $1, 5, 10, 25, 50$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , numa janela de potencial de  $0,15$  a  $0,40$  V (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl).

As medições de reversibilidade foram realizadas no mesmo sistema convencional de três eletrodos, utilizando um eletrólito de  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KCl e aplicando velocidades de varredura de  $1,5$  e  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , numa janela de potencial de  $0,15$  a  $0,40$  V (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl). A área eletroquímica dos eletrodos foi calculada através da Equação de Randles-Sevcik, Equação 3.2. Nesta equação,  $n$  é o número de elétrons transferidos pela reação redox (para  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $n=1$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão do eletrólito (para o KCl,  $D=6,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração molar do reagente redox ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ) e  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ),

$$I_{PA} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C A v^{1/2} \quad (3.2)$$

Para a avaliação da dopagem nas amostras de BDD/CNT/CF, foi realizado o cálculo de portadores por meio da análise de Mott-Schottky, que consiste em medidas de capacidade da região de carga espacial em função do potencial aplicado na interface. A análise de Mott-Schottky foi realizada no mesmo sistema convencional de três eletrodos, utilizando um eletrólito de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KCl e aplicando uma frequência de  $1 \text{ kHz}$  numa janela de potencial de  $-1,0$  a  $+1,0$  V (em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl). A avaliação da dopagem foi

realizada por meio do cálculo do número de aceitadores (NA), Equação 3.3. Nesta equação,  $\xi$  é a constante dielétrica do diamante (5,5),  $\xi_0$  é a constante de permissividade no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), “e” é a carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ), enquanto  $\frac{d(c^{-2})}{dV}$  é o coeficiente angular da reta.

$$NA = \frac{2}{e\xi\xi_0} \left[ \frac{d(c^{-2})}{dV} \right]^{-1} \quad (3.3)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

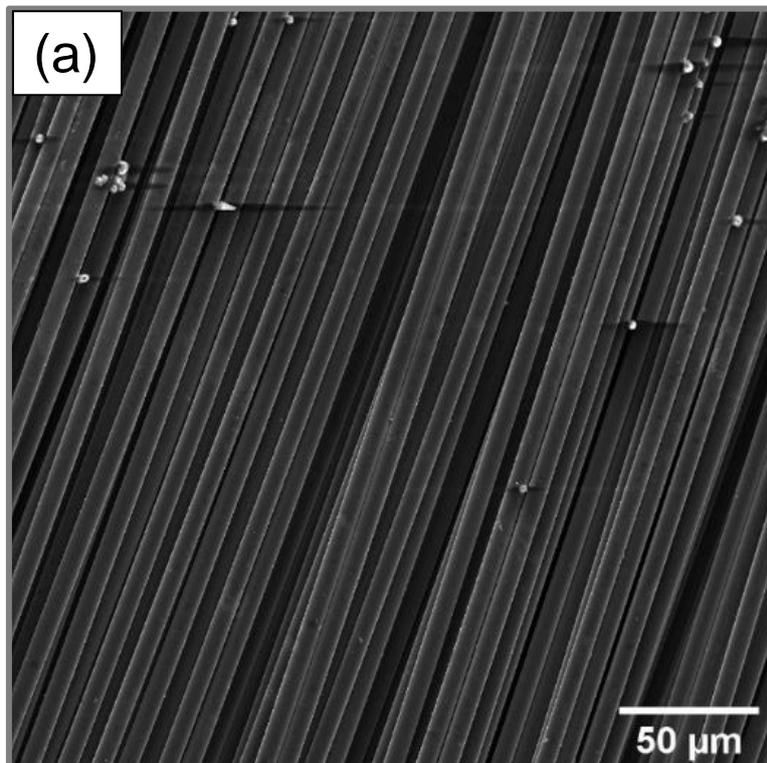
Neste tópico, serão apresentados os resultados das amostras, antes e após aplicação como eletrodo no processo de degradação do corante verde brilhante, nas densidades de corrente de 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>. Após a discussão de resultados dos materiais compósitos, serão abordados os resultados da degradação do corante verde brilhante via EAOP e o teste de vida útil da amostra de BDD/CNT/CF.

### 4.1 Caracterização morfológica

#### 4.1.1 CF

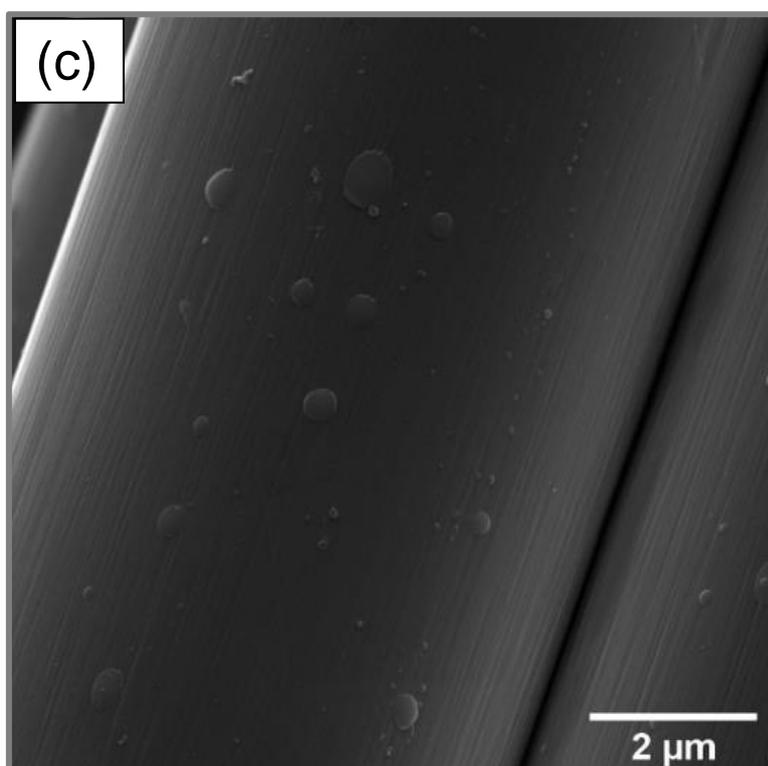
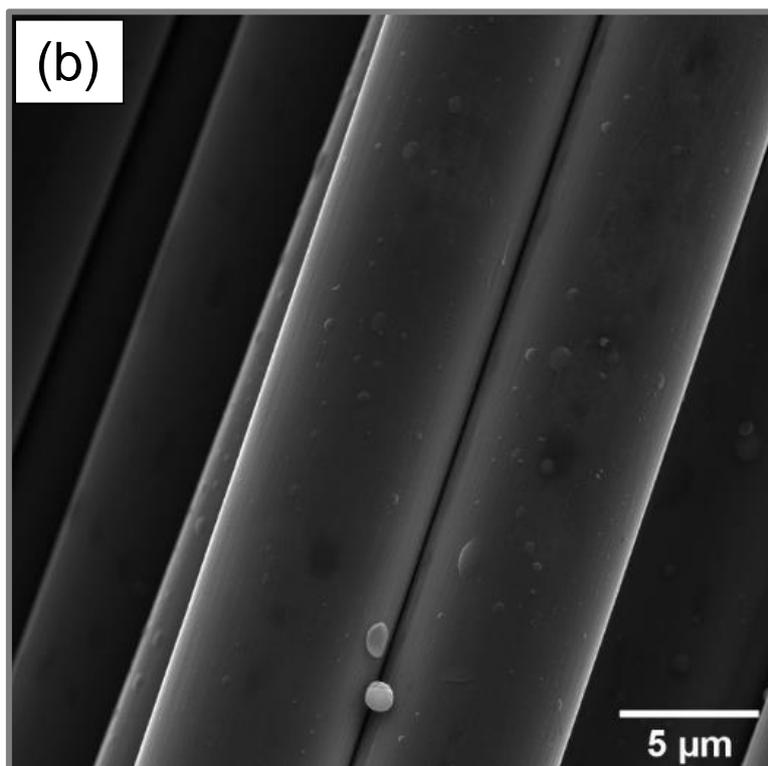
Conforme a Figura 4.1, a CF apresenta uma morfologia cilíndrica com uma rugosidade superficial intrínseca do seu processo de produção. Essa rugosidade superficial é composta por uma região estriada com sulcos longitudinais (NAITO, 2018). Segundo a 4.1.b, as CF possuem em média 7 µm de diâmetro.

Figura 4.1 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



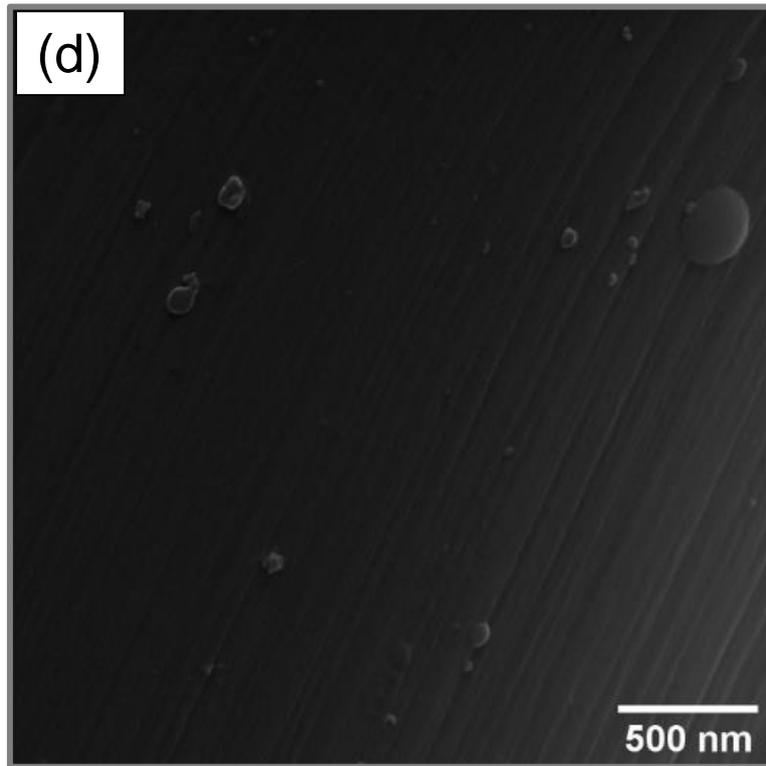
(continua)

Figura 4.1 – Continuação.



(continua)

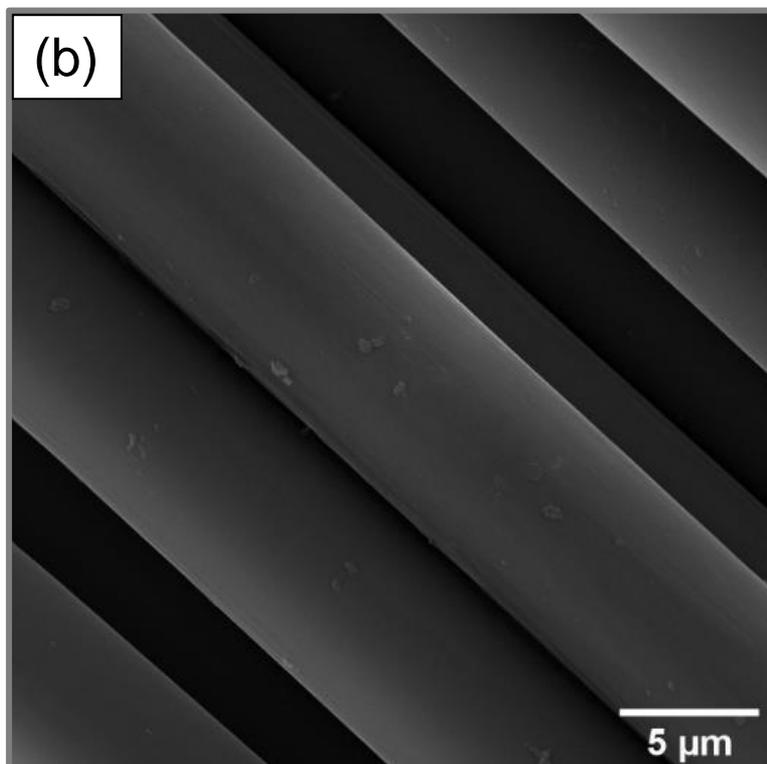
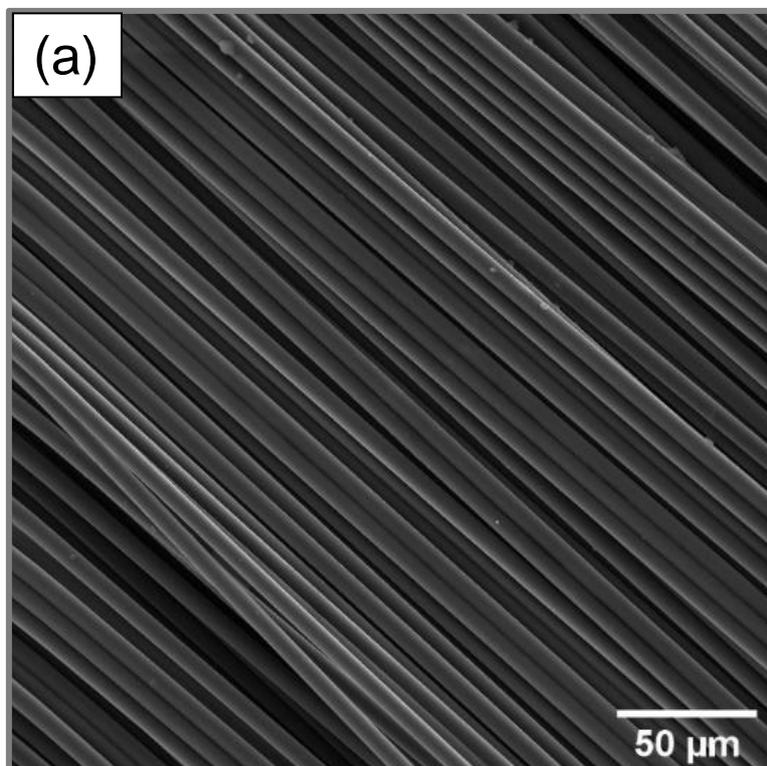
Figura 4.1 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

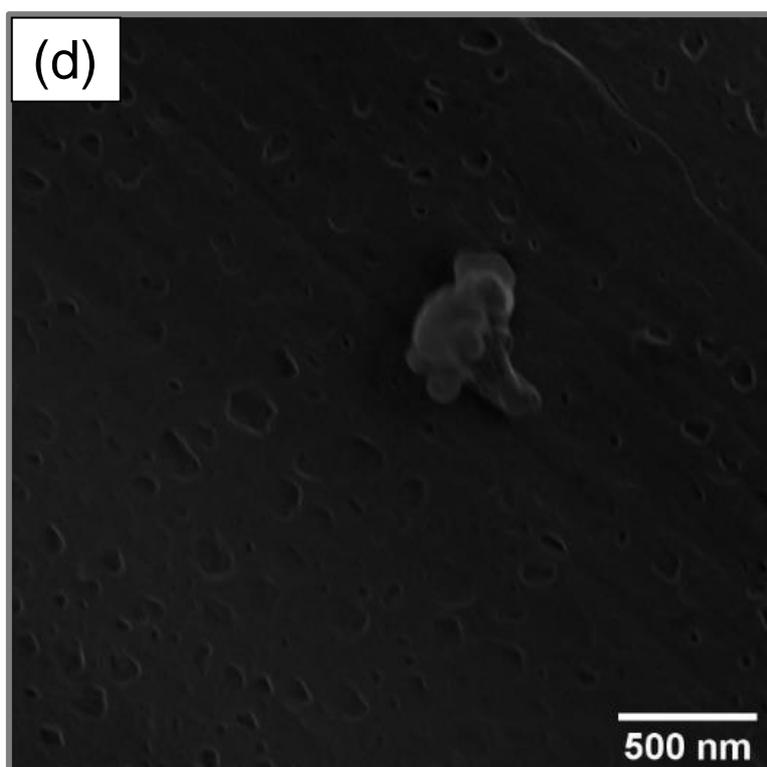
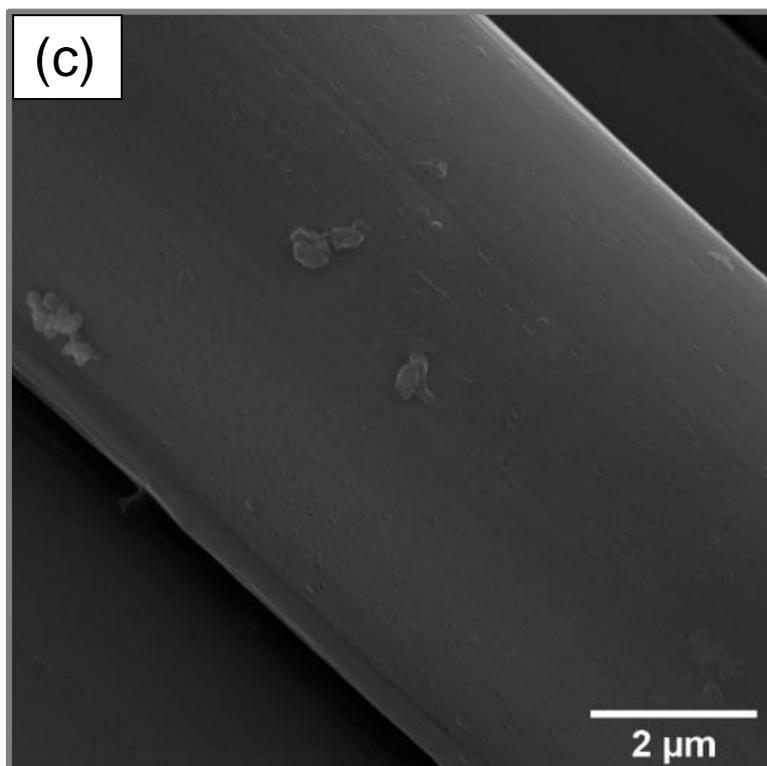
As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as micrografias da amostra de CF, após a aplicação como eletrodo em diferentes densidades de corrente no EAOP. As Figuras 4.2.d e 4.3.d, mostram um forte processo de corrosão, na superfície da CF, com a formação de pites e aumento da rugosidade superficial. Esse comportamento pode ser atribuído a forte interação dos radicais  $\bullet\text{OH}$ , produzidos via EAOP, com a grande quantidade de sítios ativos, formados após o processo de remoção do “sizing”, da CF. Vale ressaltar que neste caso, as reações de evolução de oxigênio podem ter prevalecido sobre as reações de oxidação da molécula orgânica do corante, e, deste modo, a evolução de oxigênio também pode ter contribuído para o processo de oxidação na superfície da CF.

Figura 4.2 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF, após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



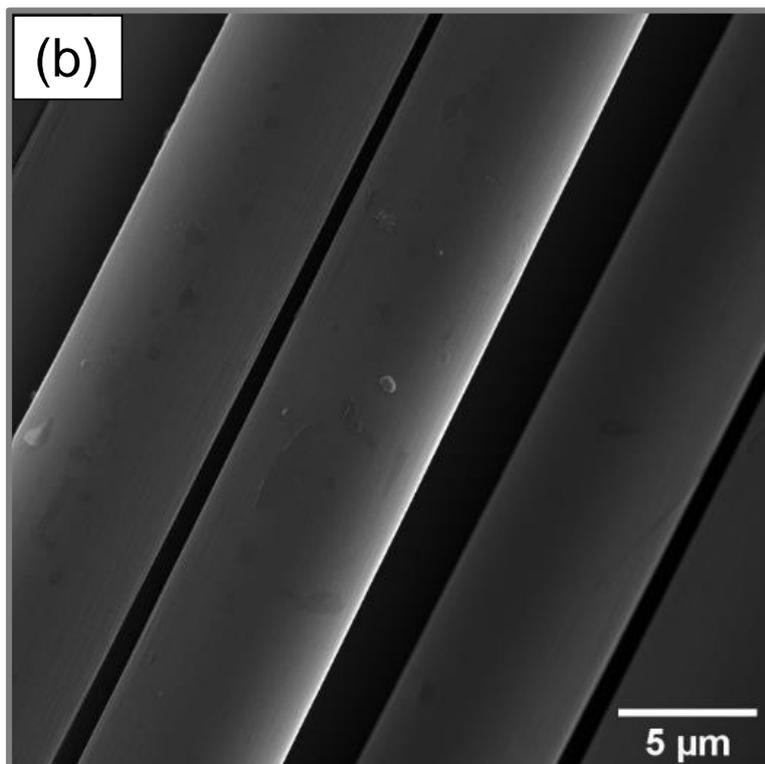
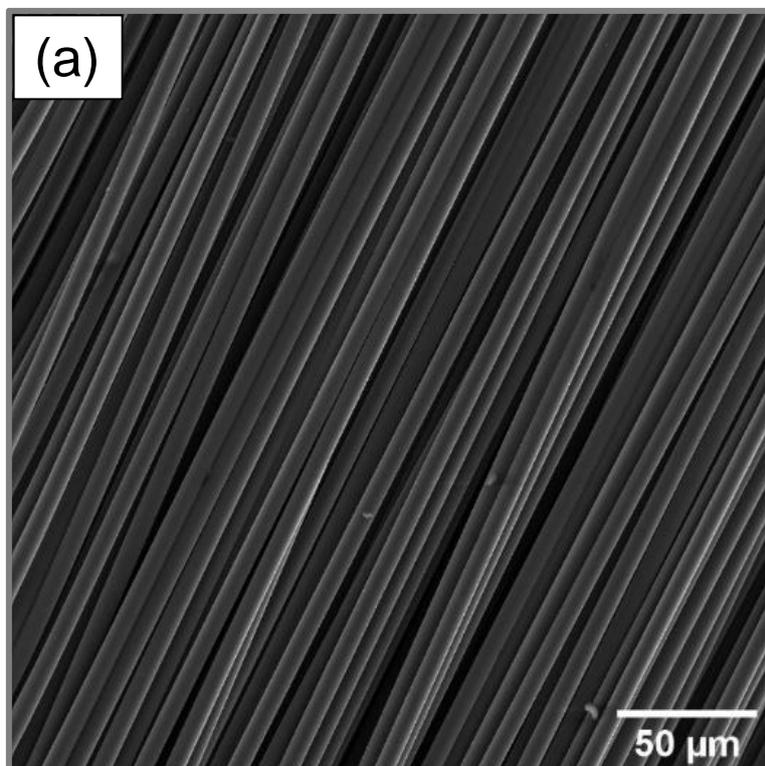
(Continua)

Figura 4.2 – Conclusão.



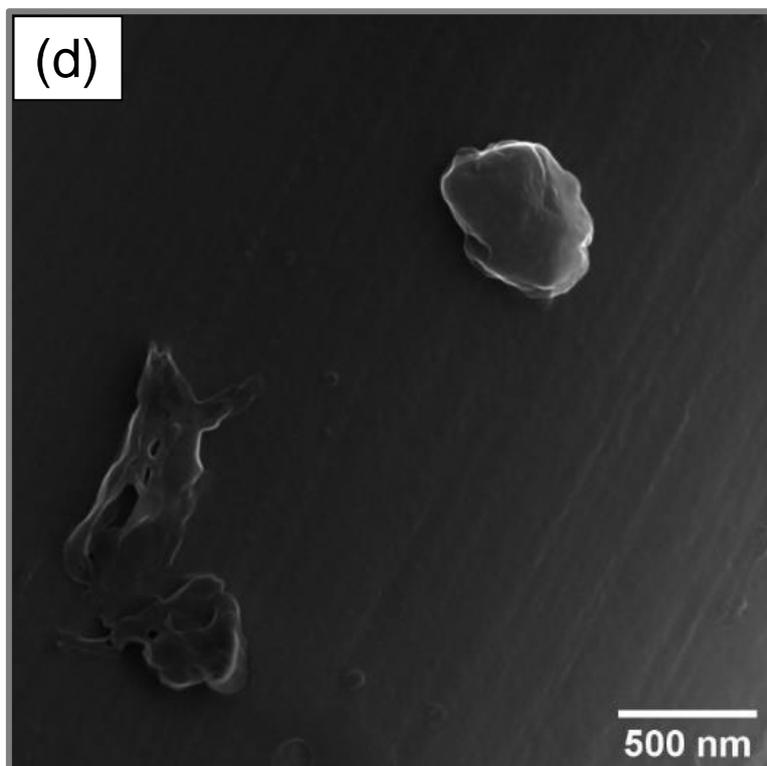
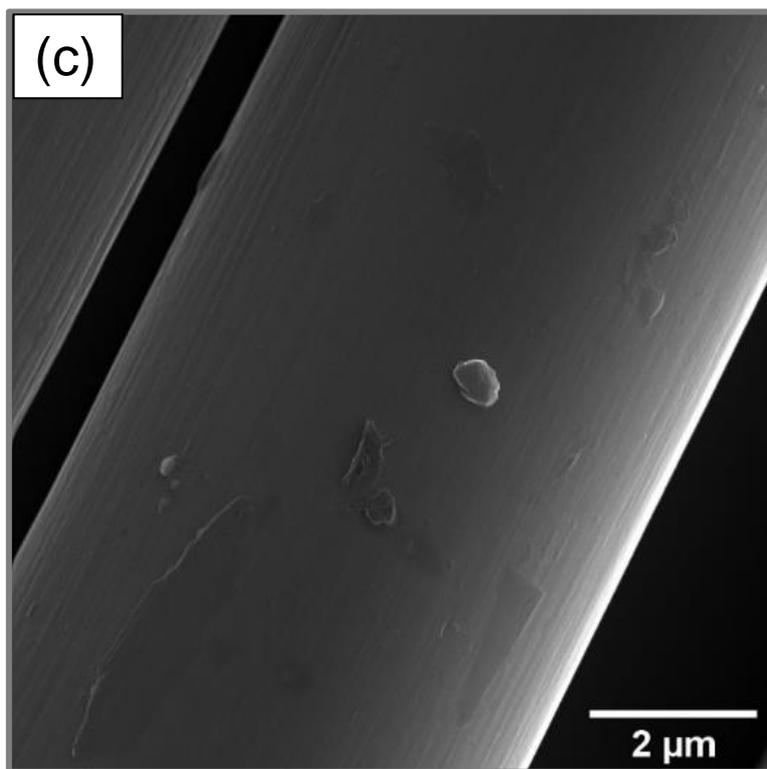
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.3 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CF, após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

Figura 4.3 – Conclusão.

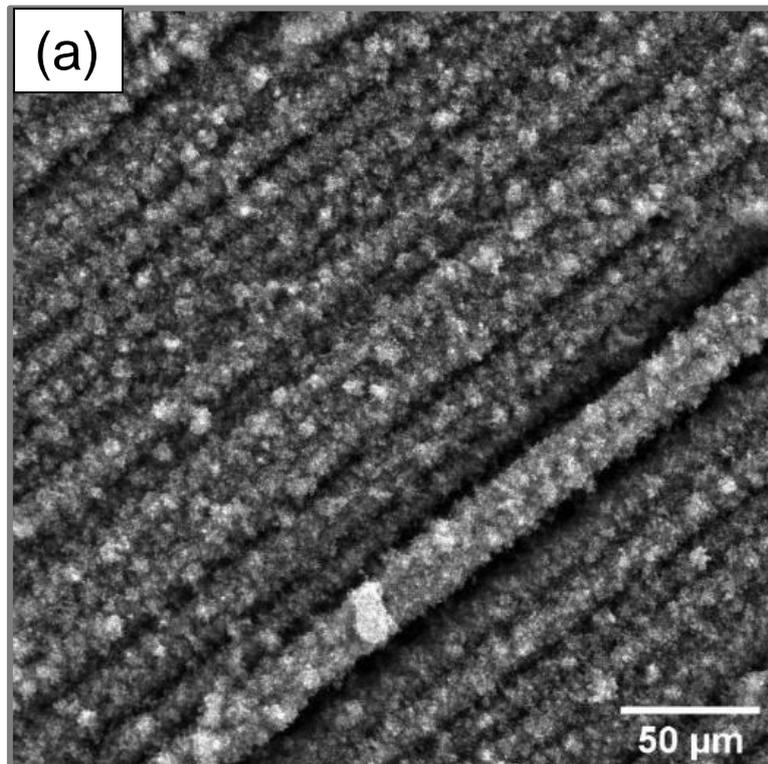


Fonte: Produção do autor.

#### 4.1.2 OXI-CNT/CF

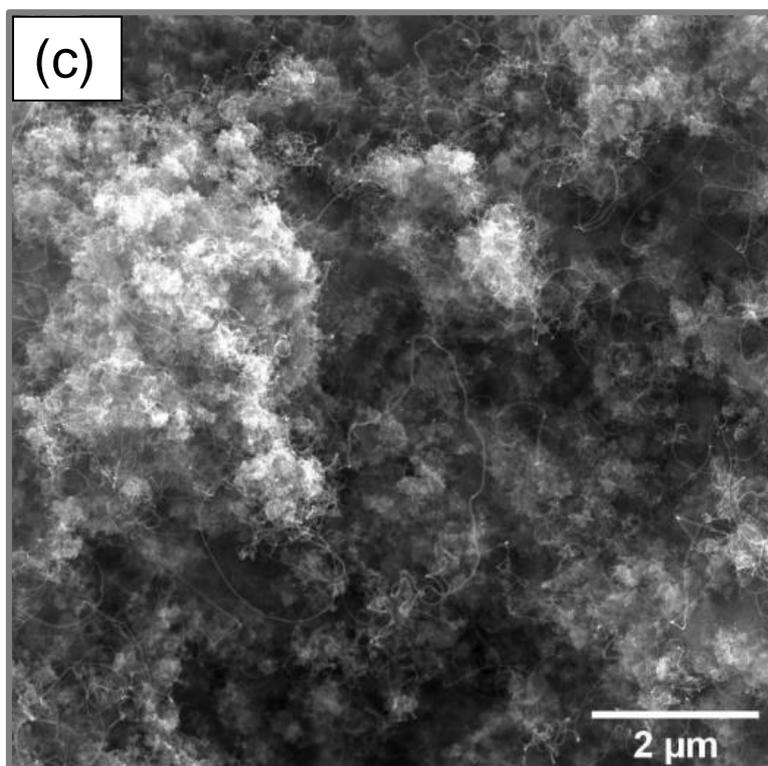
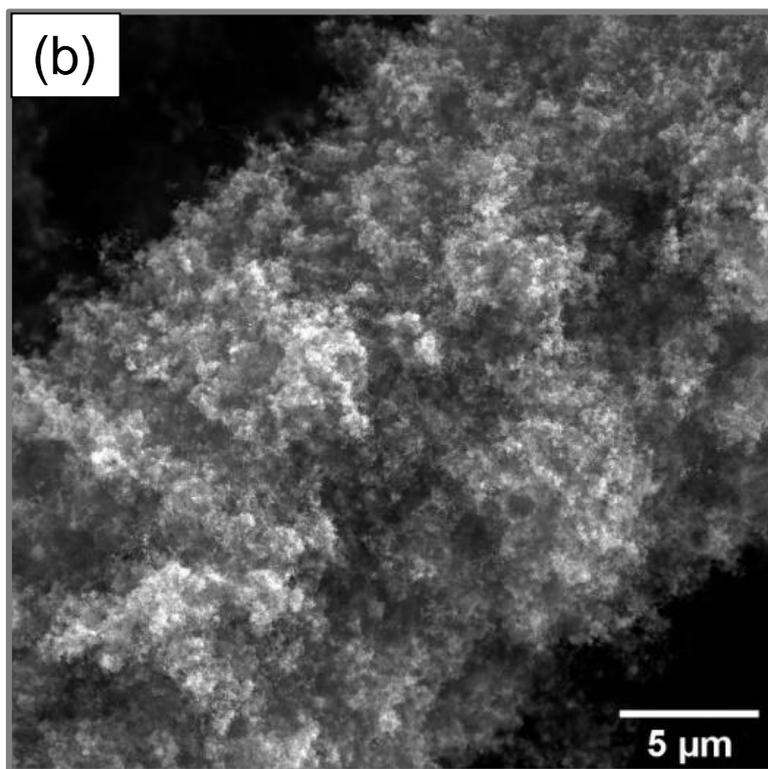
A Figura 4.4 mostra as micrografias da amostra de CNT/CF, após o processo de crescimento dos CNTs, via CVD térmico/catalisador flutuante. Conforme estas micrografias, pode ser observada uma densa formação de CNTs, aleatoriamente orientados, que formam uma estrutura 3D altamente porosa. A Figura 4.4.b mostra que as CF recobertas possuem em média 21  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Além disso, a Figura 4.4.d mostra que individualmente os CNTs possuem em média 30 nm de diâmetro. Portanto, conforme a literatura, os CNTs obtidos no presente trabalho são compostos por múltiplas folhas de grafeno, e podem ser classificados como MWCNTs (EATEMADI et al., 2014).

Figura 4.4 – Micrografias FEG-SEM da amostra de CNT/CF, antes do processo de oxidação, nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



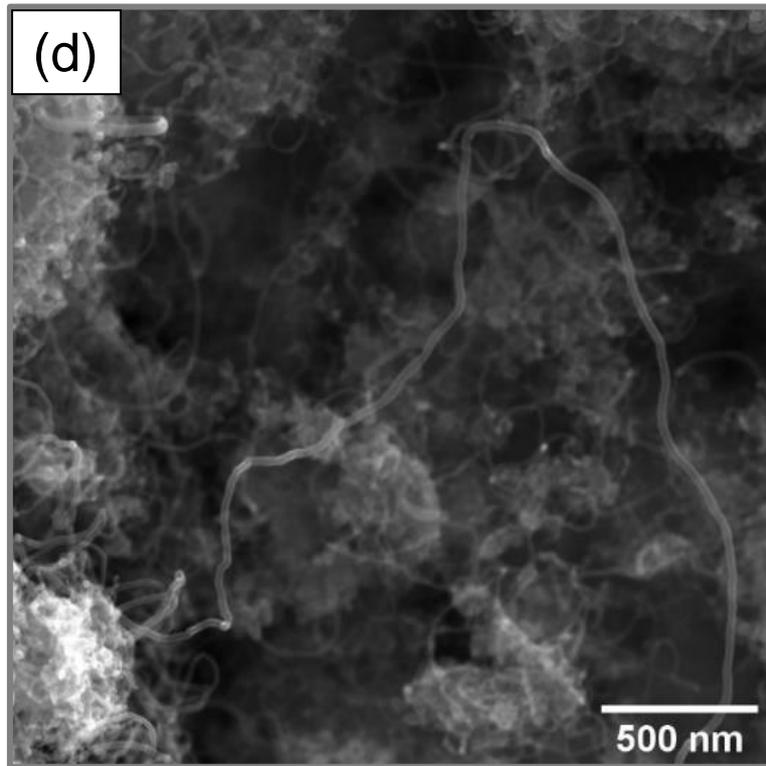
(continua)

Figura 4.4 – Continuação.



(continua)

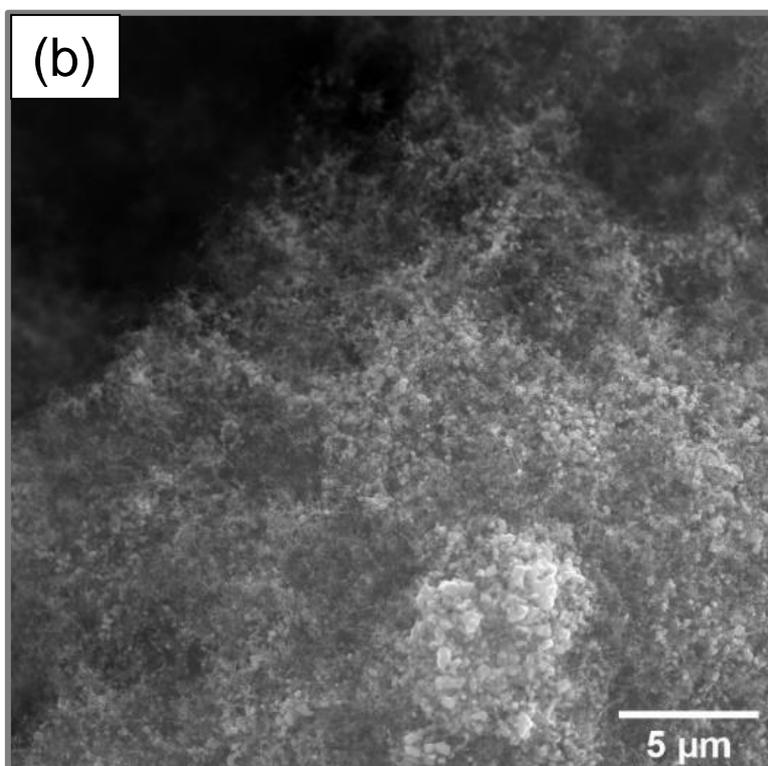
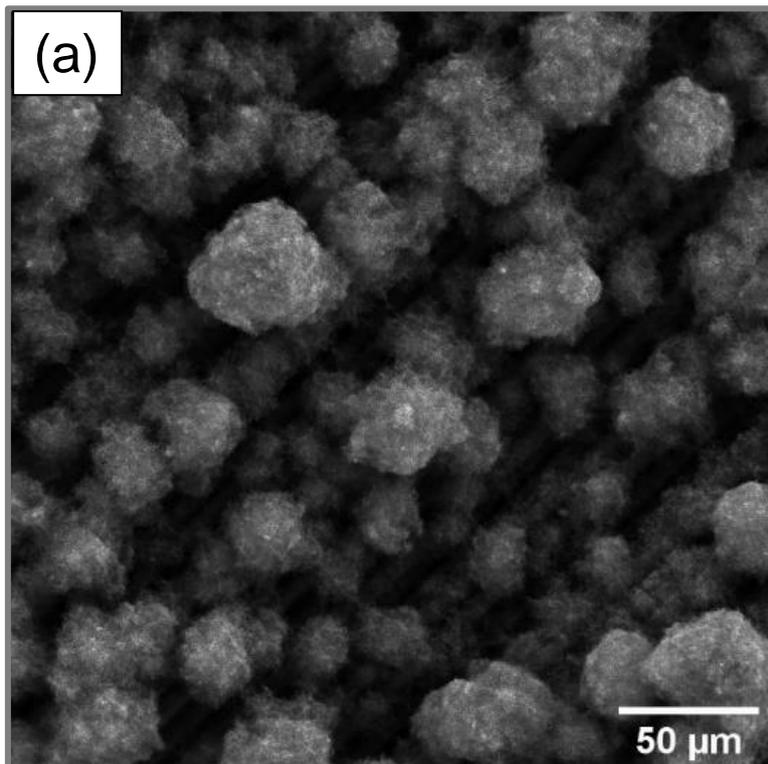
Figura 4.4 – Conclusão.



Fonte: produção do autor.

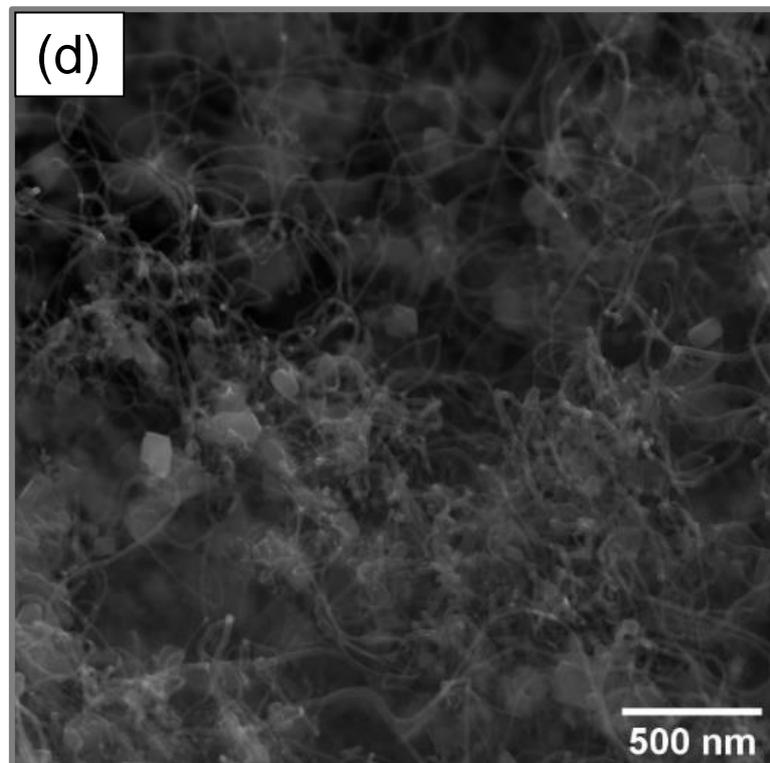
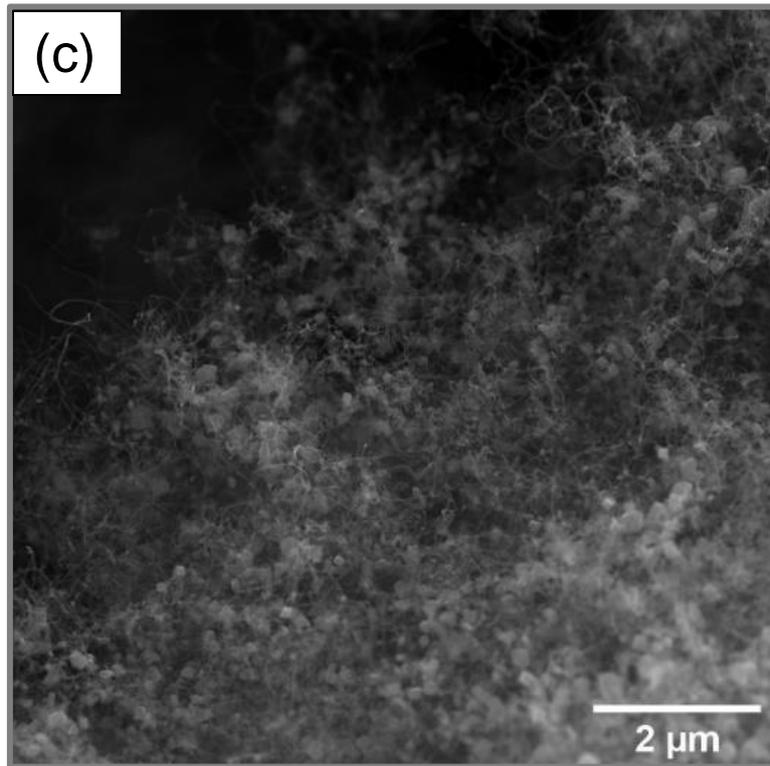
A Figura 4.5 mostra as micrografias da amostra OXI-CNT/CF. Conforme a Figura 4.5.d, após o processo de oxidação da amostra CNT/CF e remoção do carbono amorfo na superfície dos aglomerados de CNTs, pode ser observado a presença de nanopartículas facetadas com diâmetro variando entre 100-180 nm. Essas nanopartículas foram formadas pelo excesso de catalisador (Fe) utilizado no método de crescimento dos CNTs.

Figura 4.5 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF, antes do processo de oxidação, nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

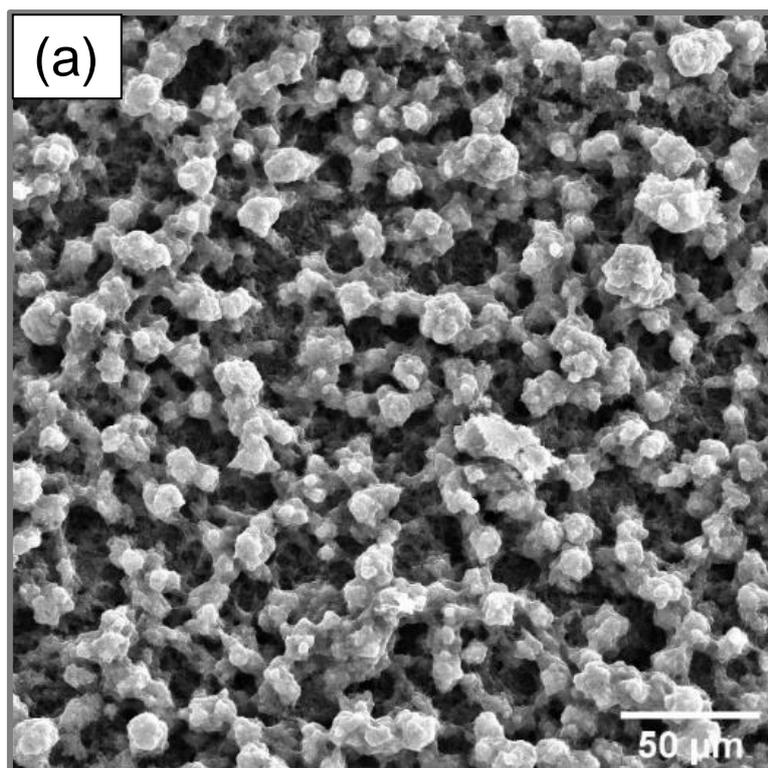
Figura 4.5 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

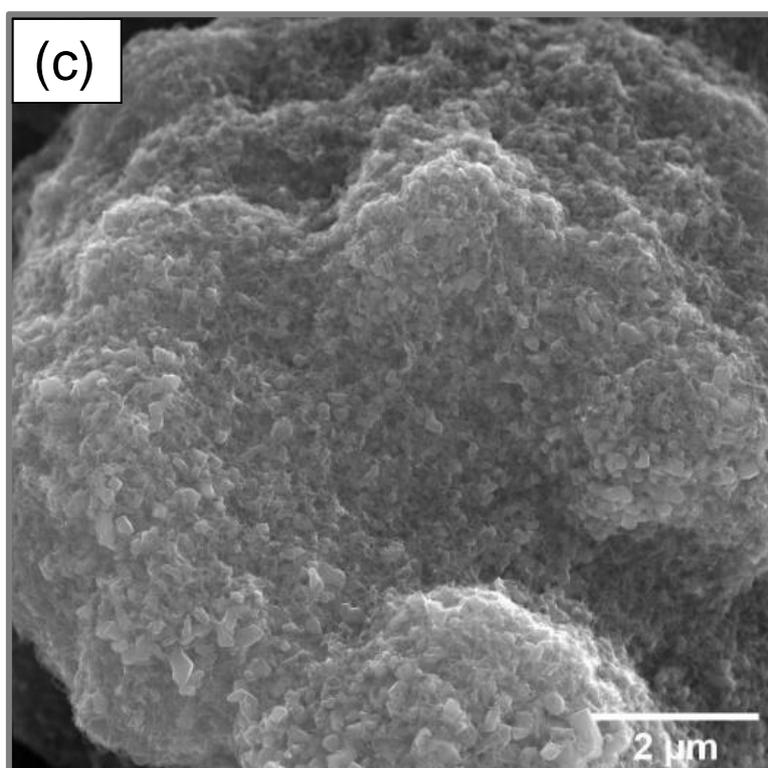
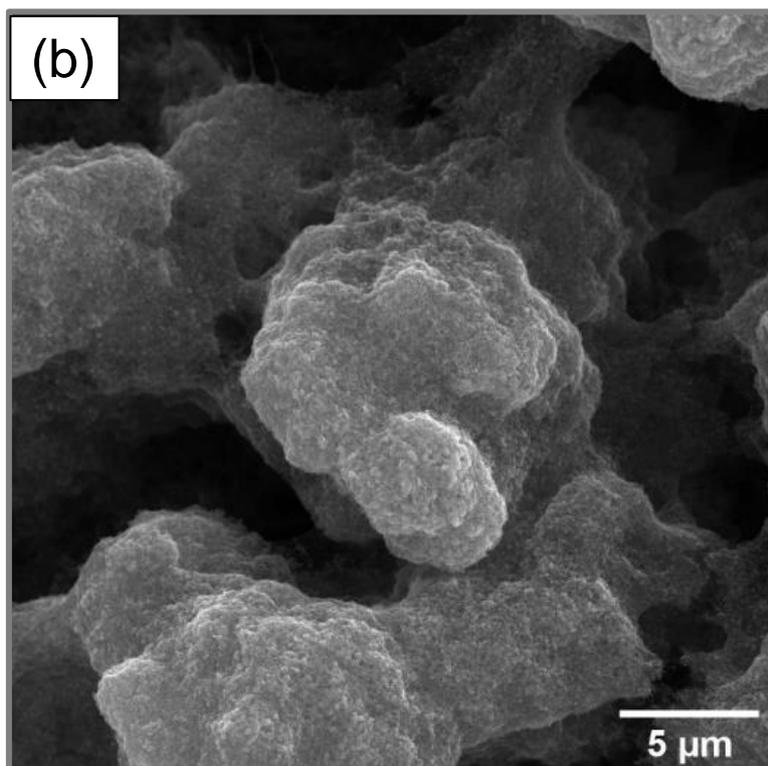
As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as micrografias da amostra de OXI-CNT/CF após a aplicação como eletrodo em diferentes densidades de corrente, 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>, no EAOP. Nessas imagens, pode ser observado que ocorreu um processo de aglutinação dos aglomerados de CNTs em volta da CF. Esse processo está associado ao caráter hidrofílico da superfície dos CNTs, adquirido após o processo de oxidação. Além disso, foi observada a persistência de nanopartículas facetadas de Fe entre os emaranhados de CNTs. Após verificada a mudança morfológica da estrutura de CNTs com o tempo de uso do eletrodo, foi realizado um teste para avaliar a mudança morfológica do material composto em relação ao tempo de degradação do corante.

Figura 4.6 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante via EAOP na densidade de corrente de 5 mA cm<sup>-2</sup>. Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



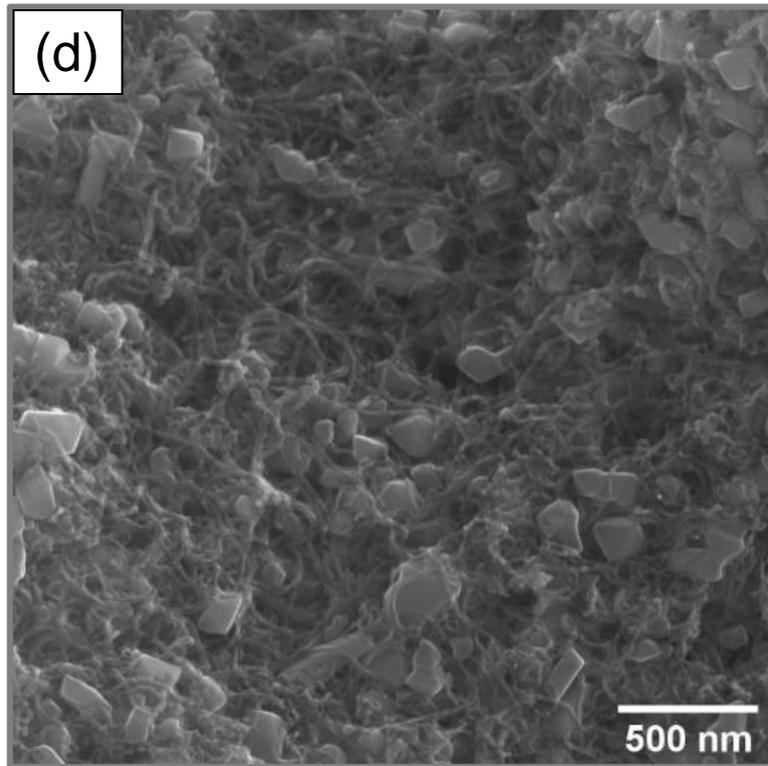
(continua)

Figura 4.6 – Continuação.



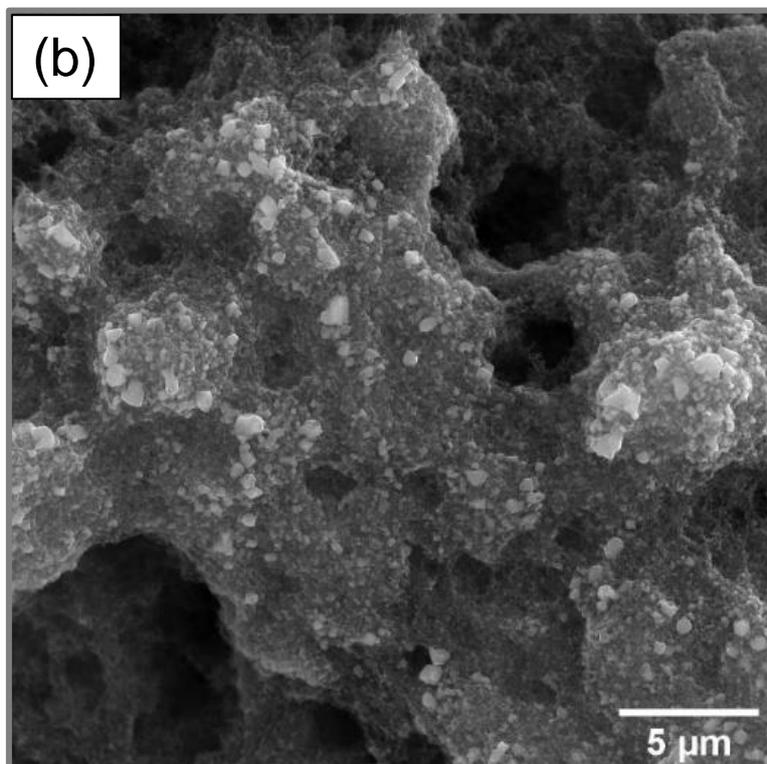
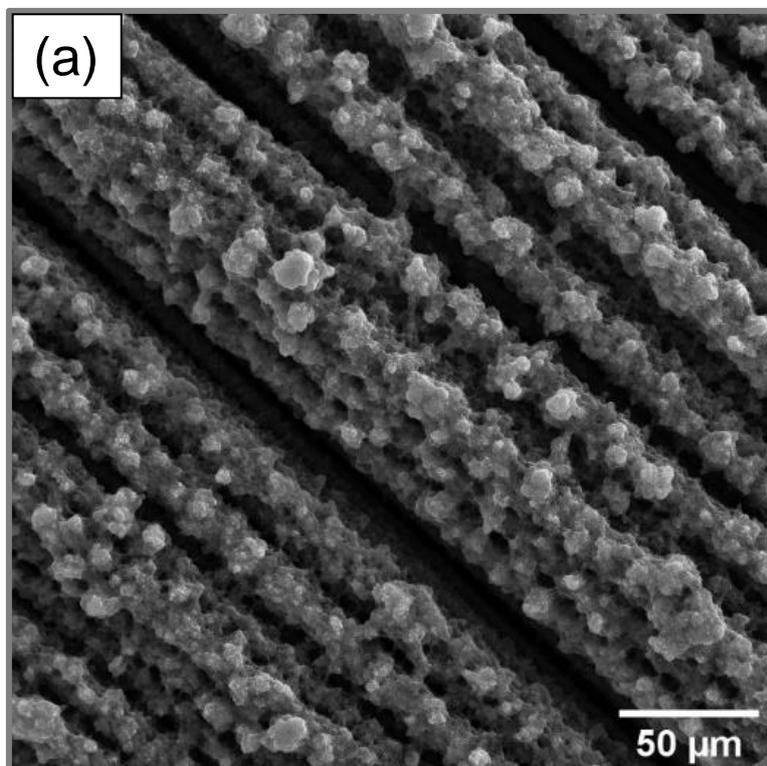
(continua)

Figura 4.6 – Conclusão.



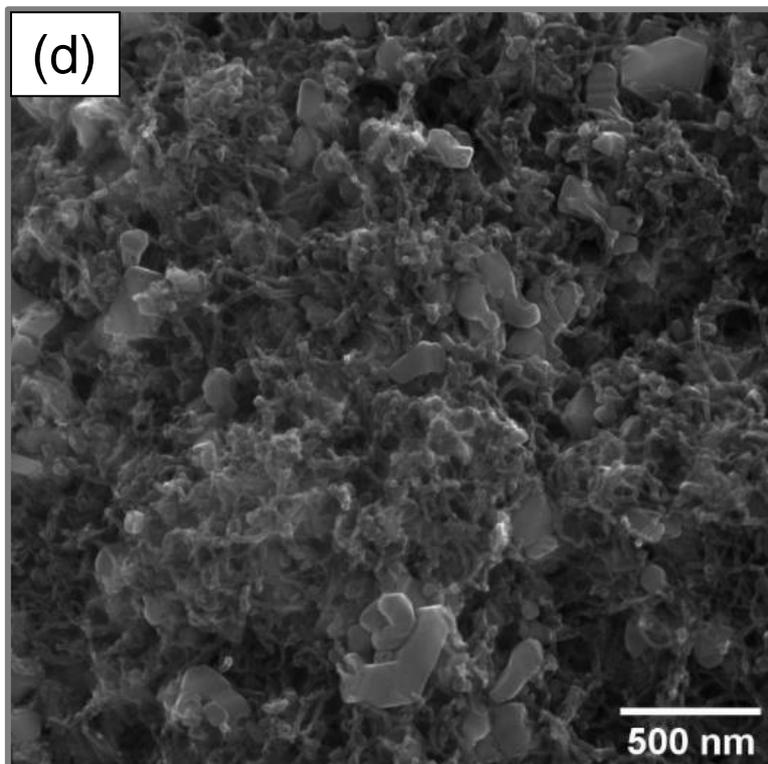
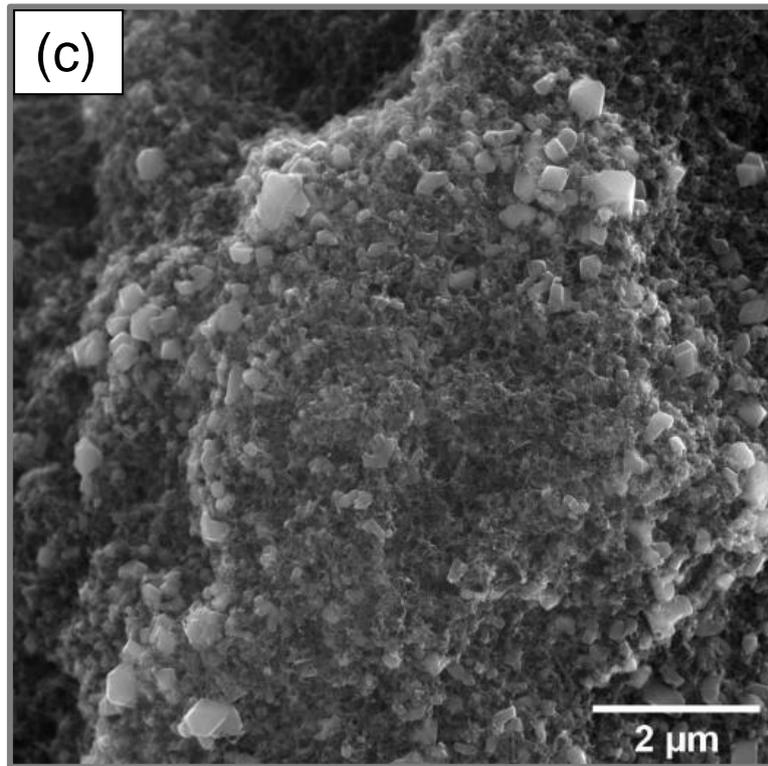
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.7 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante via EAOP na densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

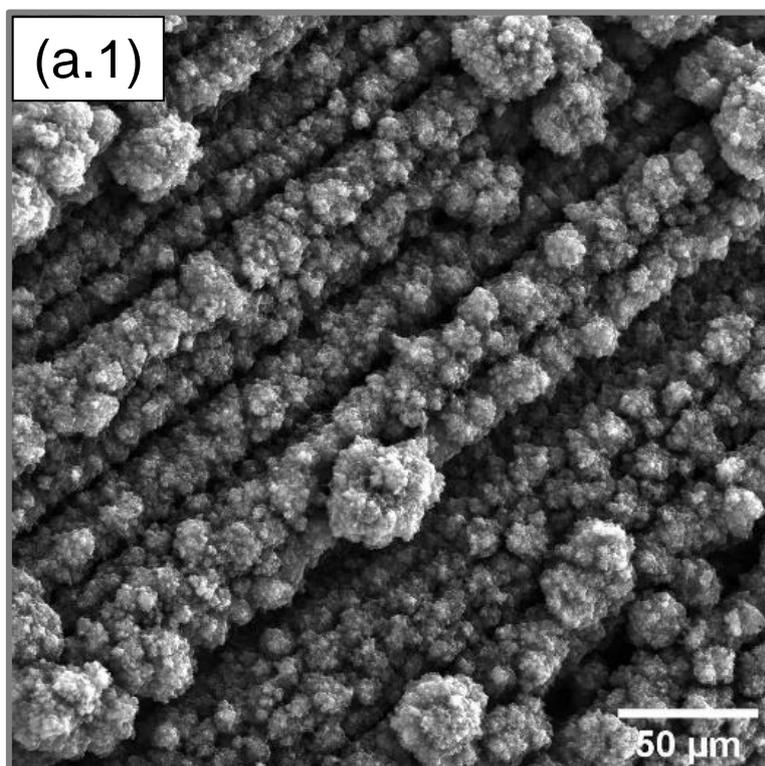
Figura 4.7 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

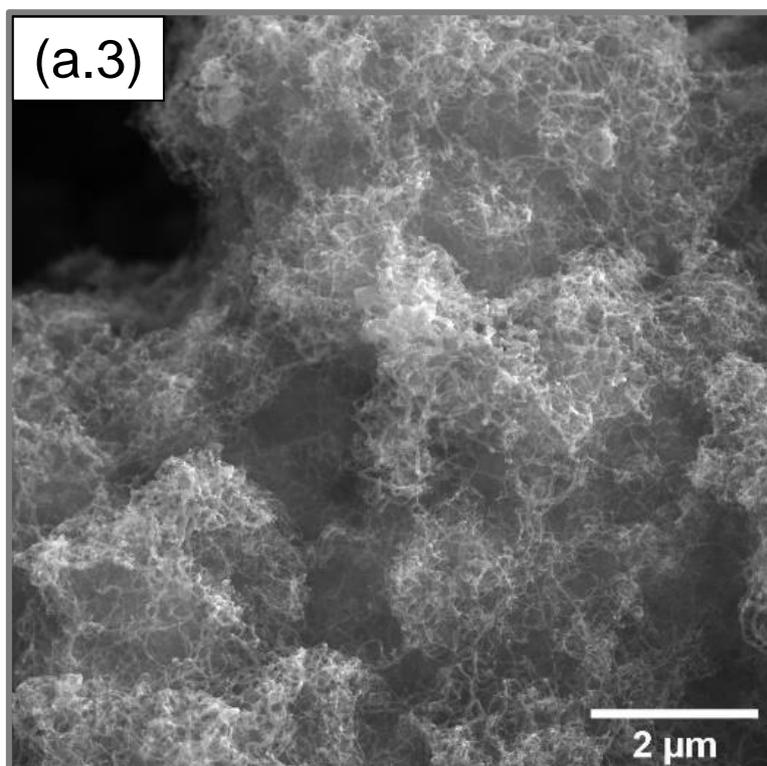
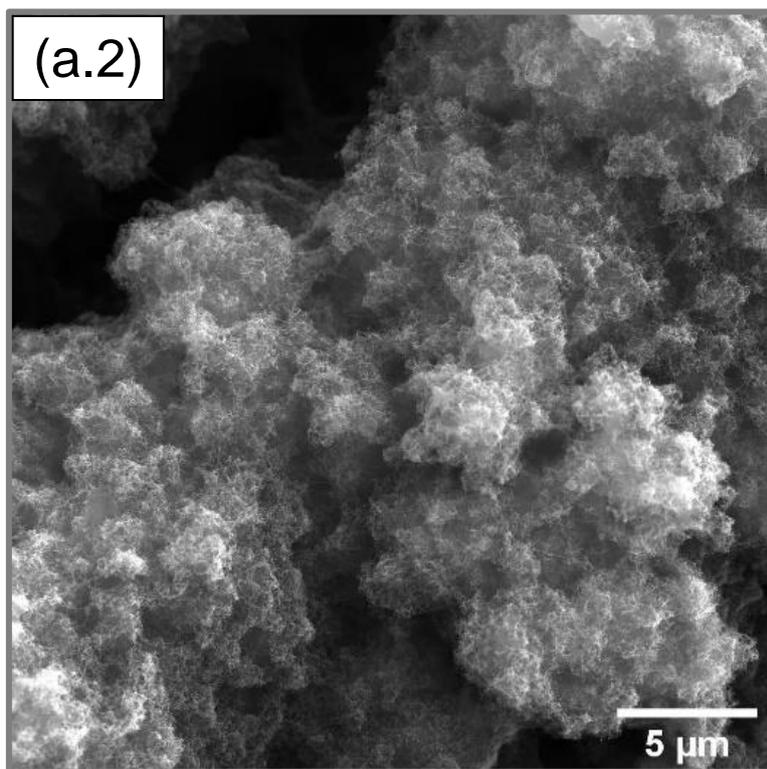
As micrografias da Figura 4.8 mostram a evolução morfológica da amostra de OXI-CNT/CF após 5, 30 e 60 minutos de aplicação como eletrodo no EAOP. Conforme observado nestas imagens, os aglomerados de CNTs vão se aglutinando ao redor da CF com o passar do tempo de degradação do corante. Essa variação morfológica é acompanhada com a formação de uma “membrana” em torno da estrutura dos CNTs. Essa “membrana” pode ser atribuída aos subprodutos das reações de corrosão que ocorreram sobre a superfície da CF e dos CNTs.

Figura 4.8 – Micrografias FEG-SEM da amostra de OXI-CNT/CF no decorrer do tempo de eletrólise do corante na densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ : (a.1)-(a.2)-(a.3)-(a.4) depois de 5 minutos; (b.1)-(b.2)-(b.3)-(b.4) depois de 30 minutos e (c.1)-(c.2)-(c.3)-(c.4) depois de 60 minutos.



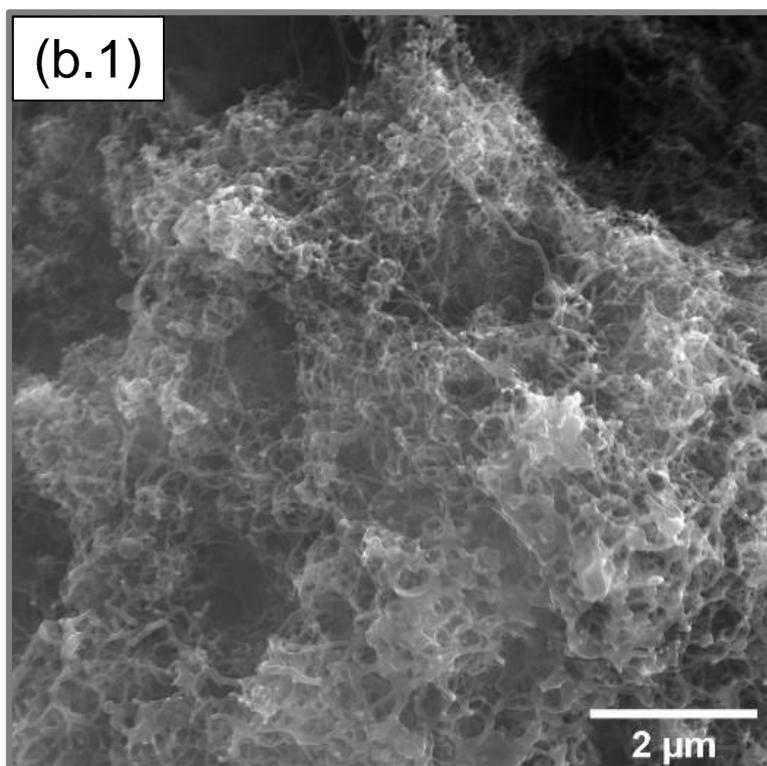
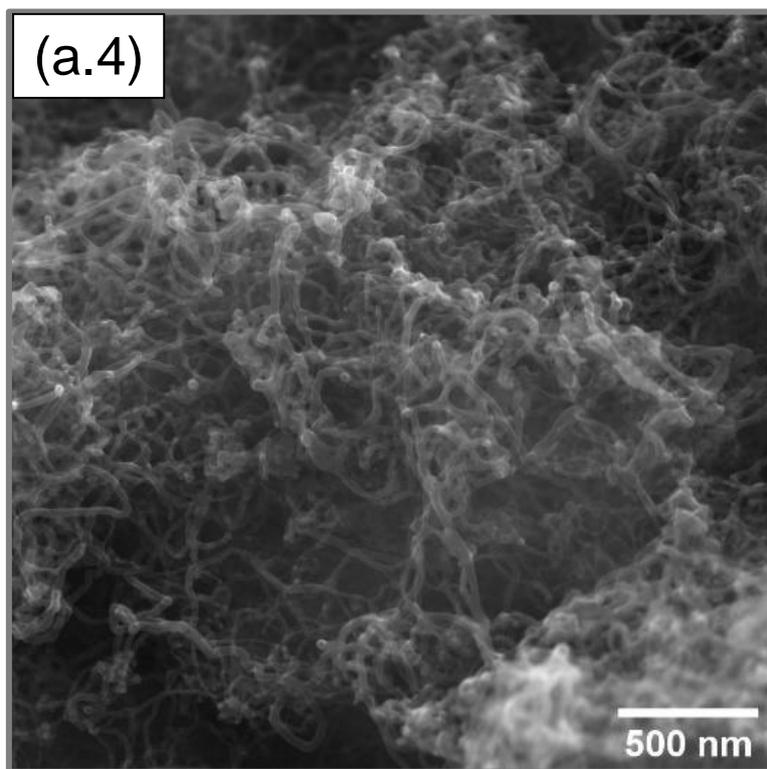
(continua)

Figura 4.8 – Continuação.



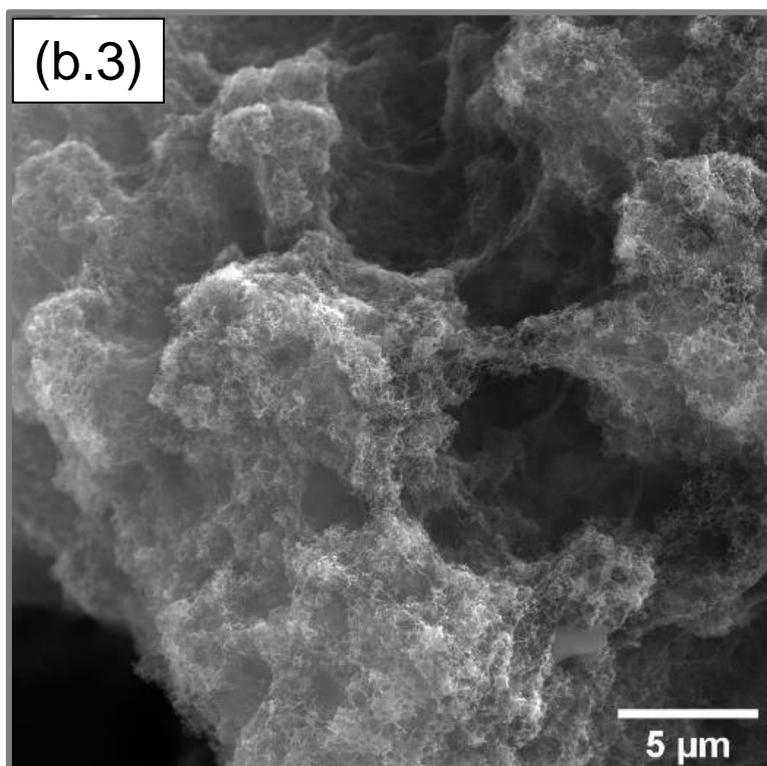
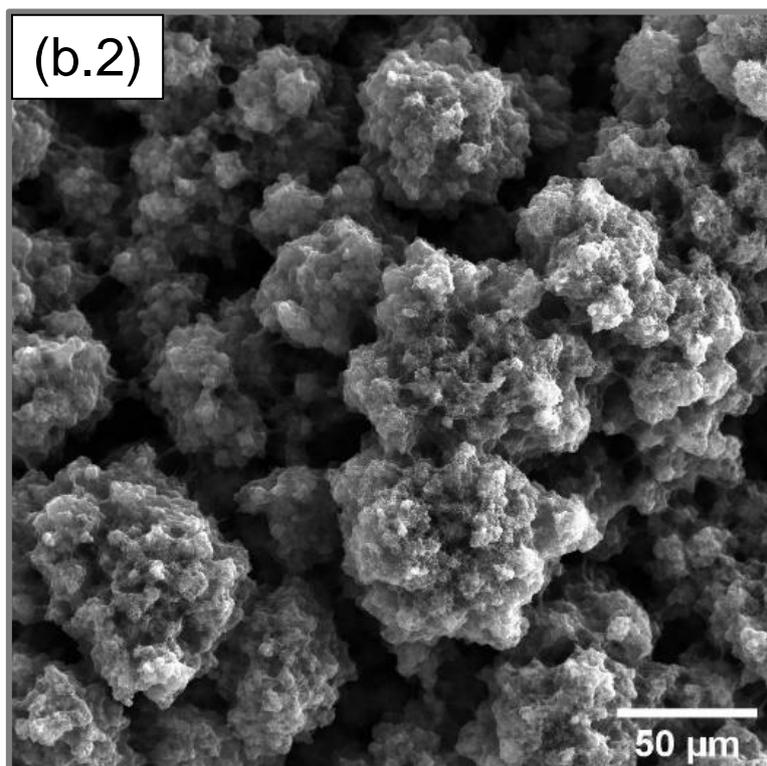
(continua)

Figura 4.8 – Continuação.



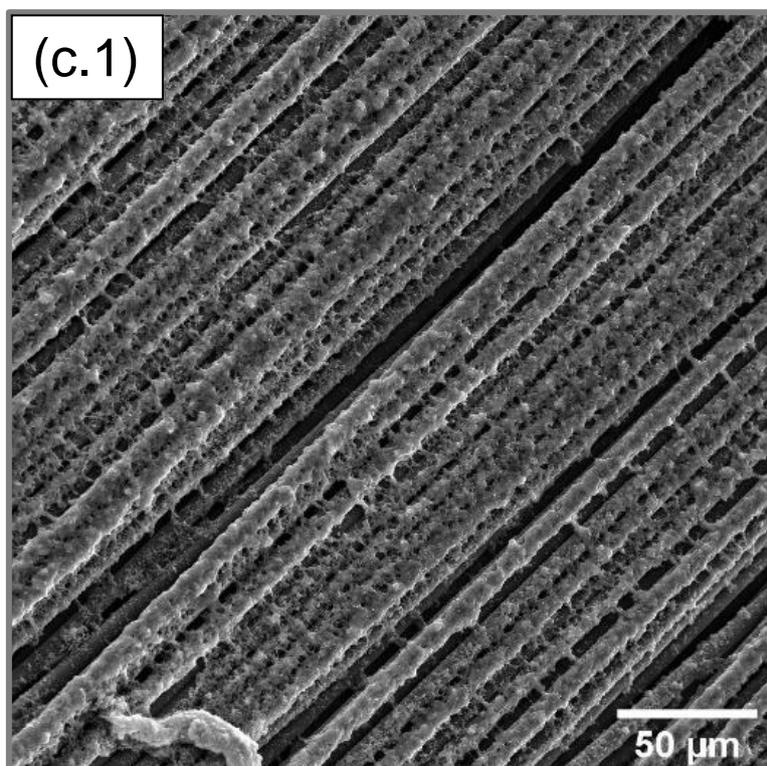
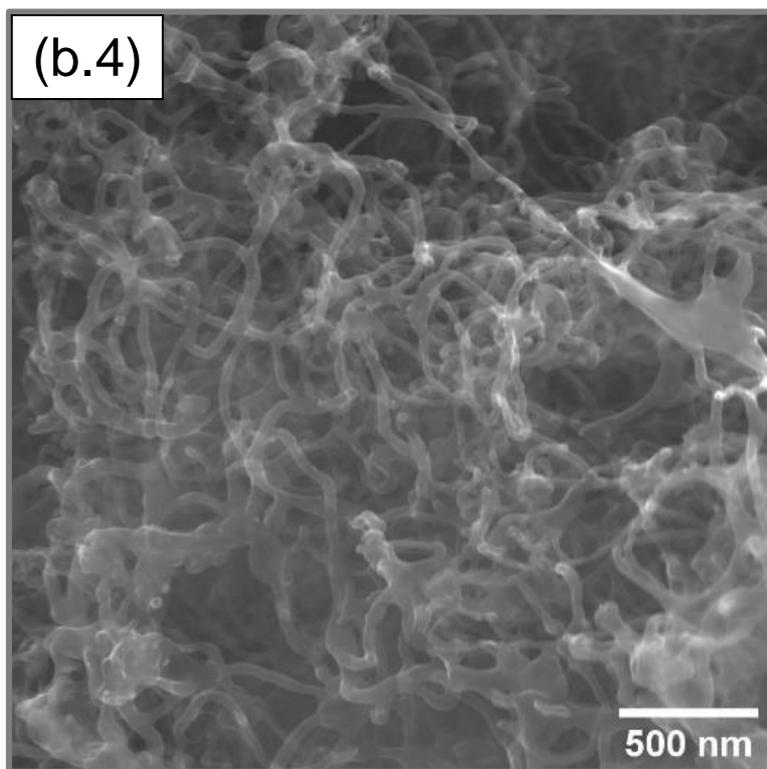
(continua)

Figura 4.8 – Continuação.



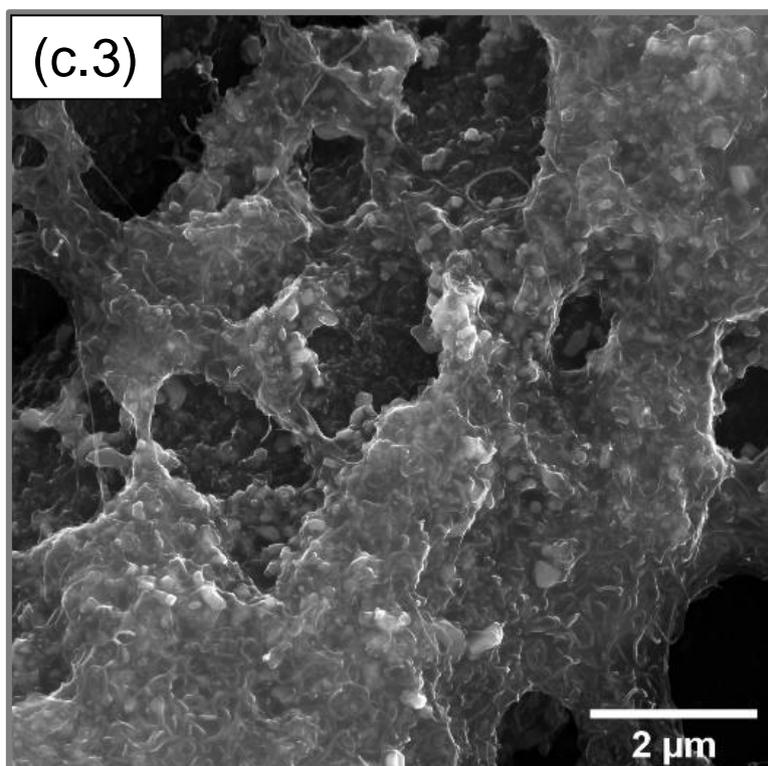
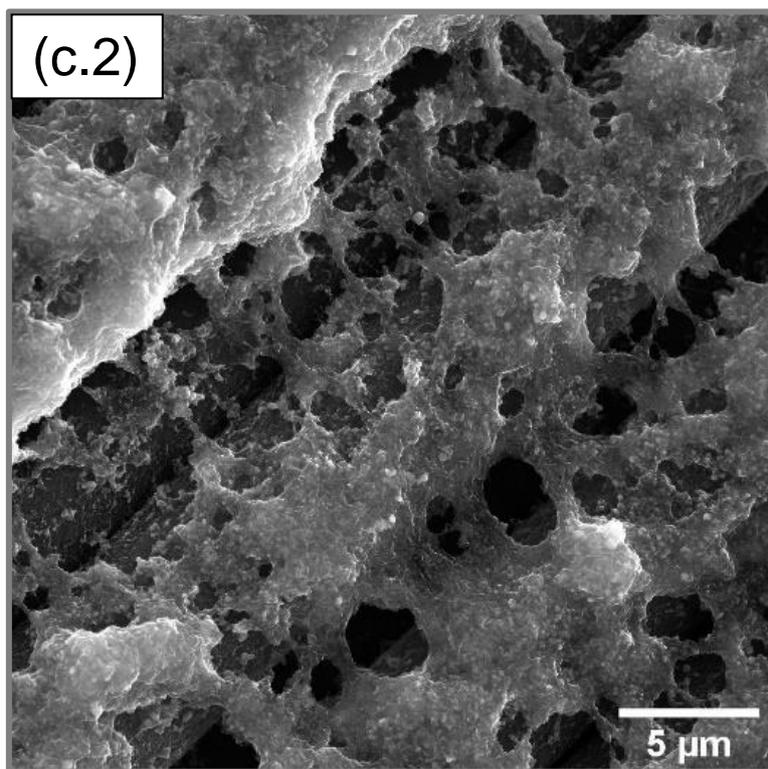
(continua)

Figura 4.8 – Continuação.



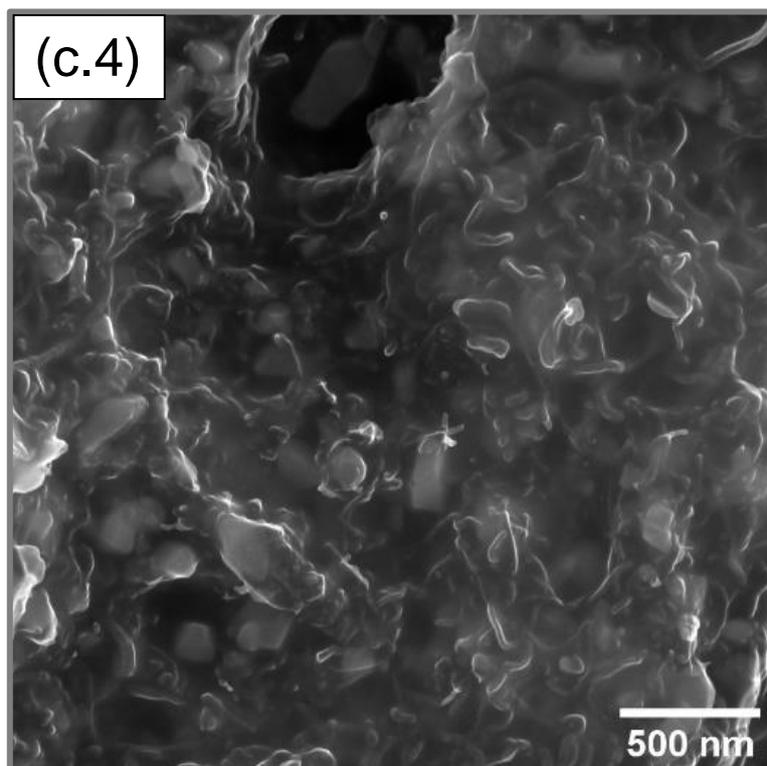
(continua)

Figura 4.8 – Continuação.



(continua)

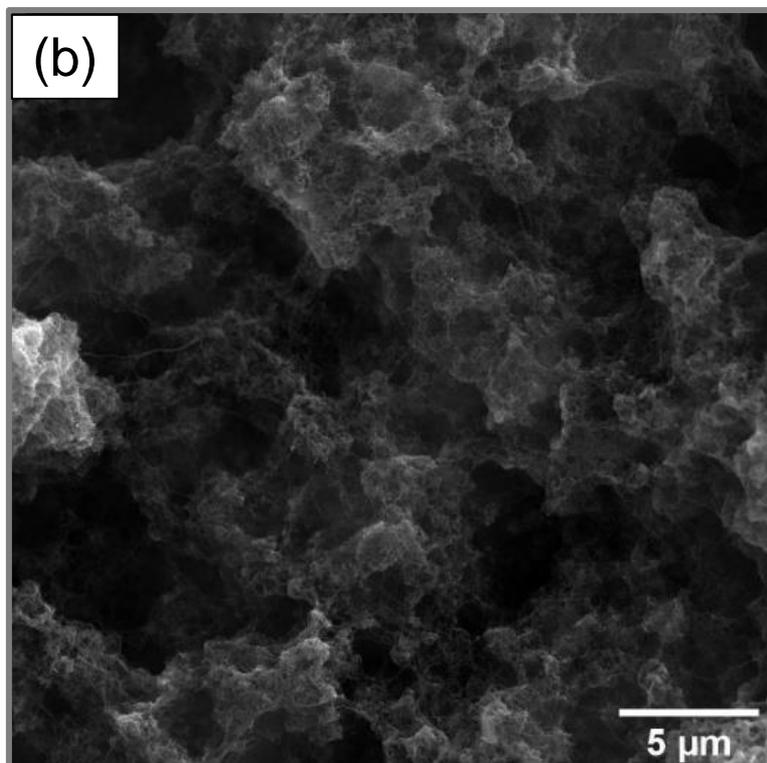
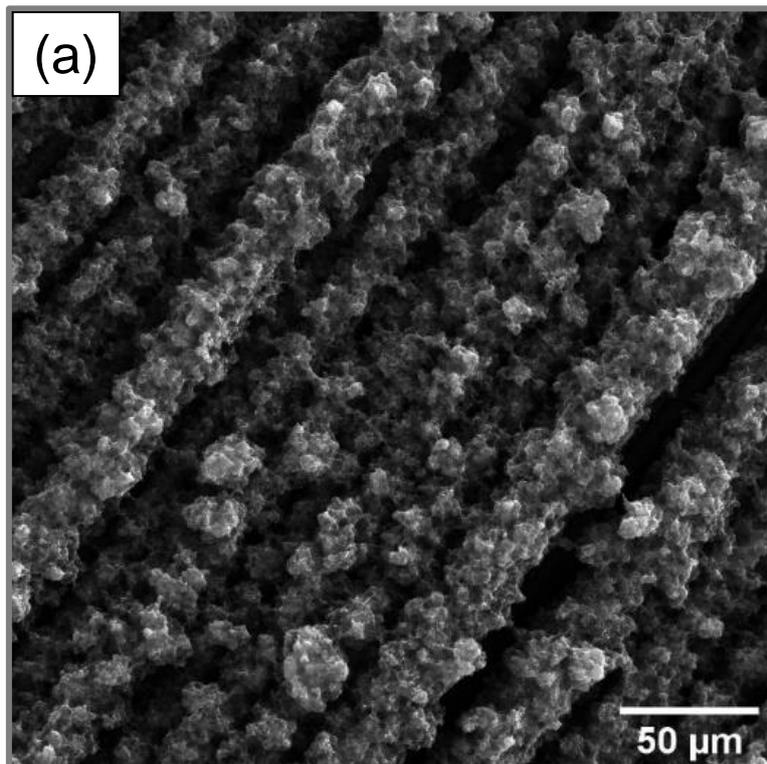
Figura 4.8 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

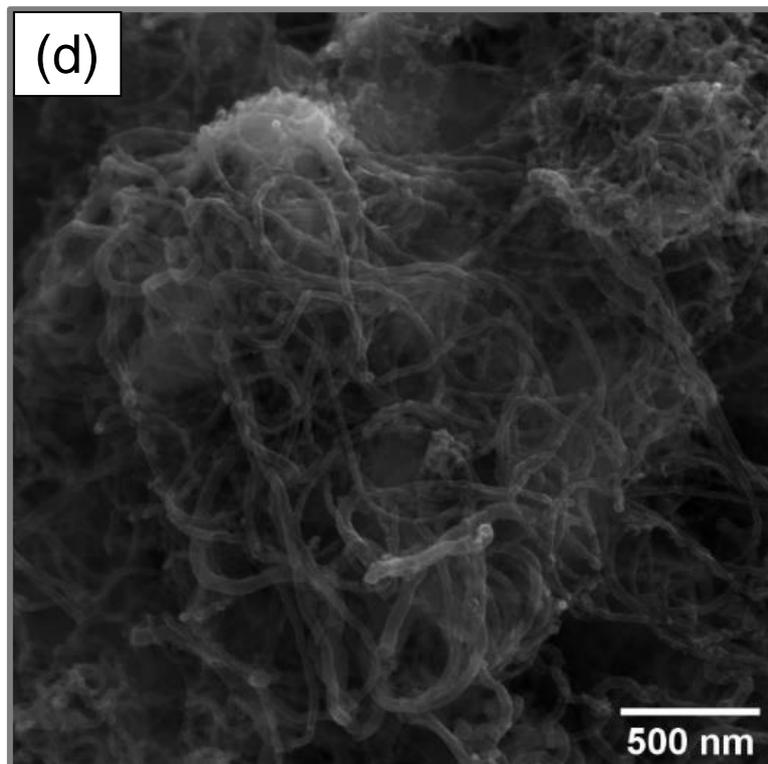
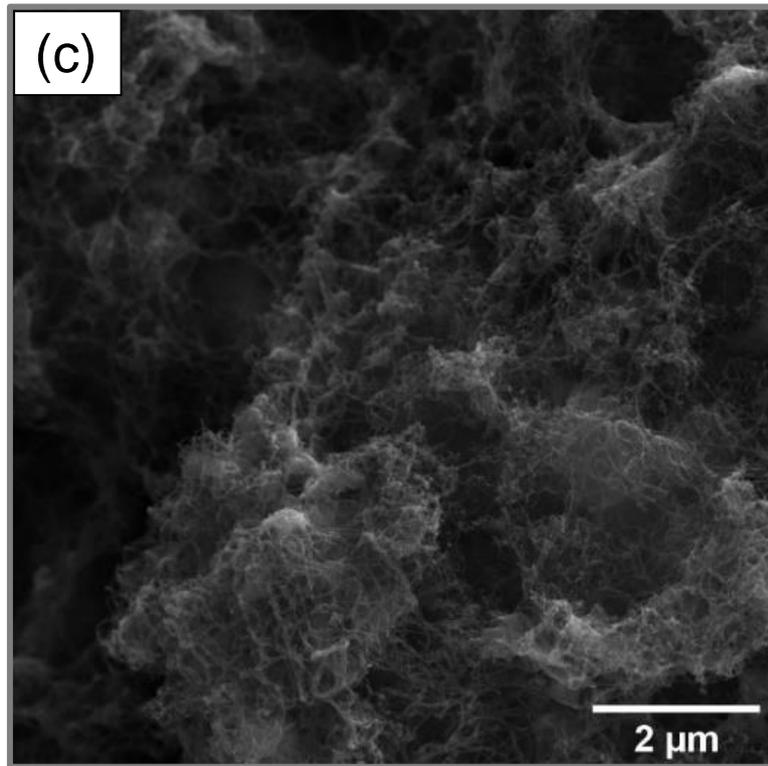
Após a degradação do corante (120 min), foi observada uma mudança visual da coloração do eletrólito. A partir dessa mudança, suspeitou-se da existência de nanopartículas de Fe, livres, em solução. Por este motivo, um novo compósito, denominado PURI-CNT/CF, foi desenvolvido para avaliar a possível interferência dessas nanopartículas de Fe no processo de degradação. A Figura 4.9 mostra as micrografias da amostra PURI-CNT/CF em diferentes ampliações. Conforme apresentado nessas micrografias, não foi possível observar a presença de nanopartículas facetadas de Fe.

Figura 4.9 – Micrografias FEG-SEM da amostra de PURI-CNT/CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

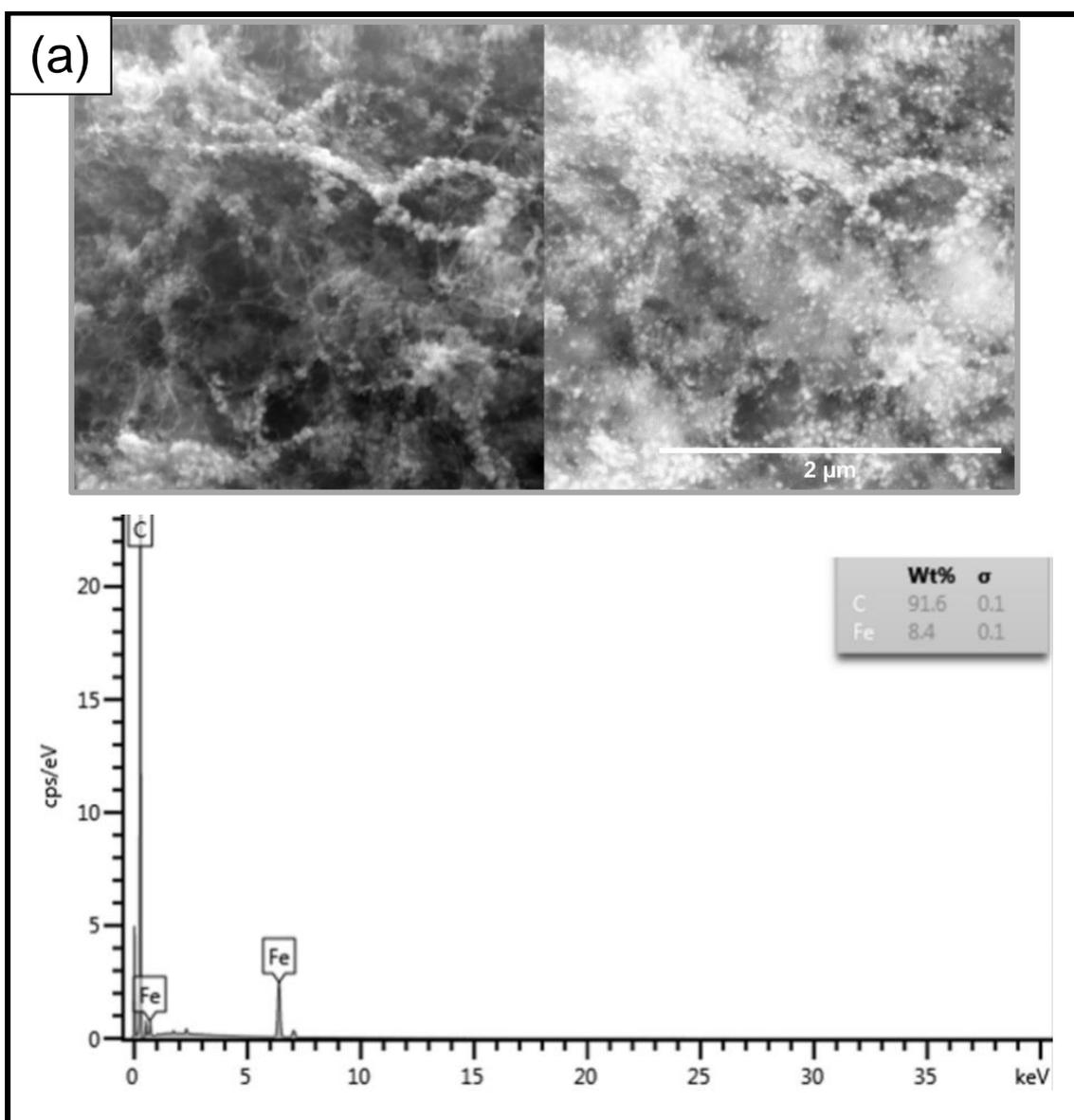
Figura 4.9 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

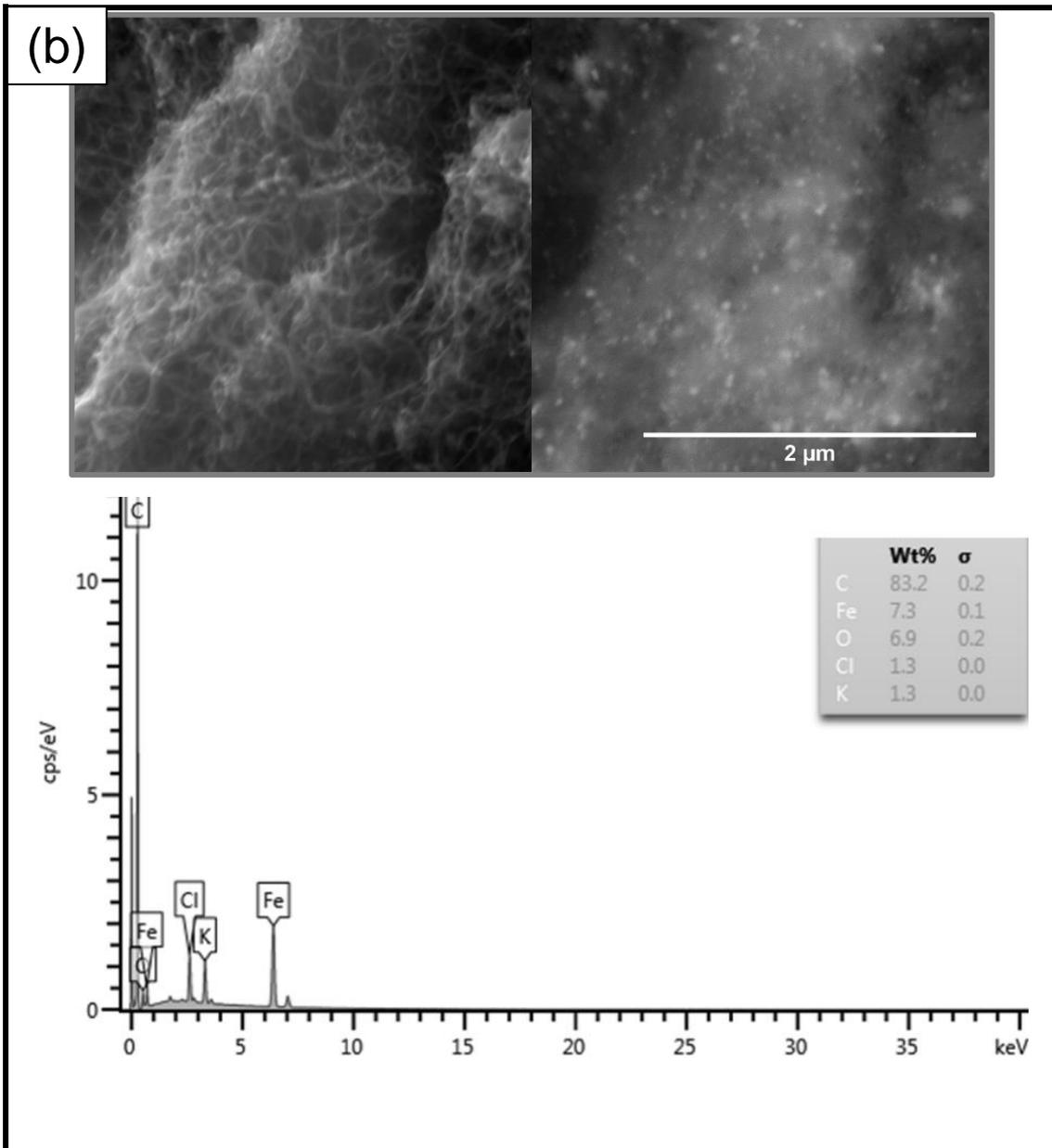
A Figura 4.10 apresenta as micrografias por SE/BSE e a análise EDS das amostras OXI-CNT/CF e PURI-CNT/CF. Conforme as Figuras 4.9 e 4.10, a utilização da técnica de cronoamperometria foi eficiente para a remoção das nanopartículas de Fe eletroquimicamente ativas. Na Figura 4.10.b, pode ser observado, através da análise por BSE, que as nanopartículas de Fe remanescentes nas amostras PURI-CNT/CF são internas dos CNTs e, portanto, estão eletroquimicamente indisponíveis para a participação em processos eletroquímicos.

Figura 4.10 – Micrografias FEG-SEM SE (esquerda) / BSE (direita) e análise EDS (baixo) das amostras de (a) OXI-CNT/CF e (b) PURI-CNT/CF.



(Continua)

Figura 4.10 – Conclusão.

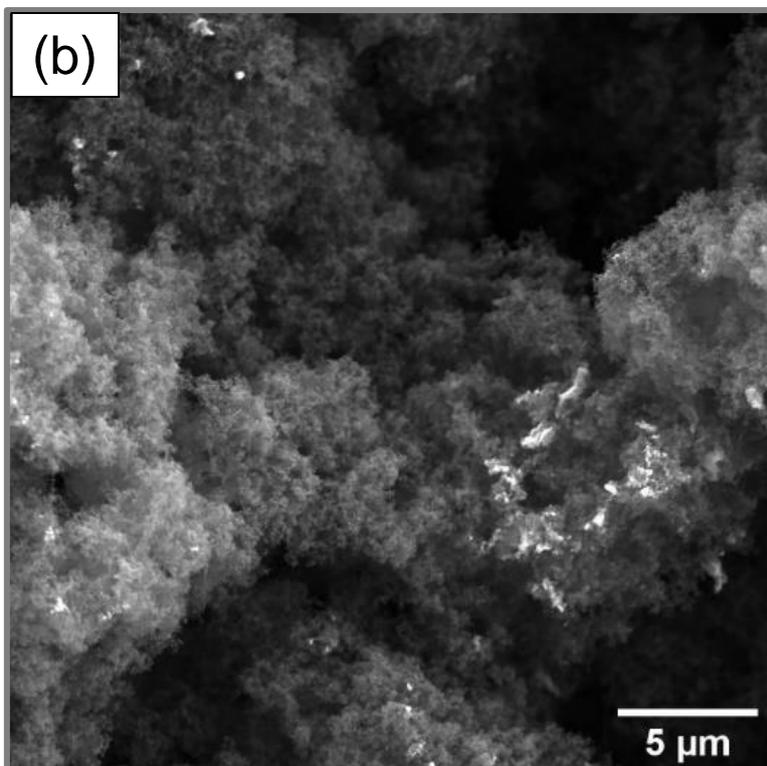
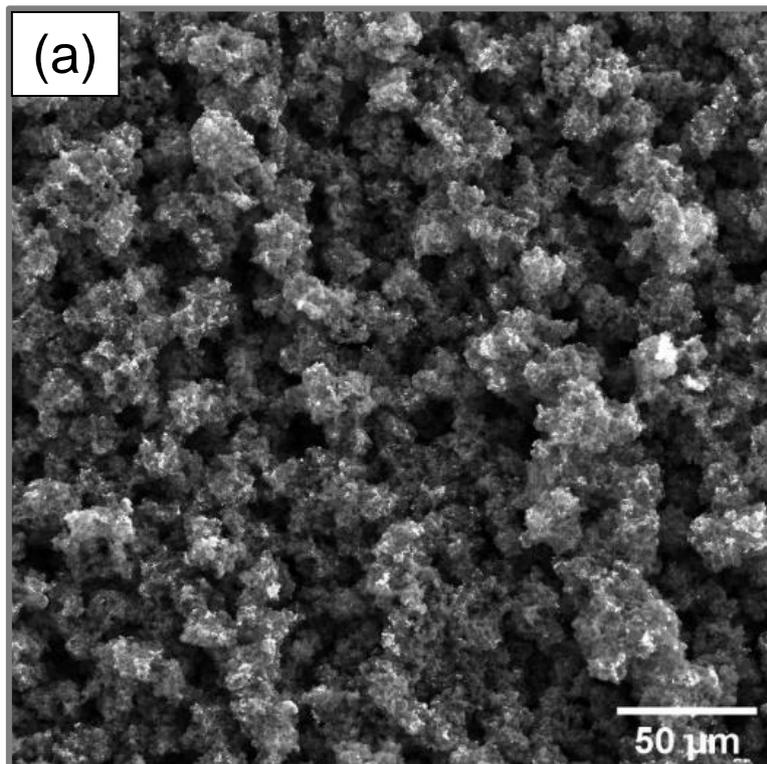


Fonte: Produção do autor.

#### 4.1.3 BDD/CNT/CF

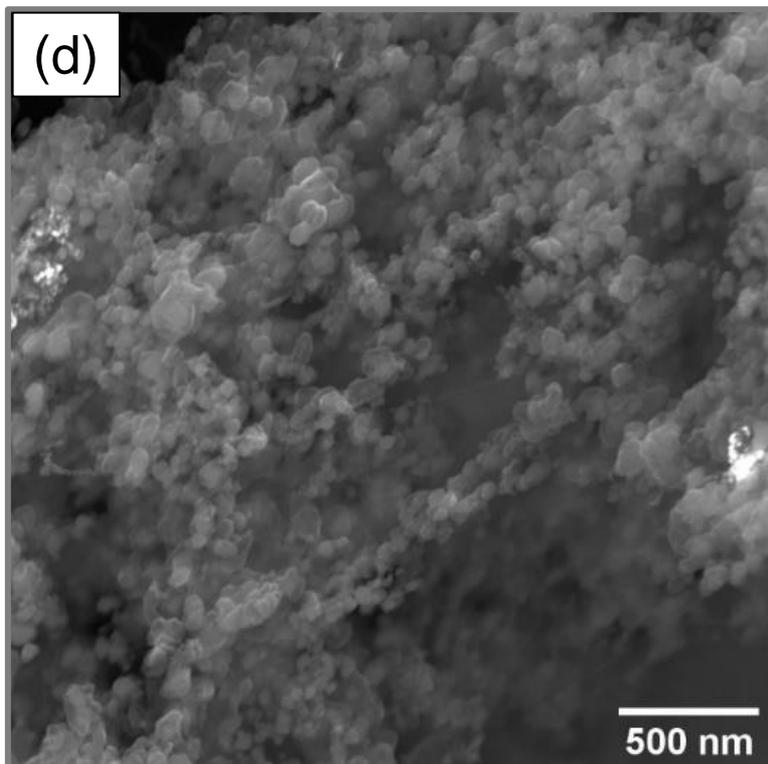
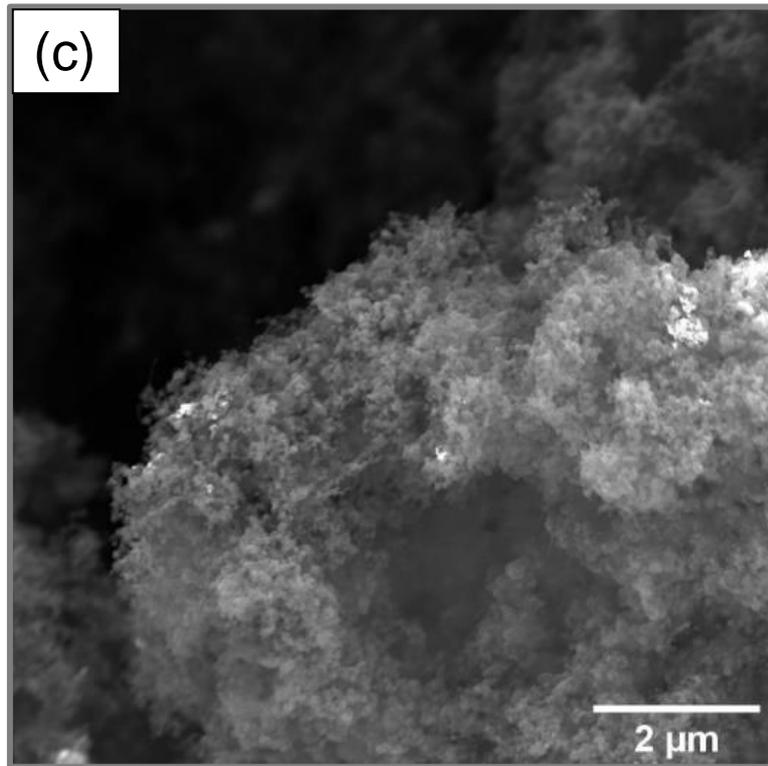
A Figura 4.11 mostra as micrografias da amostra de BDD/CNT/CF após o processo de crescimento das nanopartículas de BDD no reator CVD de filamento quente. Conforme estas micrografias, a estrutura 3D porosa dos aglomerados de CNTs foi mantida e serviu como esqueleto para o crescimento das nanopartículas de BDD. Conforme a Figura 4.11.d, o diâmetro dessas nanopartículas variou de 30-180 nm.

Figura 4.11 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF nas ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

Figura 4.11 – Conclusão.

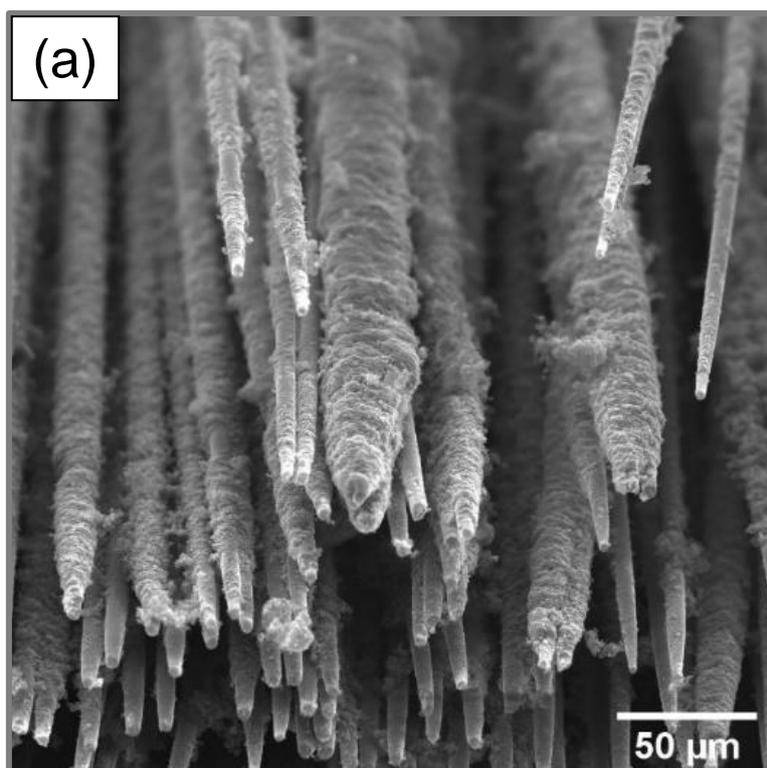


Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.12 mostra as micrografias da seção transversal da amostra de BDD/CNT/CF. Conforme essas micrografias, a estrutura BDD/CNT recobriu as CF ao longo de toda a sua extensão. Além disso, a formação da estrutura BDD/CNT foi observada tanto na superfície da fibra (Figura 4.12.a) quanto nas fibras internas (4.12.b).

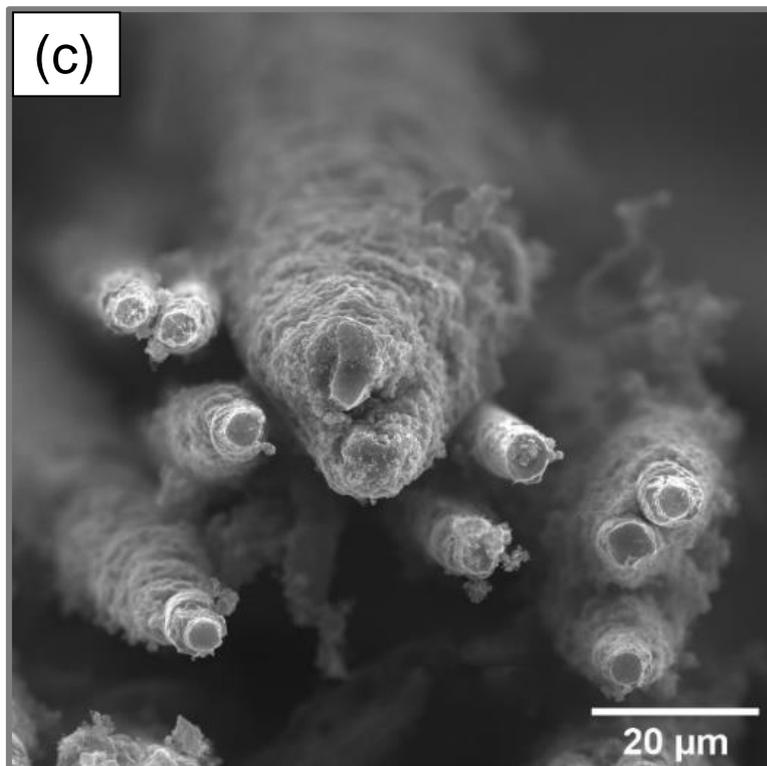
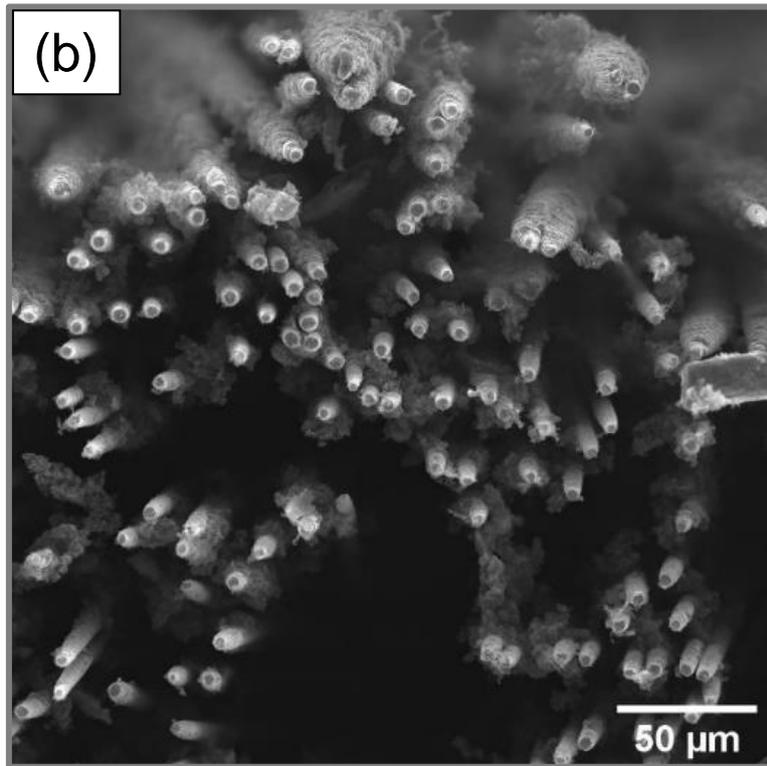
Os resultados apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 mostraram que a metodologia desenvolvida para a sementeira do pó de nanodiamante via ESA, foi extremamente eficiente para a proteção da estrutura 3D porosa dos CNTs contra o ataque do hidrogênio atômico no processo de crescimento das nanopartículas de BDD. Além disso, o processo de sementeira foi eficaz na nucleação e crescimento das nanopartículas de BDD com um tempo mínimo de 10 minutos.

Figura 4.12 – Micrografias FEG-SEM da seção transversal da amostra de BDD/CNT/CF: (a) visão de cima; (b), (c) e (d) visão frontal.



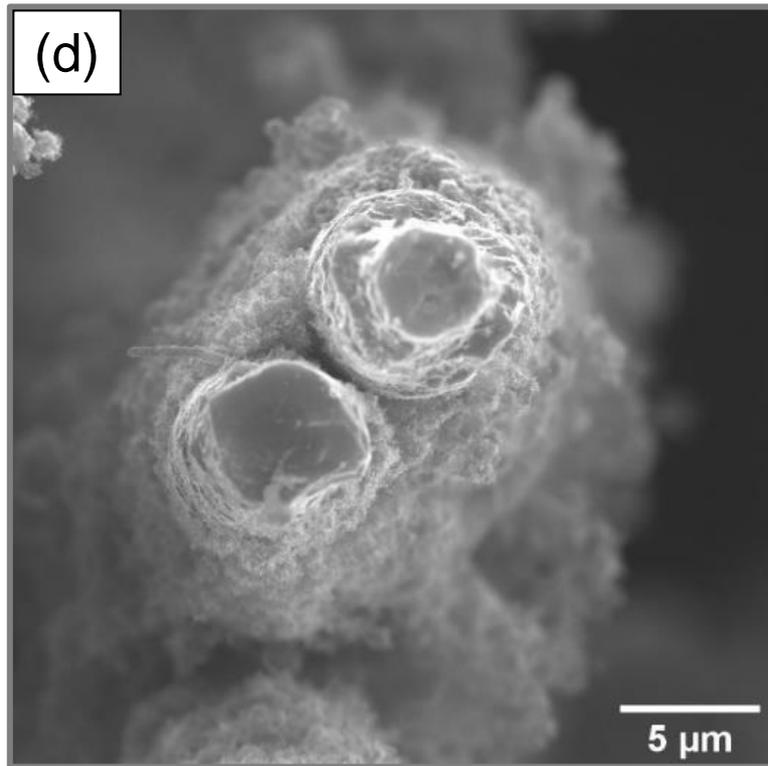
(continua)

Figura 4.12 – Continuação.



(continua)

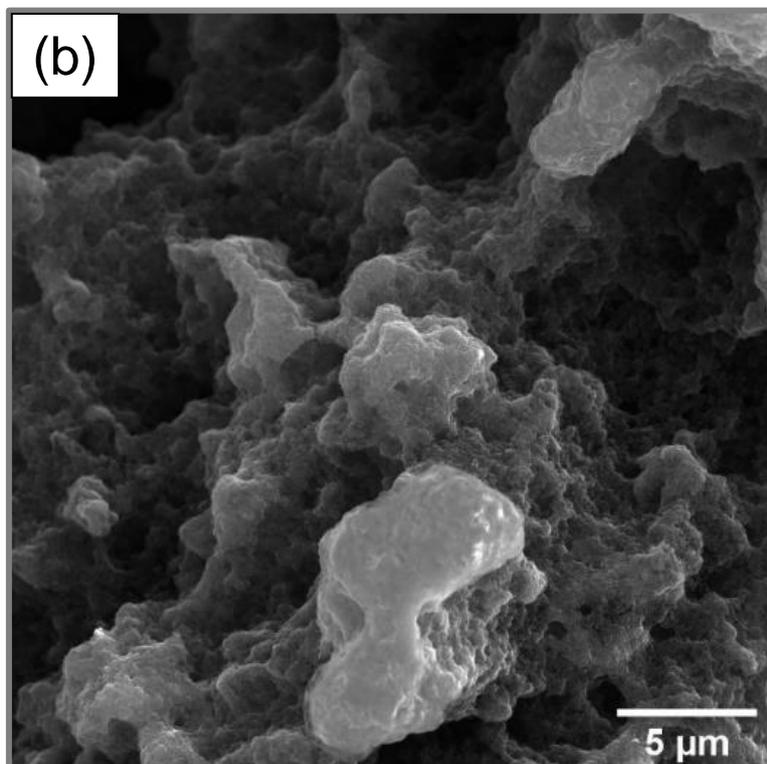
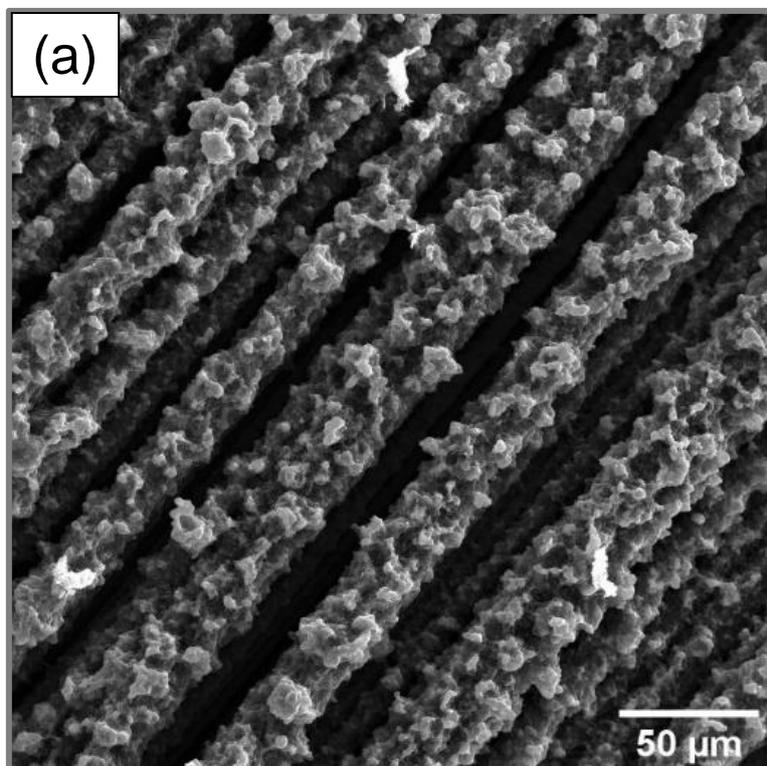
Figura 4.12 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

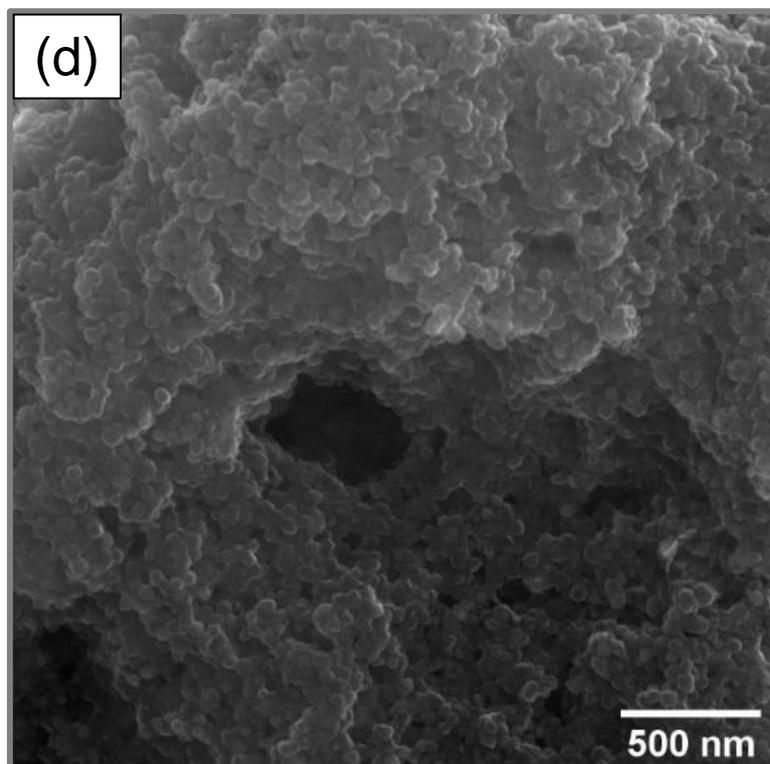
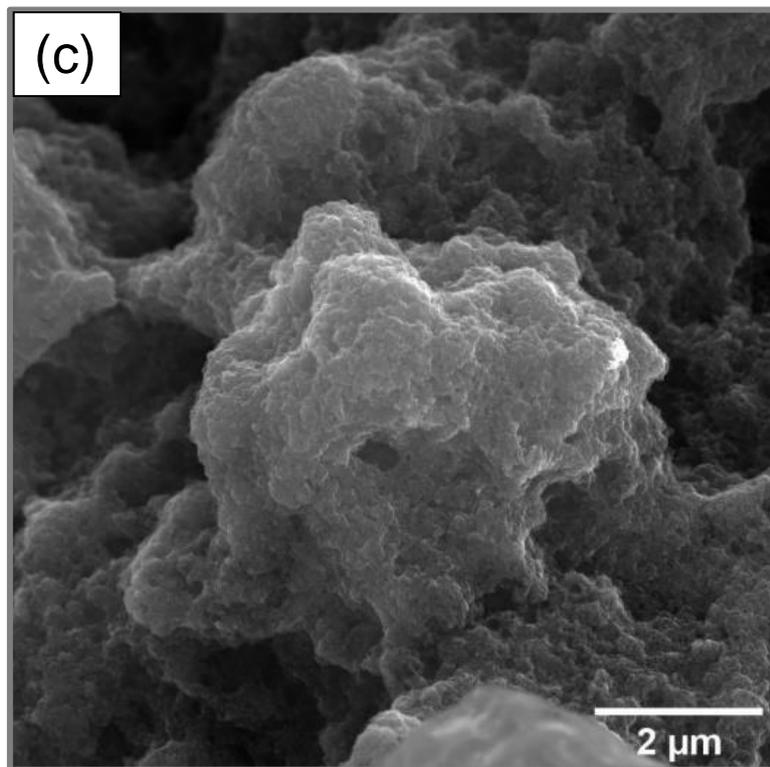
As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as micrografias da amostra de BDD/CNT/CF após a aplicação como eletrodo em diferentes densidades de corrente no EAOP. Conforme essas micrografias, a estrutura BDD/CNT foi preservada após o processo de degradação do corante. Além disso, comparando as Figuras 4.13.d e 4.14.d com a Figura 4.11.d, pode ser observado que ocorreu a remoção do carbono amorfo nos poros das regiões formadas por grãos de nanodiamante. Essa remoção do carbono amorfo, atribuída aos processos eletroquímicos da degradação do corante, tornou a estrutura BDD/CNT mais limpa e porosa.

Figura 4.13 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



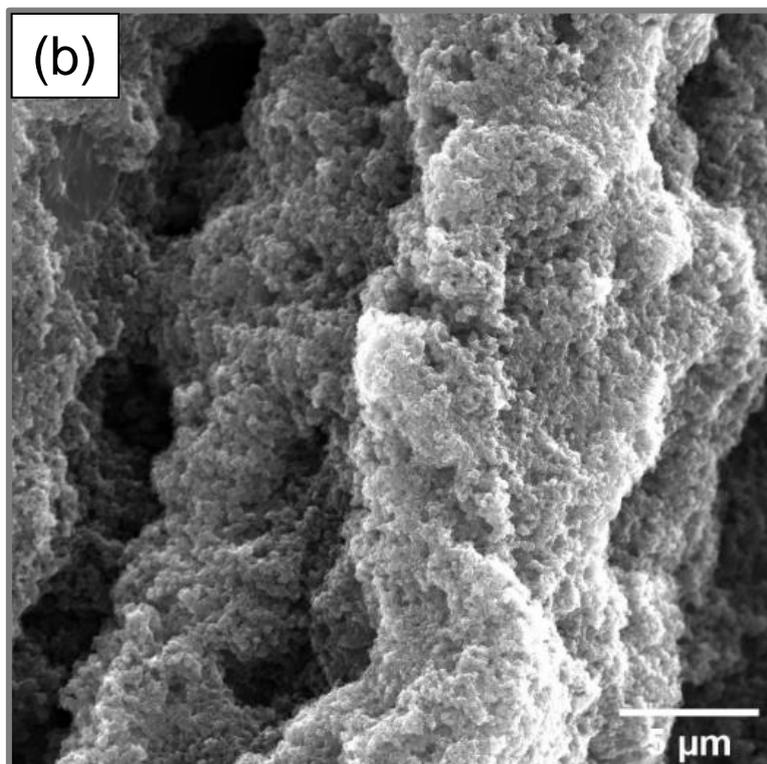
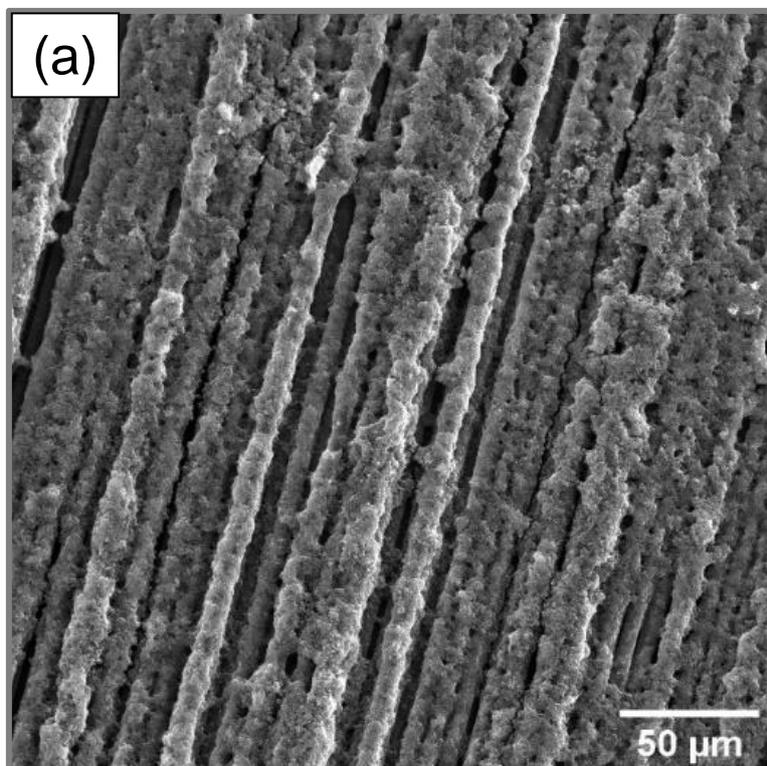
(Continua)

Figura 4.13 – Conclusão.



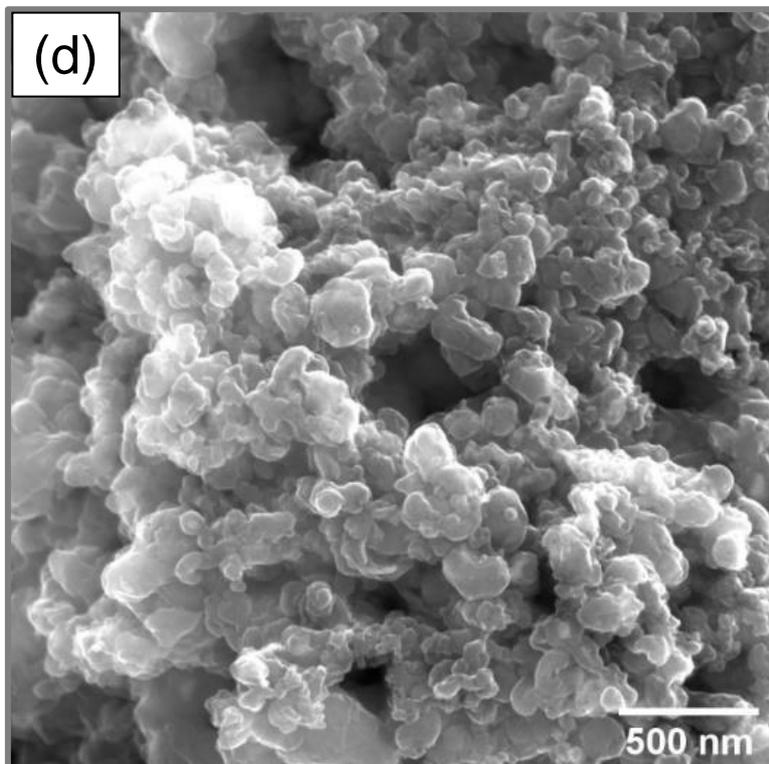
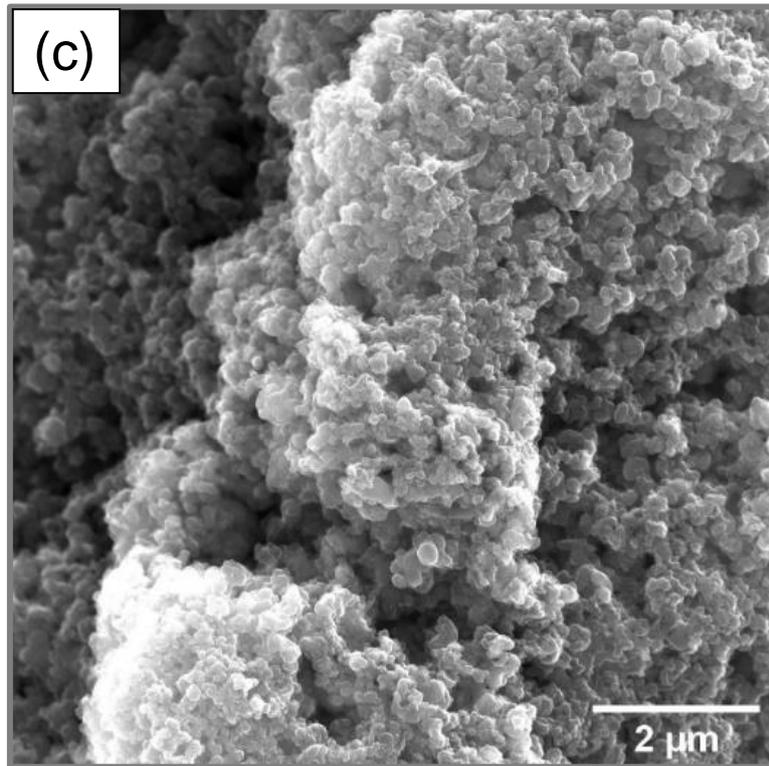
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.14 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o processo de degradação do corante verde brilhante, via EAOP, na densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Na imagem estão representadas as ampliações de: (a) 1 kx; (b) 10 kx; (c) 30 kx e (d) 100 kx.



(Continua)

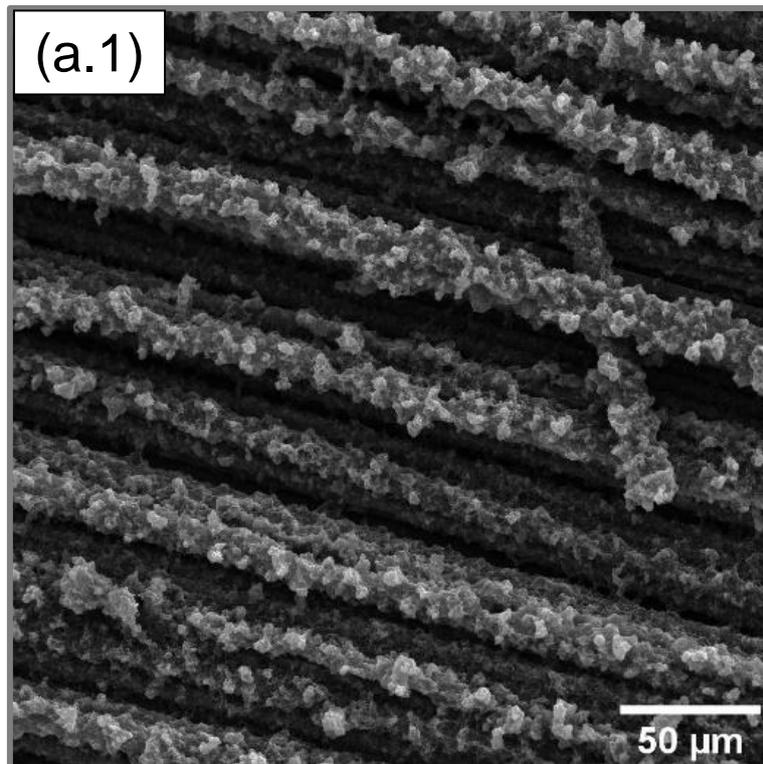
Figura 4.14 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

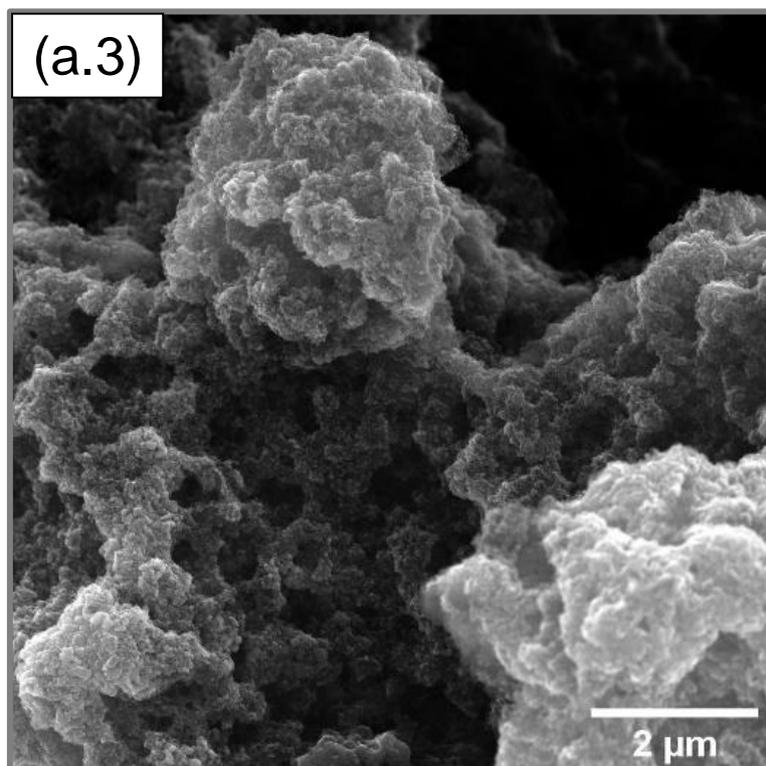
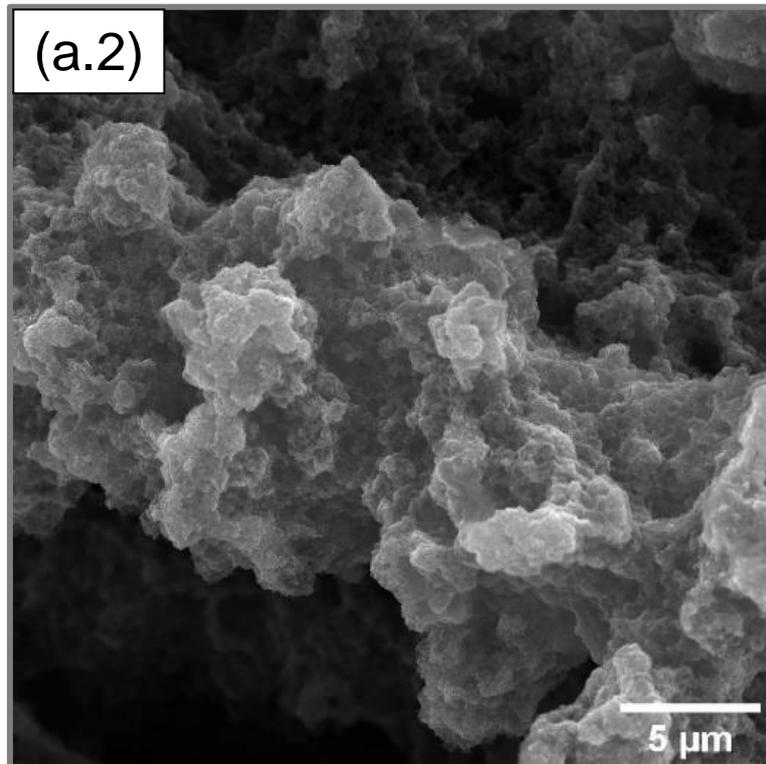
As micrografias da Figura 4.15 mostram os resultados obtidos da amostra de BDD/CNT/CF no teste de avaliação da mudança morfológica do material compósito em relação ao tempo de degradação do corante. Conforme apresentado nessas micrografias, a estrutura BDD/CNT foi preservada durante o tempo de degradação.

Figura 4.15 – Micrografias FEG-SEM da amostra de BDD/CNT/CF após o tempo de eletrólise do corante na densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ : (a.1)-(a.2)-(a.3)-(a.4) depois de 5 minutos; (b.1)-(b.2)-(b.3)-(b.4) depois de 30 minutos e (c.1)-(c.2)-(c.3)-(c.4) depois de 60 minutos.



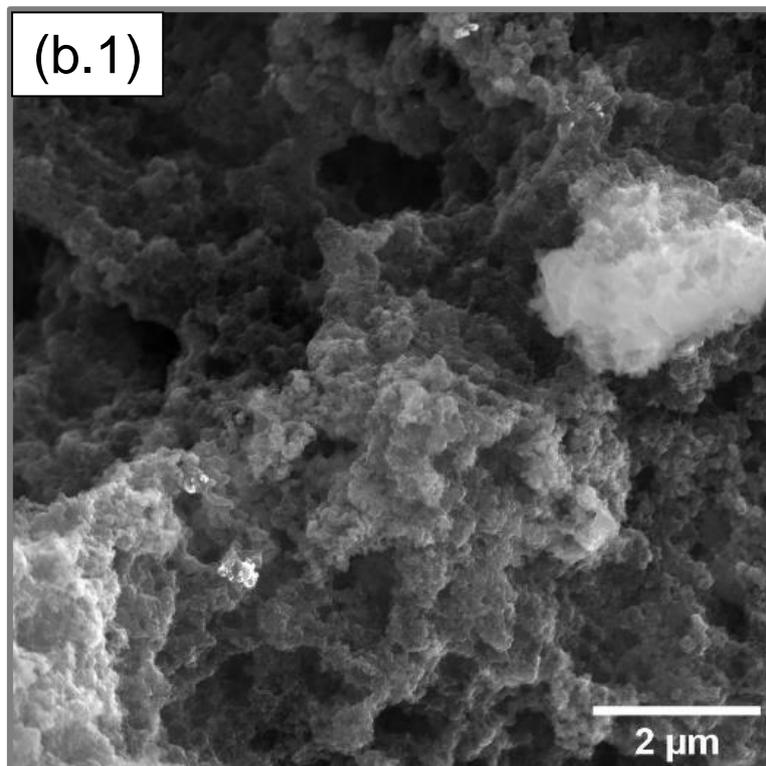
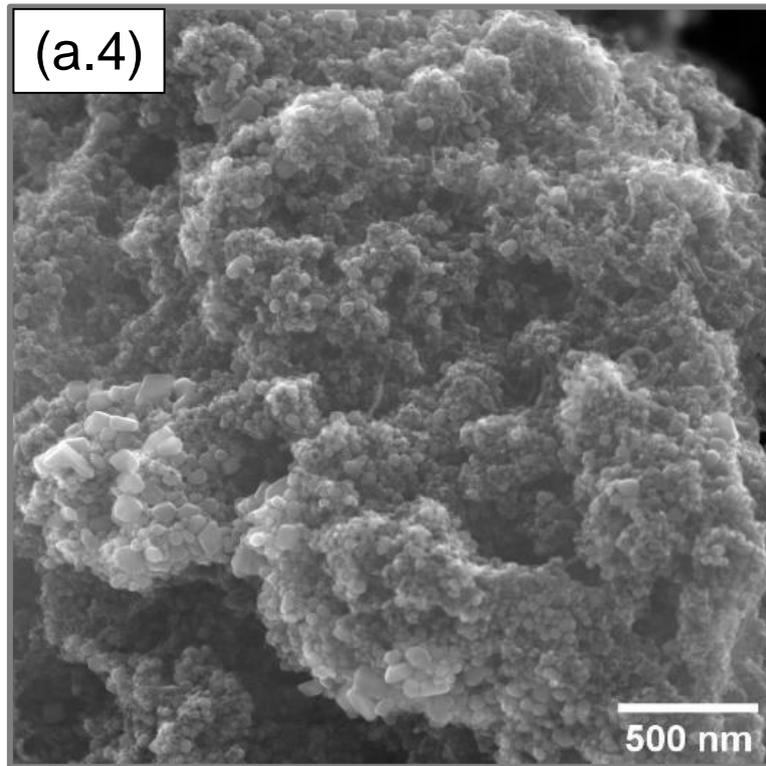
(continua)

Figura 4.15 – Continuação.



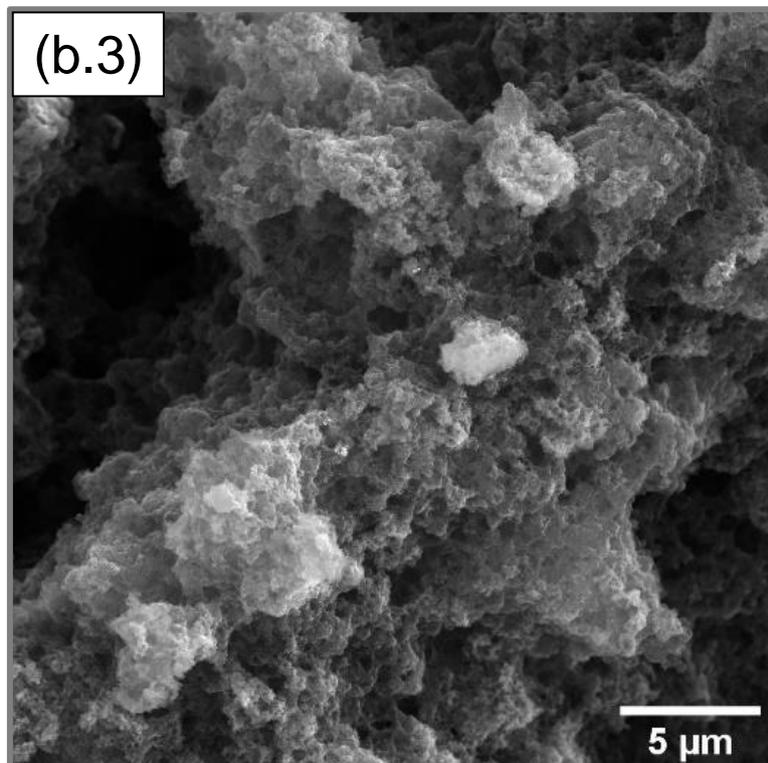
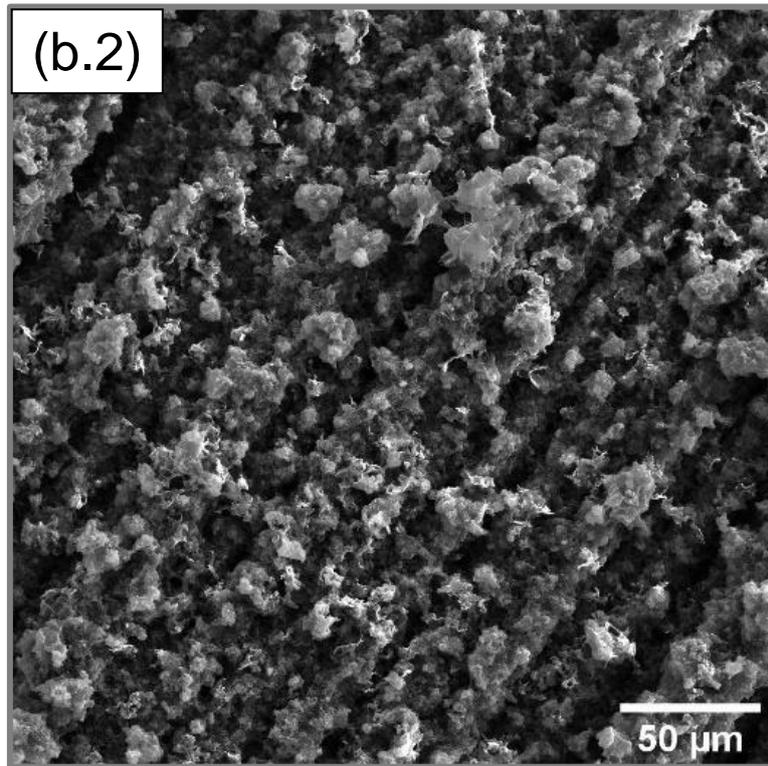
(continua)

Figura 4.15 – Continuação.



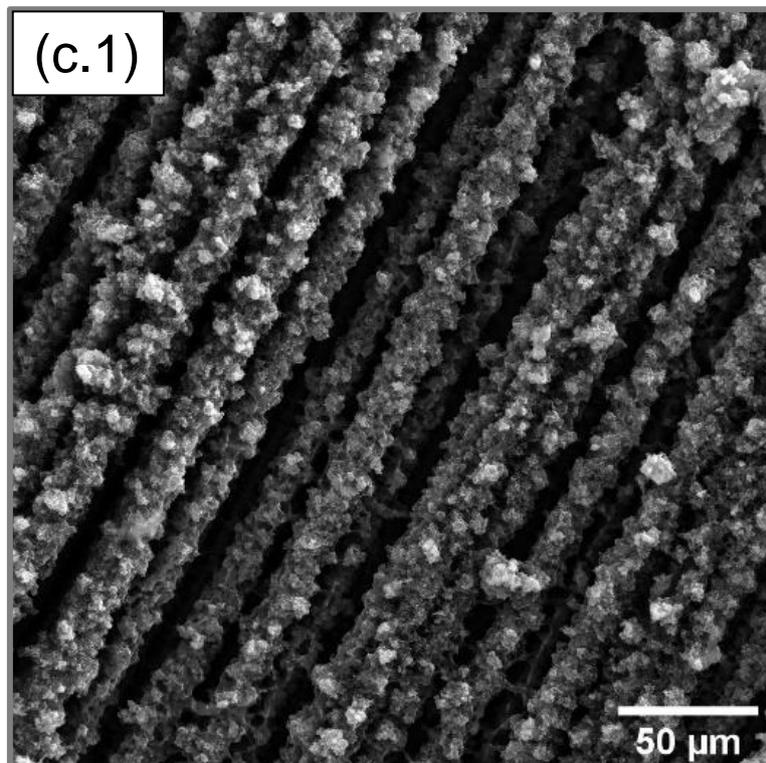
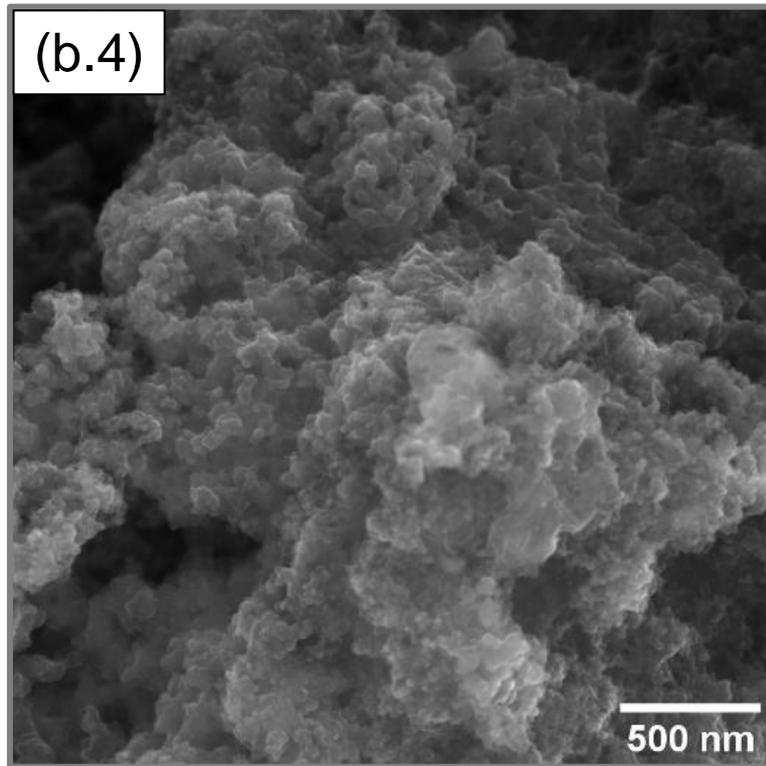
(continua)

Figura 4.15 – Continuação.



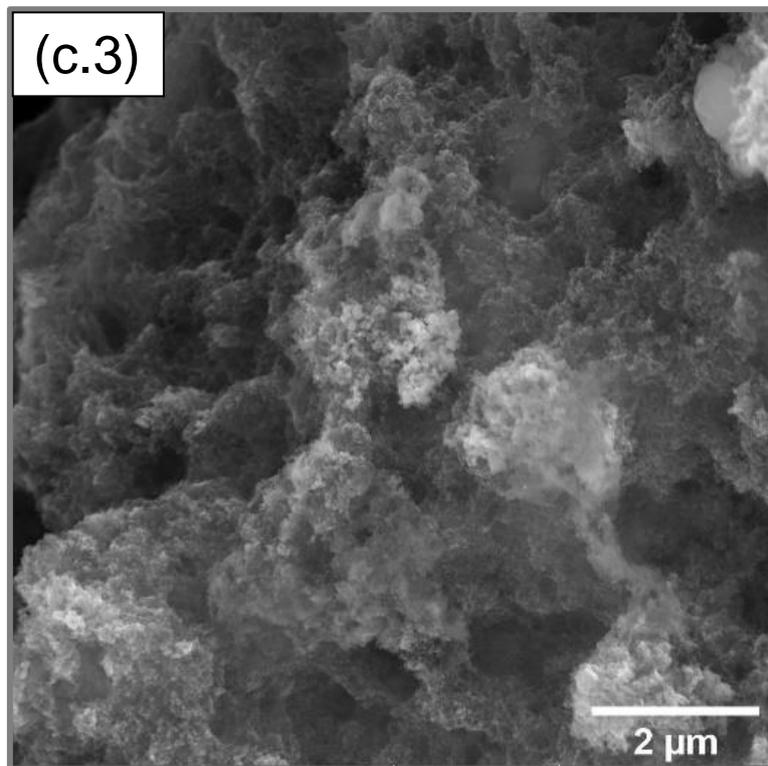
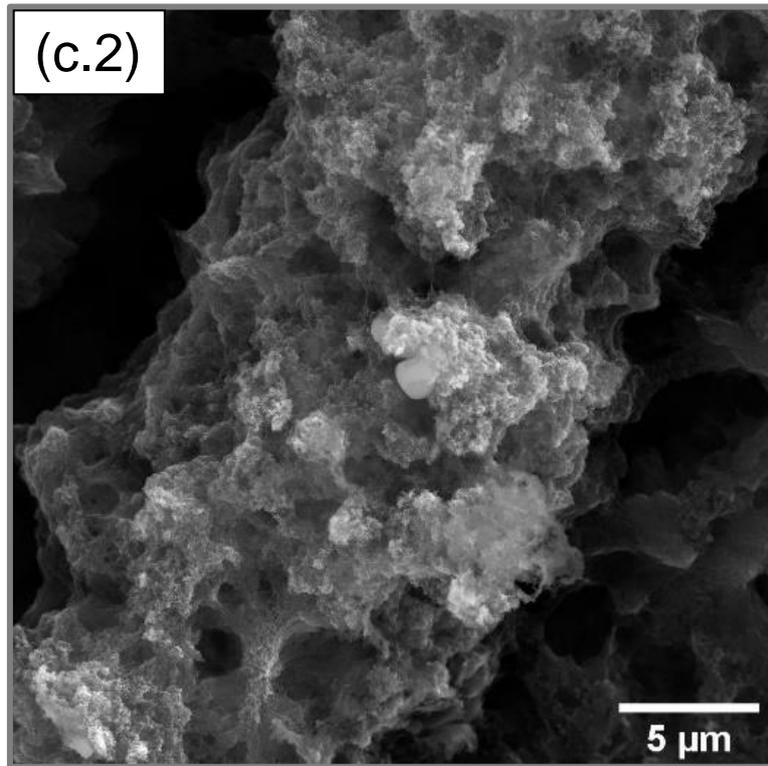
(continua)

Figura 4.15 – Continuação.



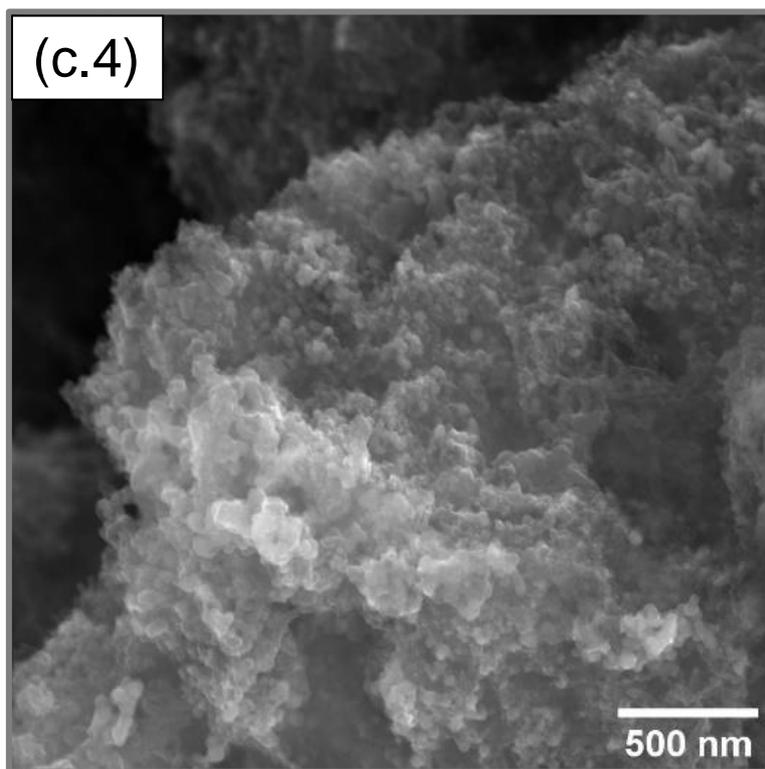
(continua)

Figura 4.15 – Continuação.



(continua)

Figura 4.15 – Conclusão.



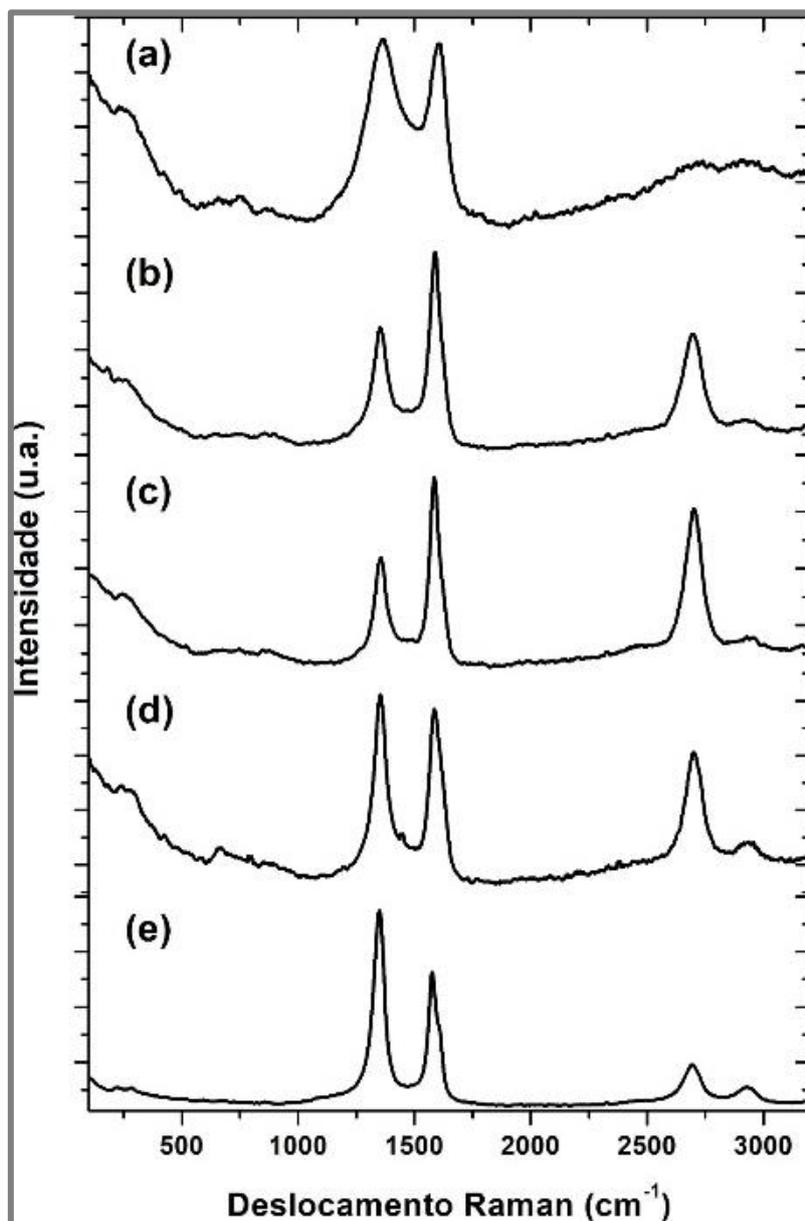
Fonte: Produção do autor.

## 4.2 Caracterização estrutural

A Figura 4.16 mostra o espectro Raman completo de todas as amostras obtidas neste trabalho. Nesta figura, pode ser observado que as amostras possuem em comum três bandas características de materiais carbonosos, denominadas de banda D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) e banda G' ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ). Nos espectros Raman apenas os modos de vibração  $E_{2g}$  são ativos, deste modo, a banda G presente nos espectros está associada aos deslocamentos intraplanares da estrutura ordenada dos cristalitos. Quando é introduzida uma desordem na rede, ocorre uma mudança no espectro Raman de materiais carbonosos, uma vez que o Raman de materiais sólidos é extremamente sensível a variações que quebram a simetria translacional. Deste modo, podemos observar nestes espectros a presença de uma banda induzida pela desordem, denominada de banda D. Neste caso, a banda D corresponde aos modos de dupla ressonância (DRESSELHAUS et al., 2010). A banda D também está associada a desordem presente na estrutura cristalina, a qual pode ser

atribuída às impurezas, fragmentações ou deformações do cristalito. Além disso, a intensidade integrada da banda D é proporcional a essa desordem. Por este motivo, a razão da intensidade entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) fornece um parâmetro para quantificar o grau de desordem na estrutura de materiais carbonosos. Ademais, a banda D possui um sobretom localizado no espectro de segunda ordem denominado de banda G' ou 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) (DRESSELHAUS et al., 2010). Contudo, vale ressaltar que o pico característico do diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) não aparece na Figura 4.16.e. Isto pode ser atribuído à menor intensidade de resposta com a excitação do laser das estruturas de nanodiamante, comparado com as estruturas microcristalinas, e a predominância da resposta da banda D da estrutura CNT/CF. Por este motivo, provavelmente, a banda característica do diamante pode estar convoluída com a banda D das outras interfaces do material compósito BDD/CNT/CF.

Figura 4.16 – Espectro Raman das amostras de: (a) CF; (b) CNT/CF; (c) OXI-CNT/CF; (d) PURI-CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF.



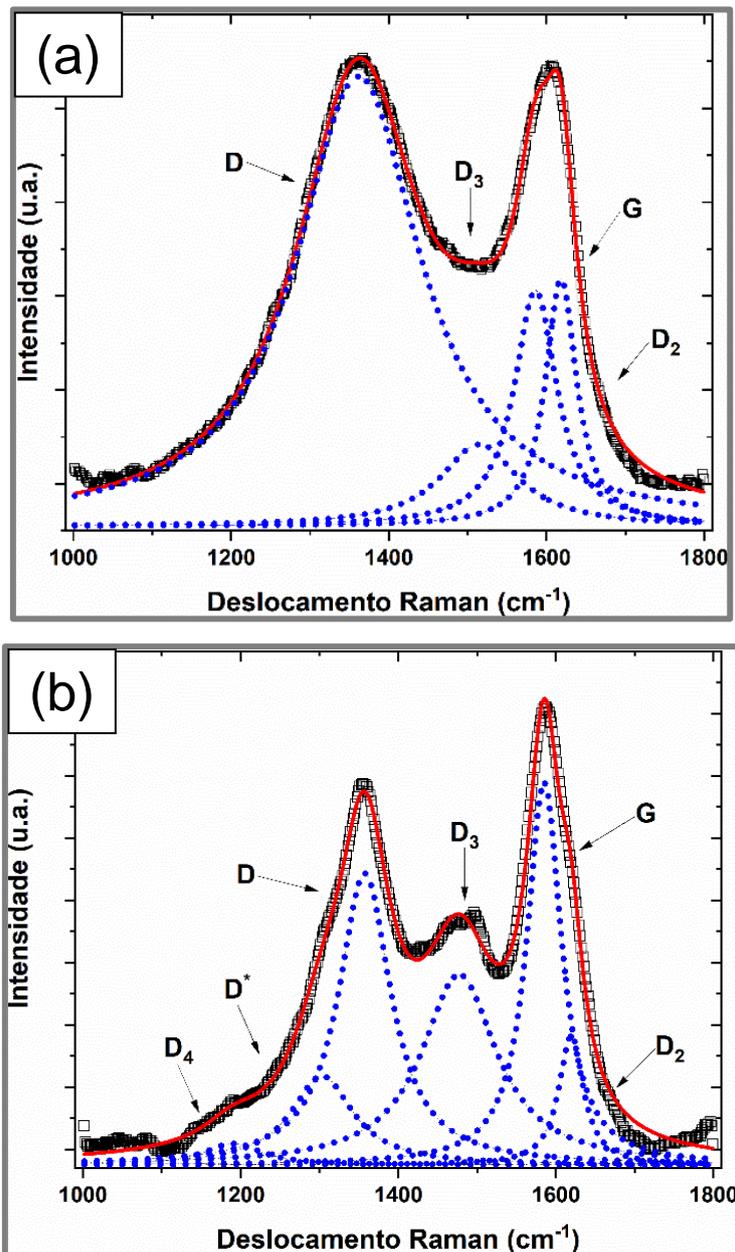
Fonte: Produção do autor.

Considerando a importância da relação  $I_D/I_G$  para o estudo da estrutura dos materiais carbonosos, foi realizada a deconvolução do espectro Raman do substrato e todos os compósitos obtidos neste trabalho, Figuras 4.17 a 4.21. Ademais, a comparação da relação  $I_D/I_G$  antes e depois da degradação do corante, foi de extrema importância para a compreensão das mudanças estruturais desses eletrodos sobre as condições experimentais do EAOP. Vale ressaltar que este processo de deconvolução foi realizado na faixa de

deslocamento Raman entre 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$  e levou em consideração a presença das bandas  $D_4$  (1180  $\text{cm}^{-1}$ ),  $D^*$  (1300  $\text{cm}^{-1}$ ),  $D_3$  (1480  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $D_2$  (1620  $\text{cm}^{-1}$ ). Neste caso, a banda  $D^*$  foi considerada como uma banda satélite da banda D, enquanto as bandas  $D_3$  e  $D_2$  foram consideradas como satélites da banda G. Na região mais à esquerda do espectro foi considerada a banda  $D_4$ . Em outros estudos foram aplicados um sistema similar (ANTUNES et al., 2006; LIKODIMOS et al., 2014; REBELO et al., 2016). Nestes sistemas, as bandas  $D^*$  e  $D_2$  correspondem às estruturas do tipo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, enquanto as bandas  $D_3$  e  $D_4$  correspondem às estruturas semelhantes ao poliacetileno. Resumidamente, essas bandas podem ser compreendidas como estruturas gráficas de carbono  $\text{sp}^2$ . Os resultados das relações  $I_D/I_G$  e  $I_{D_3}/I_G$  estão apresentados na Tabela 4.1. Considerando estes resultados, as amostras de CF, OXI-CNT/CF e PURI-CNT/CF sofreram um aumento da relação  $I_D/I_G$  e  $I_{D_3}/I_G$ , em relação aos valores obtidos antes do processo de degradação. Este aumento foi considerável no caso da aplicação de uma densidade de corrente de 10  $\text{mA cm}^{-2}$  no EAOP, e pode ser associado ao aumento da taxa de evolução de oxigênio, ou seja, pode ser atribuído à formação de carbono amorfo por meio dos processos de corrosão que ocorreram na superfície da amostra. Esses dados corroboram com a análise morfológica dessas amostras, uma vez que as micrografias indicaram a ocorrência de processos de corrosão do material carbonoso durante a degradação do corante. Entretanto, no caso da amostra de BDD/CNT/CF, Figura 4.21, foi observado uma redução considerável da relação  $I_D/I_G$ . Neste caso, vale ressaltar da análise morfológica, que o eletrodo BDD/CNT/CF se comportou como um eletrodo não-ativo no processo de degradação, e, por isso, a estrutura BDD/CNT se manteve intacta durante os processos eletroquímicos. Logo, a redução  $I_D/I_G$  pode ser associada à remoção do carbono amorfo presente nos poros da estrutura BDD/CNT, o qual é característico do processo de crescimento do diamante na região metaestável do grafite e da formação da estrutura nanocristalina. Esse resultado corrobora com a informação obtida na análise morfológica, a qual sugere que a estrutura BDD/CNT se torna mais limpa e porosa ao longo da eletrólise do corante. Além disso, embora não seja visível a banda característica do diamante (1332  $\text{cm}^{-1}$ )

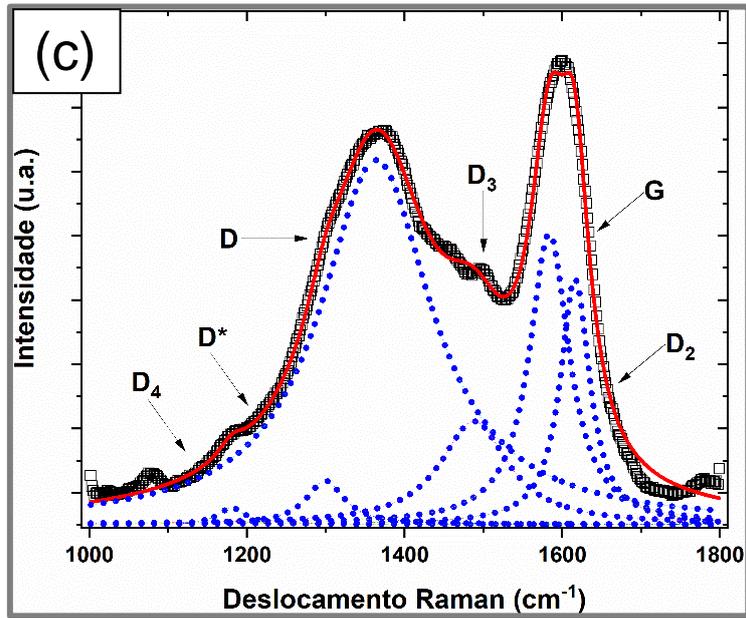
na Figura 4.21, a banda D\* pode ser compreendida como uma banda alargada do diamante. Esse alargamento pode ocorrer devido ao confinamento de fônons, porém esta conclusão não é trivial, uma vez que as estruturas do tipo sp<sup>2</sup> do CNT/CF são pronunciadas. Ademais, a banda D<sub>4</sub> atribuída ao poliacetileno pode sugerir a presença de nanoestruturas de diamante, contudo, outros materiais carbonosos podem exibir esta banda.

Figura 4.17 – Espectro Raman da amostra de CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



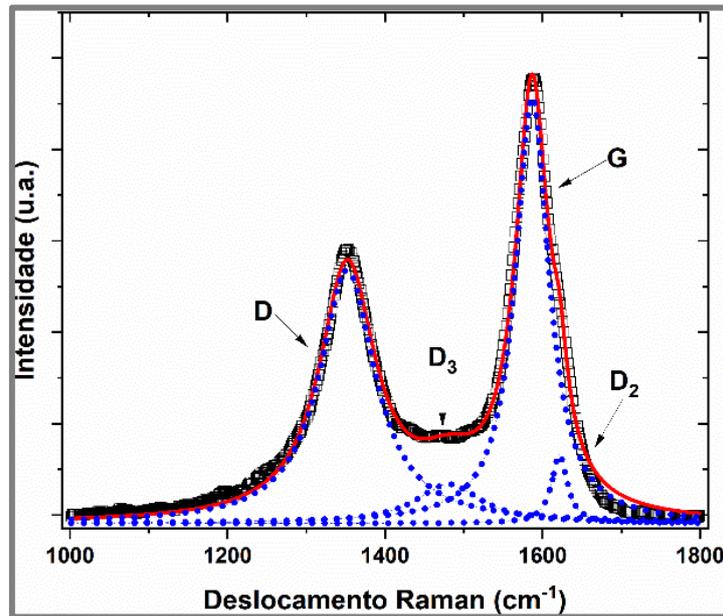
(Continua)

Figura 4.17 – Conclusão.



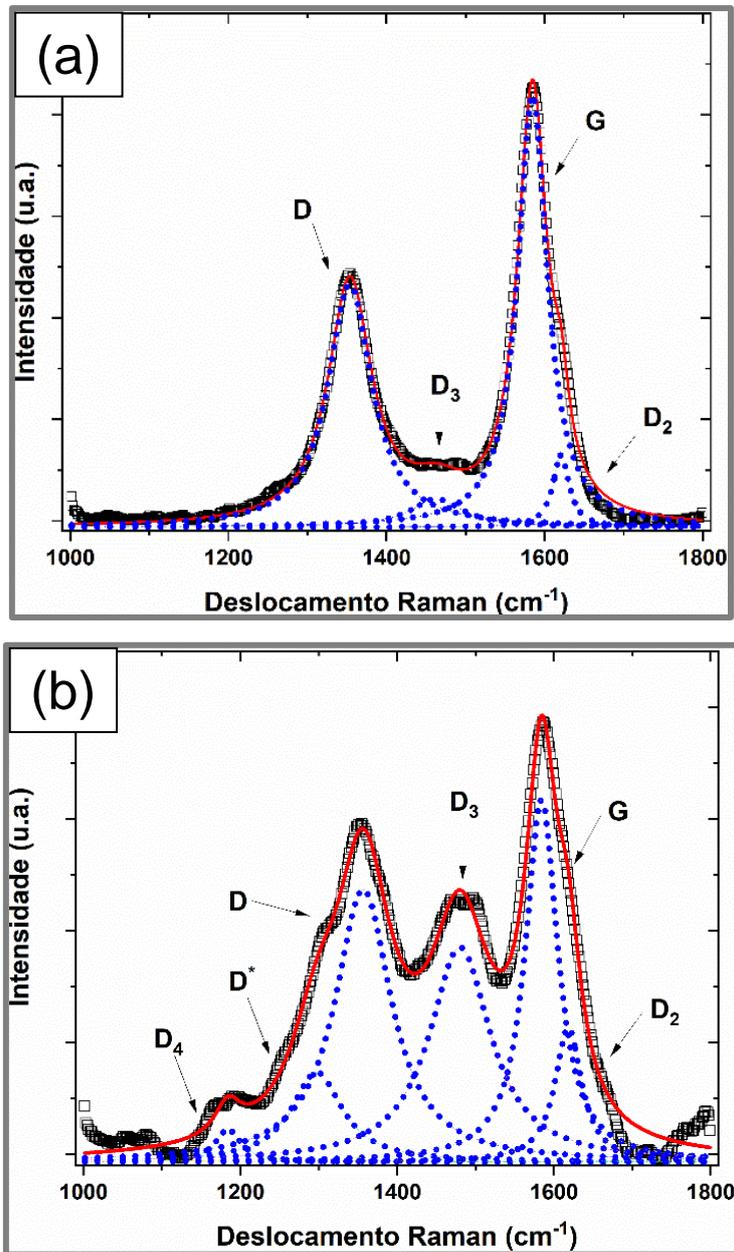
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.18 - Espectro Raman da amostra de CNT/CF.



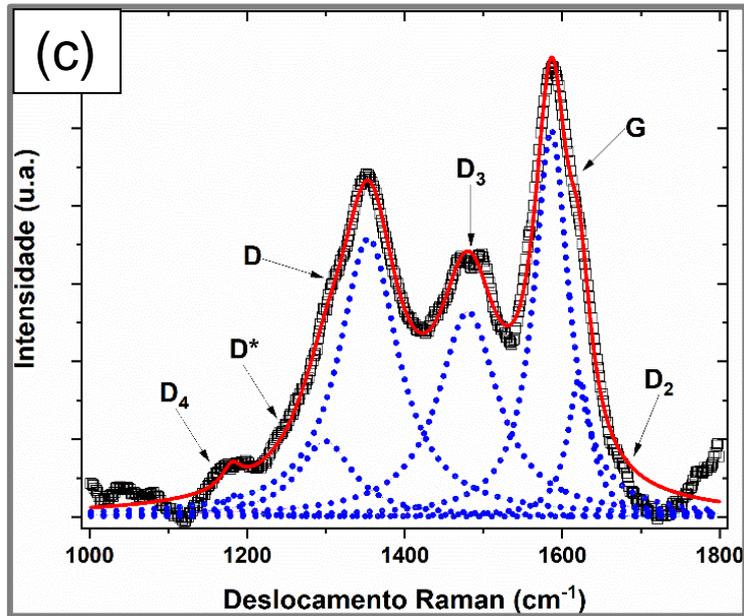
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.19 – Espectro Raman da amostra de OXI-CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



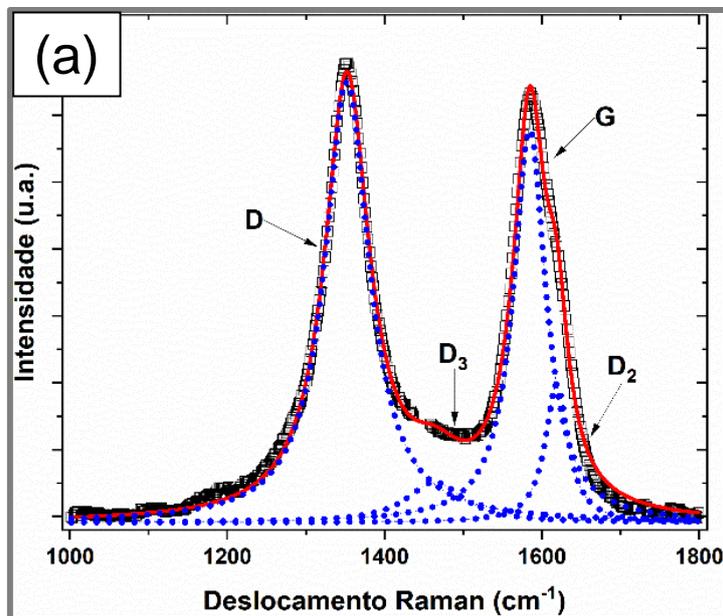
(Continua)

Figura 4.19 – Conclusão.



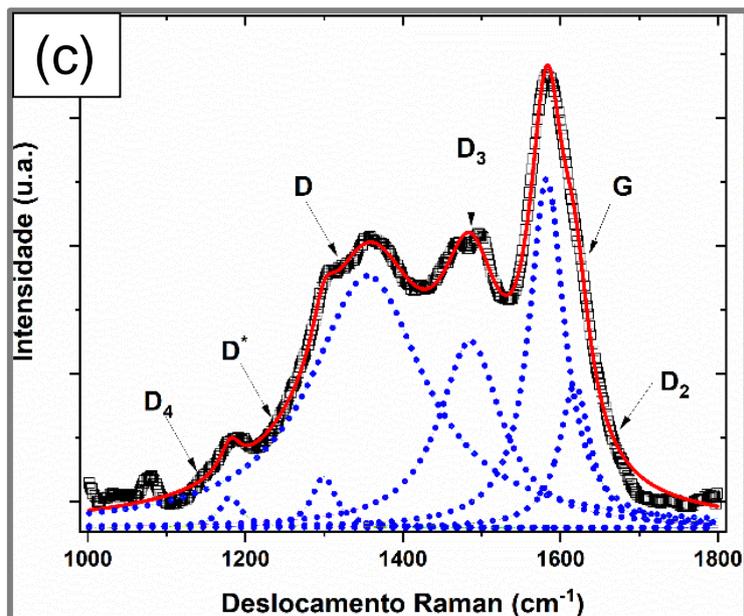
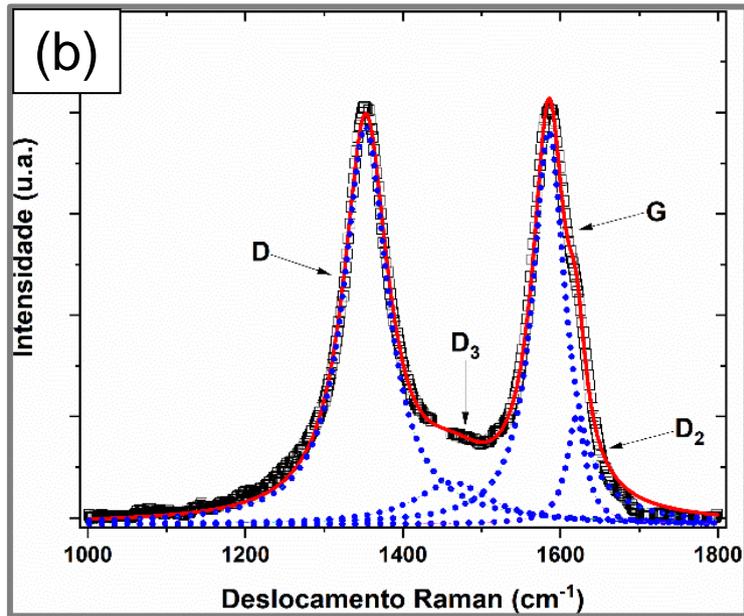
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.20 – Espectro Raman da amostra de PURI-CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



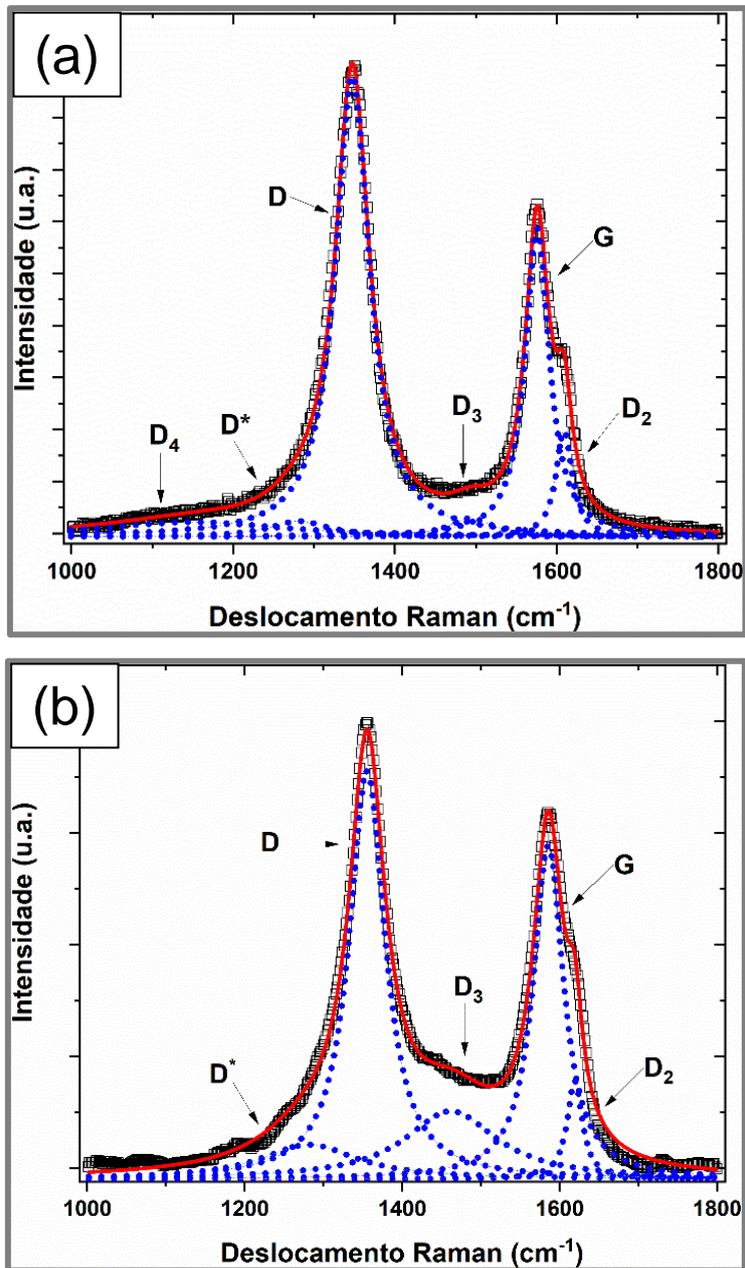
(Continua)

Figura 4.20 – Conclusão.



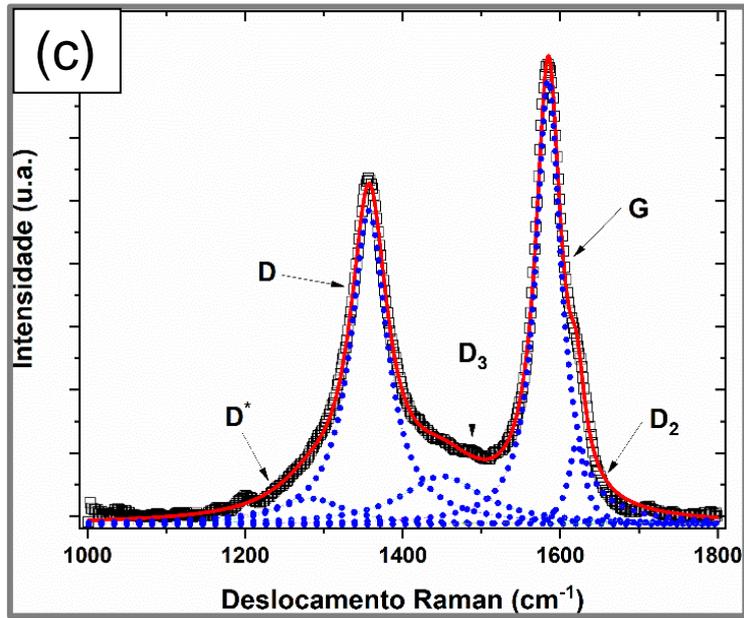
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.21 – Espectro Raman da amostra de BDD/CNT/CF: (a) antes do uso; (b) e (c) após a degradação do corante, mediante uma densidade de corrente de 5 e 10 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.



(Continua)

Figura 4.21 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.1 - Razão  $I_D/I_G$  e  $I_{D3}/I_G$  para todas as amostras.

Amostras/Eletrodos	Densidade de corrente aplicada no EAOP	$I_D/I_G$	$I_{D3}/I_G$
CF	antes da aplicação	0,85	0,60
	5 mA cm <sup>-2</sup>	1,14	1,02
	10 mA cm <sup>-2</sup>	2,97	0,58
CNT/CF	não foi aplicada	0,98	0,17
OXI-CNT/CF	antes da aplicação	0,83	0,11
	5 mA cm <sup>-2</sup>	1,26	1,08
	10 mA cm <sup>-2</sup>	1,15	0,83
PURI-CNT/CF	antes da aplicação	1,57	0,18
	5 mA cm <sup>-2</sup>	1,33	0,22
	10 mA cm <sup>-2</sup>	1,96	0,92
BDD/CNT/CF	antes da aplicação	1,72	0,20
	5 mA cm <sup>-2</sup>	1,48	0,53
	10 mA cm <sup>-2</sup>	0,99	0,31

Fonte: Produção do autor.

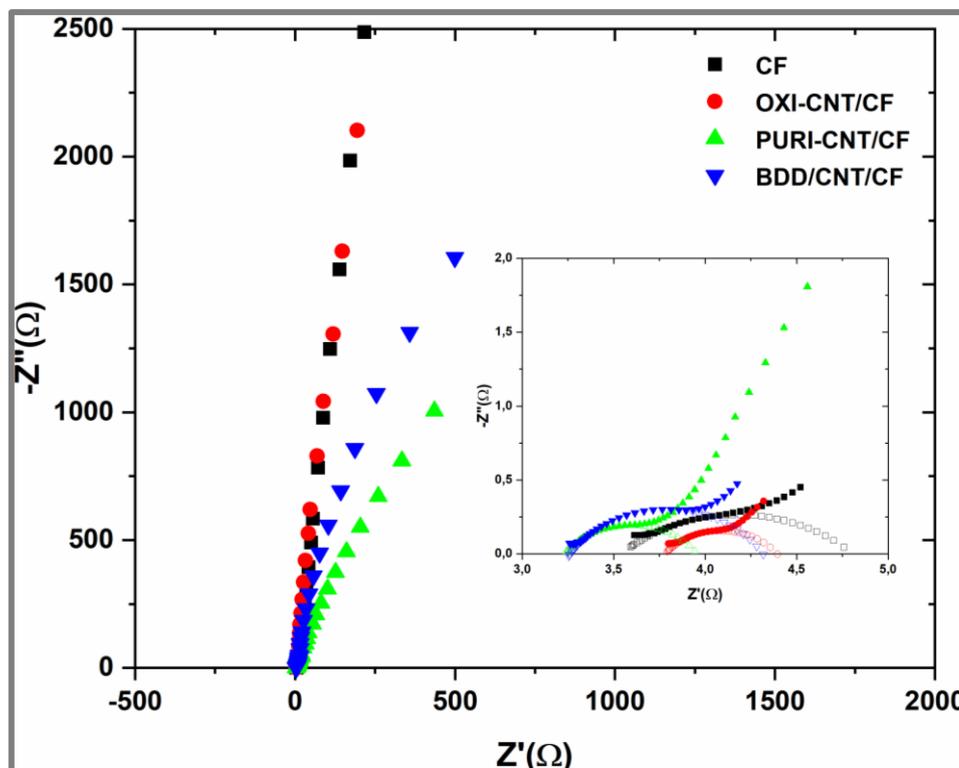
### 4.3 Caracterização eletroquímica

As medidas da espectroscopia de impedância eletroquímica fornecem informações quanto à interface eletrodo/eletrólito e à  $R_{tc}$ . Neste caso, os processos que ocorrem no eletrodo são controlados pelas reações eletroquímicas, nas regiões de alta frequência ( $f \geq 10^4$  Hz), e por intermédio do transporte de massa, nas regiões de baixa frequência ( $f < 10^{-1}$  Hz) (ATES, 2011). A Figura 4.22 exhibe os diagramas de Nyquist de todos os eletrodos, enquanto o inserto mostra uma ampliação destes dados na região de alta frequência. A partir deste diagrama, é possível extrair informações quanto ao comportamento capacitivo, mostrado no eixo y denominado  $Z''$ , e resistivo do eletrodo, mostrado

no eixo x denominado  $Z'$ . Através desta análise, pode ser observado que todos os eletrodos exibem um comportamento capacitivo, isto é, o diagrama de Nyquist exibe uma linha quase vertical nas regiões de baixa frequência (ABBAS et al., 2014). De modo geral, este comportamento capacitivo pode ser atribuído à elevada porosidade e quantidade de carbono amorfo presente ao redor de todas as interfaces dos compósitos. Contudo, este comportamento foi menos proeminente nos eletrodos BDD/CNT/CF e PURI-CNT/CF. Ou seja, a diminuição do comportamento capacitivo do eletrodo BDD/CNT/CF pode ser atribuída à morfologia nanométrica da estrutura BDD que recobre individualmente os CNTs. Deste modo, a estrutura 3D da fase BDD/CNT pode proporcionar um aumento da quantidade de regiões eletroquimicamente ativas e diminuir o caminho de difusão. Por outro lado, a diminuição do comportamento capacitivo do eletrodo PURI-CNT/CF pode ser atribuída à formação de uma morfologia mais aberta dos CNTs. Esta morfologia mais aberta está associada ao processo de remoção eletroquímica das partículas de Fe e do carbono amorfo presentes no interior dos poros dos aglomerados de CNT.

Inicialmente, vale ressaltar que a  $R_{tc}$  é inversamente proporcional à velocidade de transferência iônica, ou seja, quanto menor a  $R_{tc}$ , maior a transferência de carga e, por conseguinte, maior a condutividade elétrica estabelecida entre a interface eletrodo/eletrólito (ATES, 2011). A Tabela 4.2 exibe os valores de  $R_{tc}$  extraídos a partir da extrapolação do semicírculo no eixo real  $Z'$ . Analisando os dados da Tabela 4.2, pode ser observado que todos os compósitos possuem um valor de  $R_{tc}$  menor que a CF. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da área eletroquimicamente ativa, onde ocorrem as reações redox, e, portanto, resulta no aumento da velocidade de reações de transferência de carga.

Figura 4.22 – Diagramas de Nyquist de todos os eletrodos em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl obtidos em potencial de circuito aberto no intervalo de frequências de 10<sup>5</sup>-10<sup>-3</sup> Hz.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.2 – Valores de R<sub>tc</sub> de todos os eletrodos.

Eletrodos	R <sub>tc</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
CF	1,24
OXI-CNT/CF	0,61
PURI-CNT/CF	0,72
BDD/CNT/CF	1,05

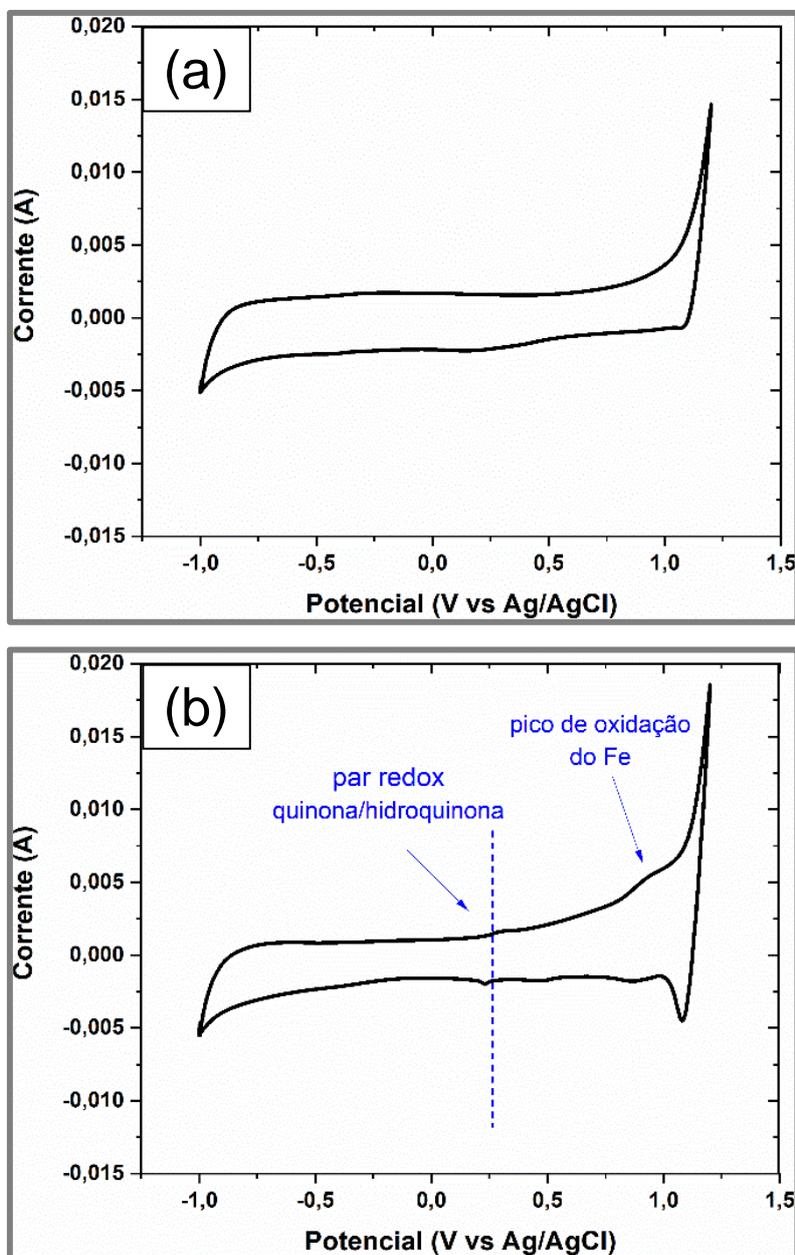
Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.23 exibe o resultado da análise de janela de potencial para todos os eletrodos. A partir da análise desta figura, podemos concluir que todos os eletrodos apresentam uma ampla janela de potencial de aproximadamente 2,0 V. Na Figura 4.23.b, pode ser observado que o voltamograma do eletrodo OXI-CNT/CF exibe um pico redox em torno de 0,25 V, associado à reação redox do par quinona/hidroquinona, atribuída a presença de carbono amorfo, e um ombro

em torno de 0,95 V, associado à oxidação do Fe. Por outro lado, pode ser observado na Figura 4.23.c, que o eletrodo PURI-CNT/CF não apresentou o mesmo comportamento eletroquímico, ou seja, não exibiu as mesmas reações redox apresentadas na Figura 4.23.b. Isto pode ser atribuído à eficiência do processo de remoção eletroquímica das partículas de Fe eletroquimicamente disponíveis, e do carbono amorfo localizado ao redor das estruturas dos OXI-CNTs. Este resultado corrobora com a discussão dos resultados realizados na análise comparativa dos dados de FEG-SEM (SE e BSE) e EDS dos compósitos OXI-CNT/CF e PURI-CNT/CF.

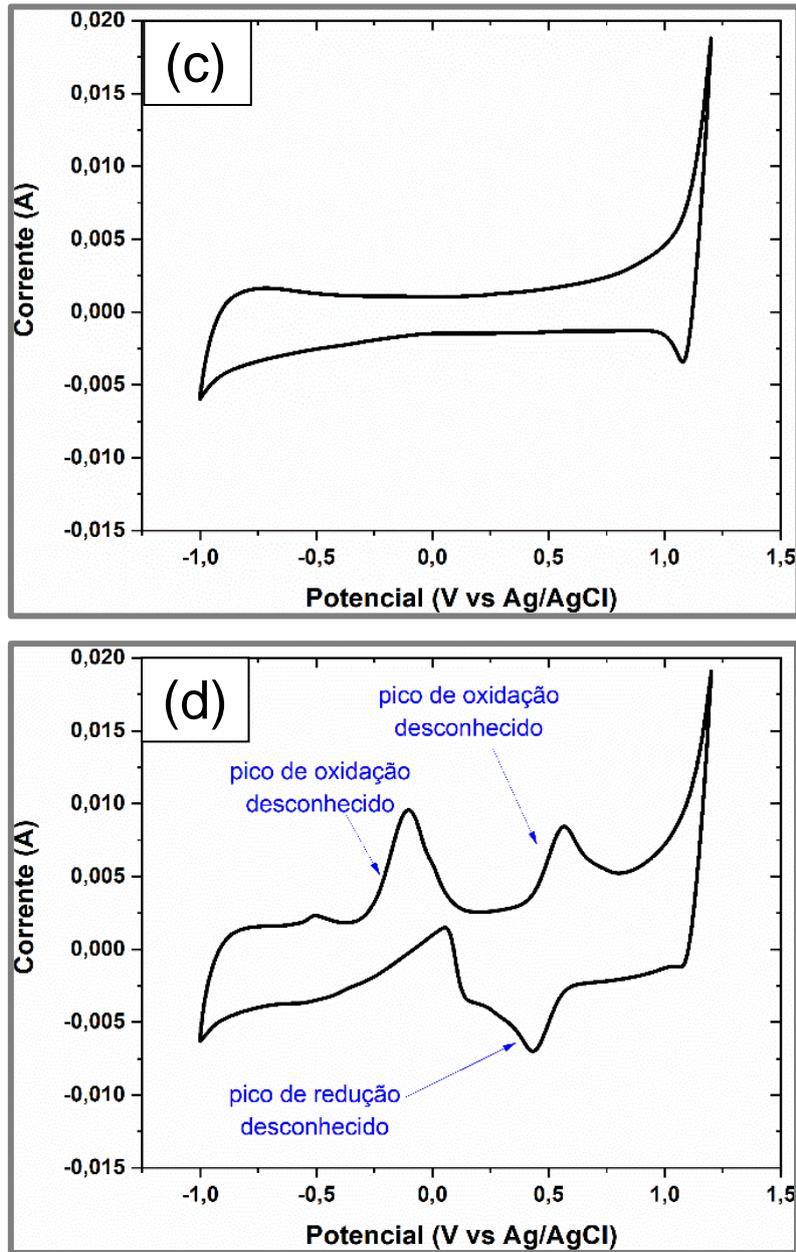
Na Figura 4.23.d pode ser observado que o voltamograma do eletrodo BDD/CNT/CF exibiu alguns picos intensos de reações redox. Contudo, não foi possível atribuir estes picos a reações conhecidas da literatura. Por outro lado, isto não foi um problema, uma vez que foi constatada a ausência destes picos após a aplicação do eletrodo no processo de degradação do corante via EAOP, Figura 4.23.e. Nesta figura, pode ser observado que ocorreu a remoção de quaisquer formas de carbono amorfo que pudessem ser atribuídas às reações redox apresentadas na Figura 4.23.d. Porém, foi observado que este eletrodo passou a exibir um pico em torno de 0,25 V associado ao par redox quinona/hidroquinona. Neste caso, esta reação redox pode ser atribuída a processos de corrosão que tenham ocorrido na superfície do substrato, isto é, na CF, após a aplicação do eletrodo. Esta hipótese parece plausível, uma vez que segundo as análises FEG-SEM e Raman, a estrutura BDD/CNT tende a se tornar mais limpa após a aplicação do eletrodo, e, portanto, não faria sentido atribuir este par redox a reações que pudessem ocorrer na interface da estrutura BDD/CNT com o eletrólito. Além disso, pode ser observado que ocorreu um aumento da corrente de fundo no voltamograma. Este aumento indica um acréscimo do comportamento capacitivo do eletrodo, e, pode ser atribuído ao aumento da porosidade, durante o processo de degradação do corante, com a remoção de carbono amorfo presente entre os grãos de BDD.

Figura 4.23 – Janela de potencial dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF após aplicação de uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , obtidos em solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



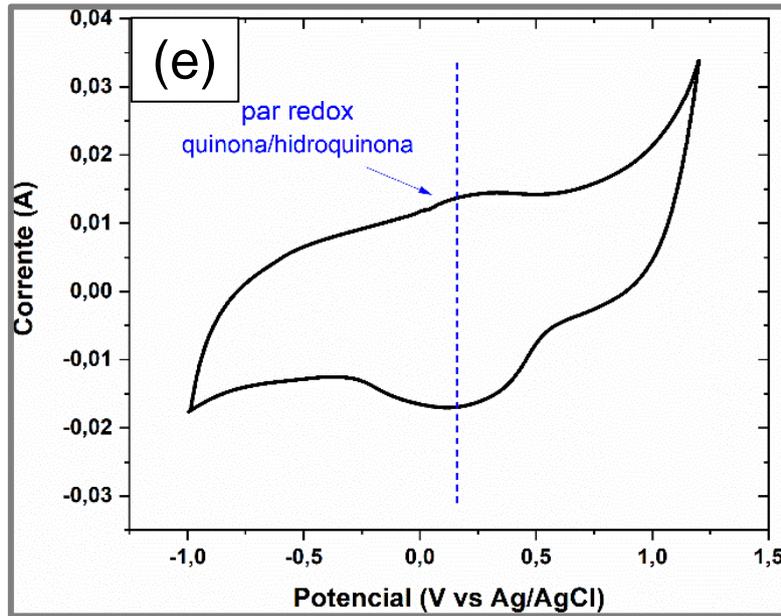
(continua)

Figura 4.23 – Continuação.



(continua)

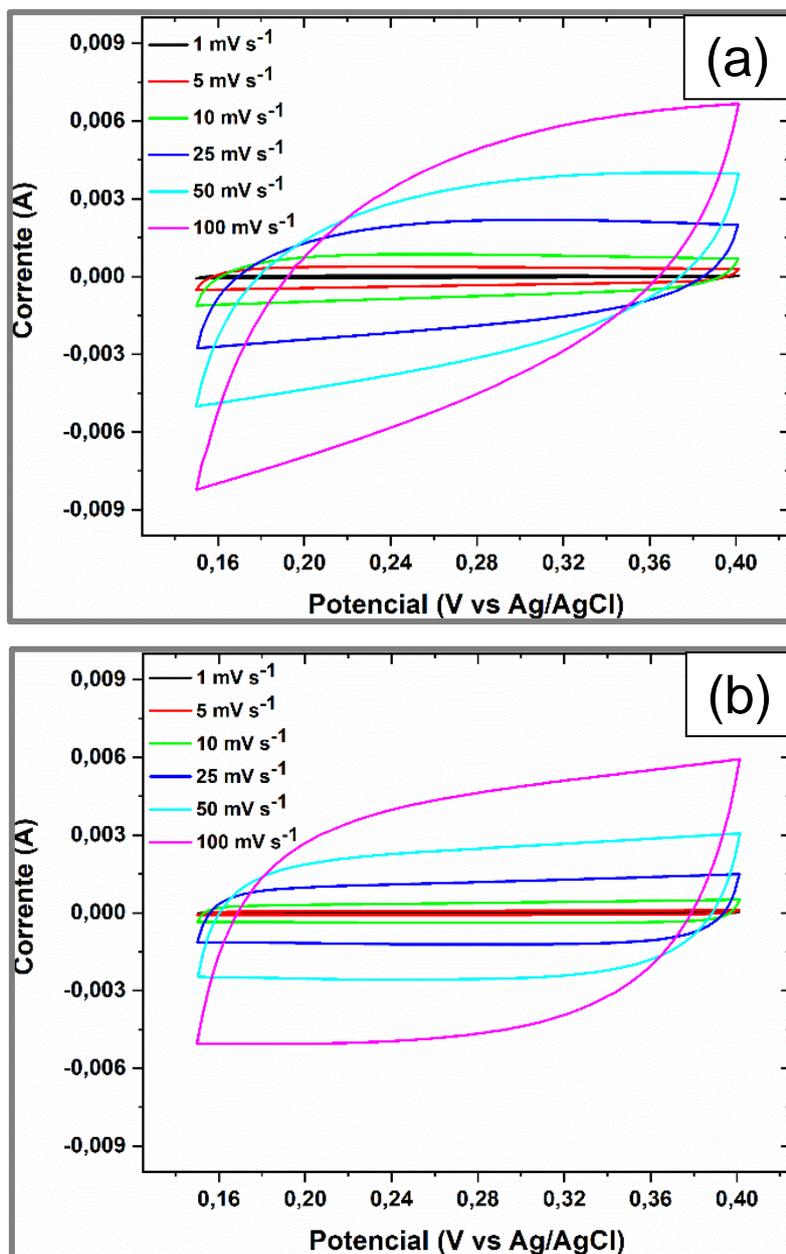
Figura 4.23 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

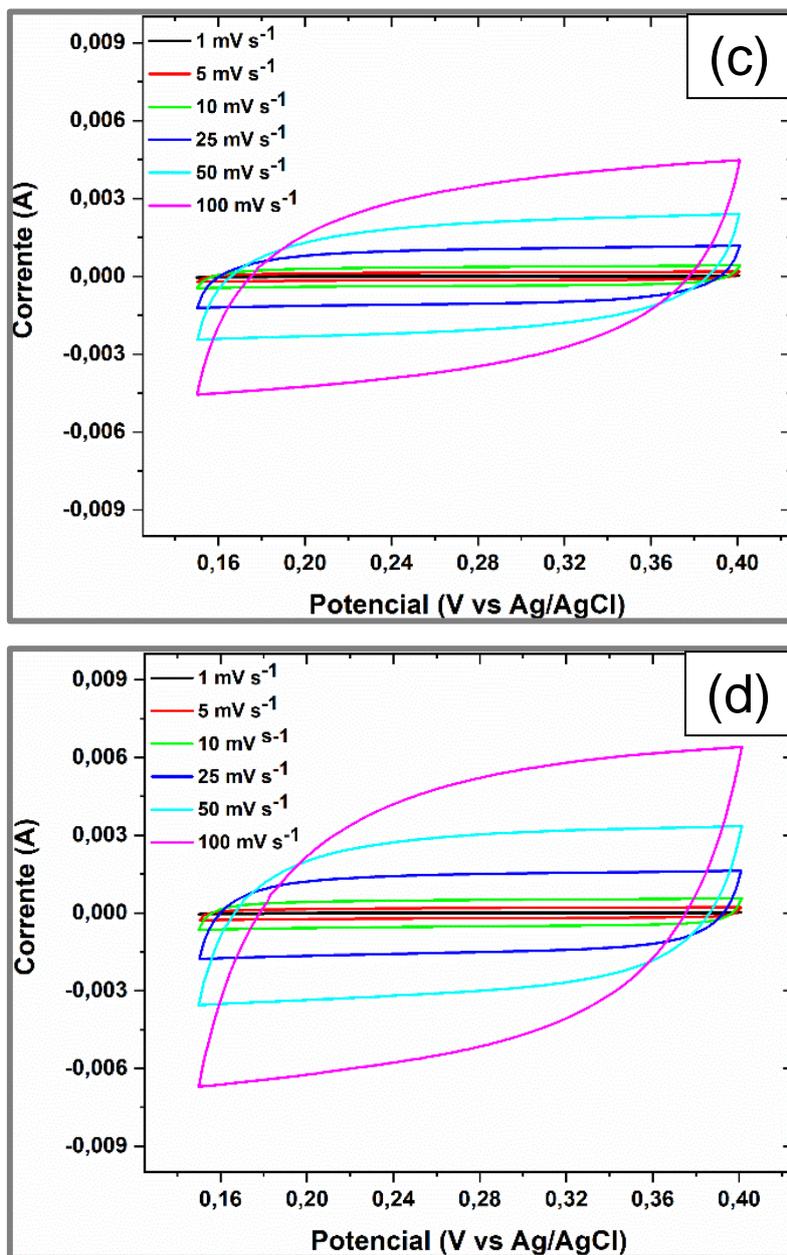
A Figura 4.24 exhibe o resultado da análise de voltametria cíclica para todos os eletrodos. As figuras mostram que todos os eletrodos exibem um comportamento capacitivo devido à formação de estruturas altamente porosas no processo de produção dos compósitos. Este comportamento capacitivo é acentuado conforme o aumento da velocidade de varredura.

Figura 4.24 – Voltametria cíclica dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT; (c) PURI-CNT/CF e (d) BDD/CNT/CF em solução de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl, obtidas em diferentes velocidades de varredura.



(Continua)

Figura 4.24 – Conclusão.

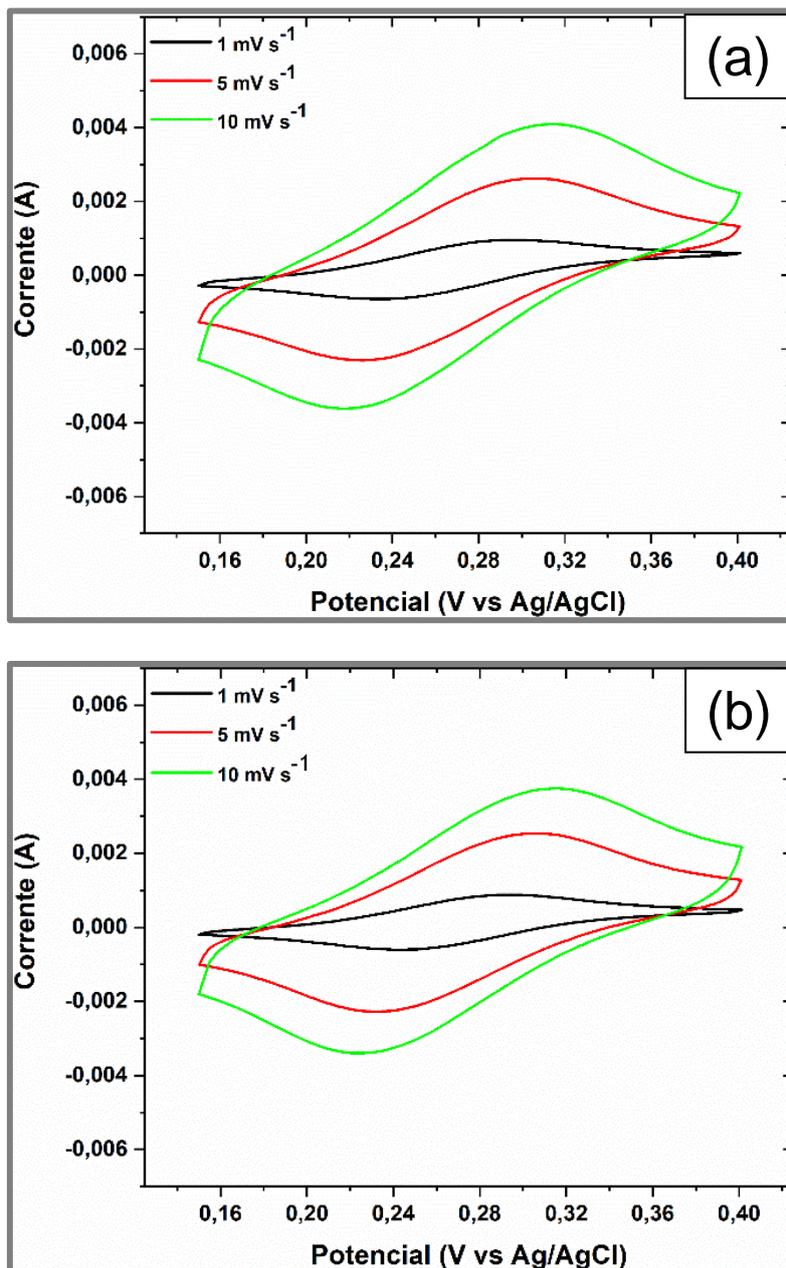


Fonte: Produção do autor.

Segundo os critérios de reversibilidade, a diferença entre o potencial do pico catódico ( $E_{pc}$ ) e o potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) deve ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível (FERREIRA et al., 1999). A Figura 4.25 exibe o resultado da análise de reversibilidade para todos os eletrodos. Através desta figura, pode ser observado

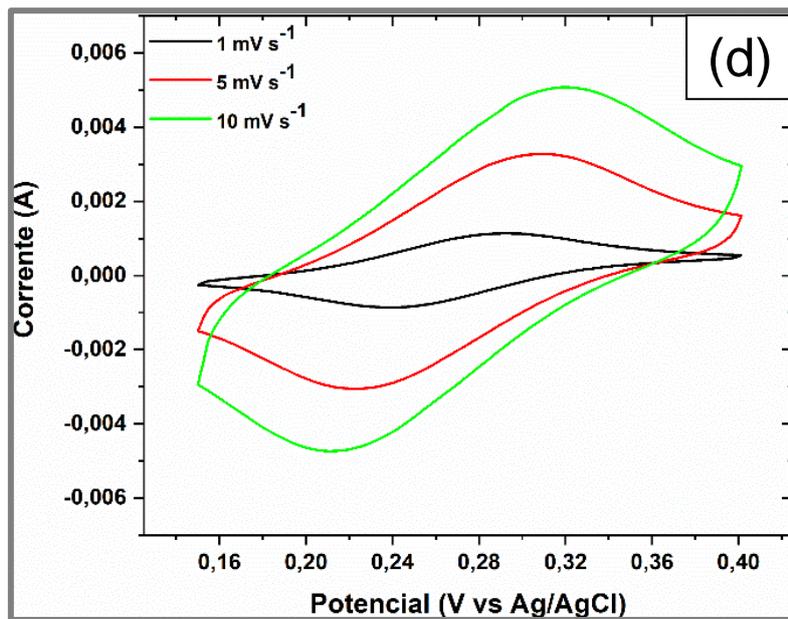
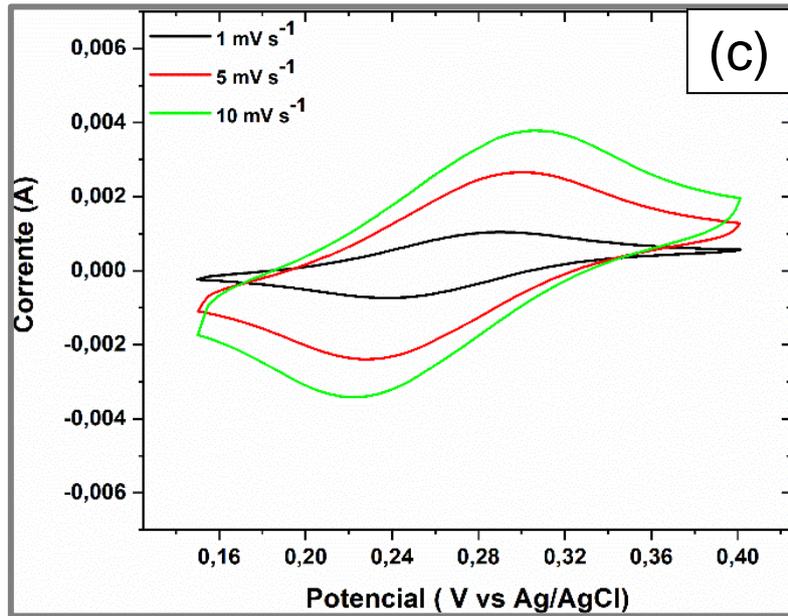
que todos os eletrodos apresentam um comportamento reversível na velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , uma vez que  $\Delta E_p (E_{pc}-E_{pa}) \approx 59 \text{ mV}$ .

Figura 4.25 – Reversibilidade eletroquímica dos eletrodos: (a) CF; (b) OXI-CNT; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado em solução de  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl em diferentes velocidades de varredura.



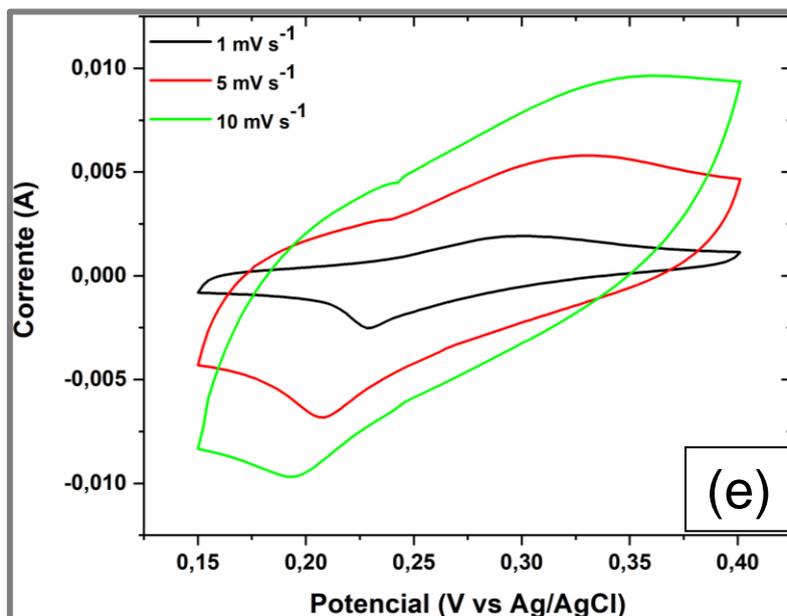
(continua)

Figura 4.25 – Continuação.



(continua)

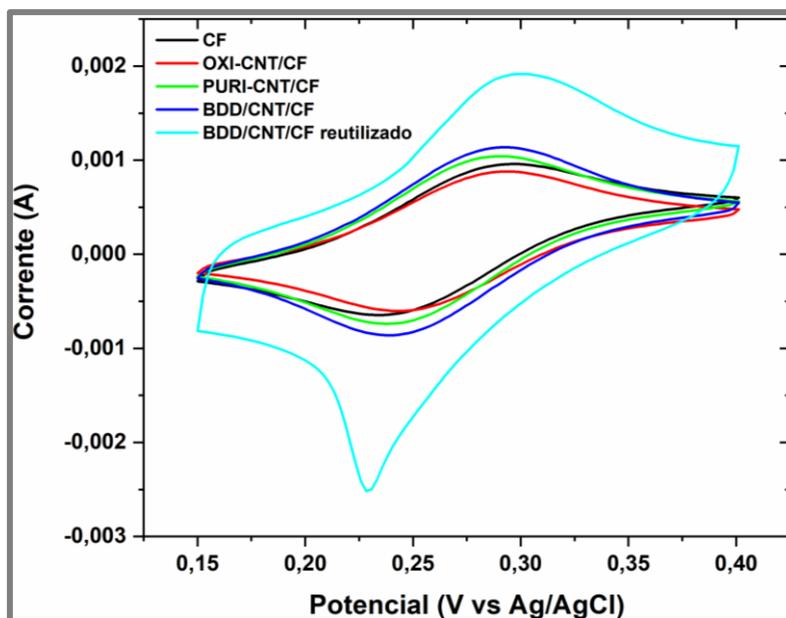
Figura 4.25 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.26 mostra separadamente a análise de reversibilidade de todos os eletrodos na velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . A Tabela 4.3 apresenta o resultado do cálculo da área eletroquimicamente ativa destes eletrodos. Este cálculo foi realizado com auxílio da Equação 2. A partir da análise desta tabela, pode ser observado que o eletrodo BDD/CNT/CF exibiu a maior área eletroquímica entre todos os eletrodos. Este aumento é mais significativo após a aplicação deste eletrodo no processo de degradação do corante. Estes dados corroboram com a hipótese discutida nos resultados anteriores, ou seja, o eletrodo de BDD/CNT/CF exibiu uma estrutura mais porosa após a remoção do carbono amorfo entre os grãos de BDD.

Figura 4.26 – Comparação da reversibilidade eletroquímica dos eletrodos em solução de  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$  +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl na velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.3 - Área eletroquimicamente ativa de todos os eletrodos.

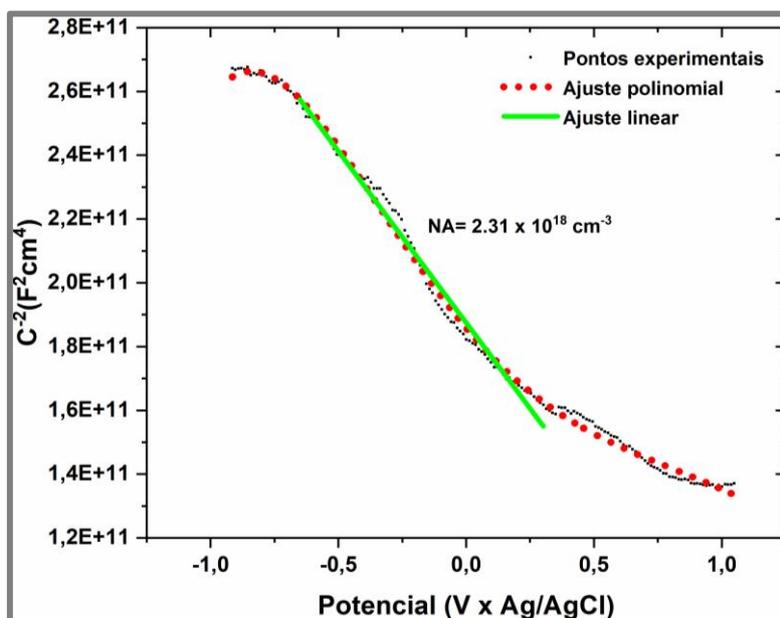
<b>Eletrodo</b>	<b>Área eletroquimicamente ativa (cm<sup>2</sup>)</b>
CF	4,50
OXI-CNT/CF	4,12
PURI-CNT/CF	4,88
BDD/CNT/CF	5,34
BDD/CNT/CF reutilizado	9,38

Fonte: Produção do autor.

A análise de Mott-Schottky é uma medida de capacitância diferencial realizada na região da camada de depleção do eletrodo/eletrólito. Esta medida serve para entender os processos eletroquímicos de interface e permite determinar o número de aceitadores do diamante (NA) através da Equação 3. A Figura 4.27 exibe o resultado desta análise para o eletrodo de BDD/CNT/CF. No geral, eletrodos de BDD bem dopados apresentam um NA na faixa de  $10^{19}$  a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

<sup>3</sup>, entretanto, os eletrodos desenvolvidos neste trabalho apresentaram um NA igual a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Contudo, este nível de dopagem foi o suficiente para utilizar o eletrodo de BDD/CNT/CF no processo de degradação do corante verde brilhante.

Figura 4.27 – Análise Mott-Schottky do eletrodo BDD/CNT/CF em solução de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl obtido em uma frequência de 1 kHz.



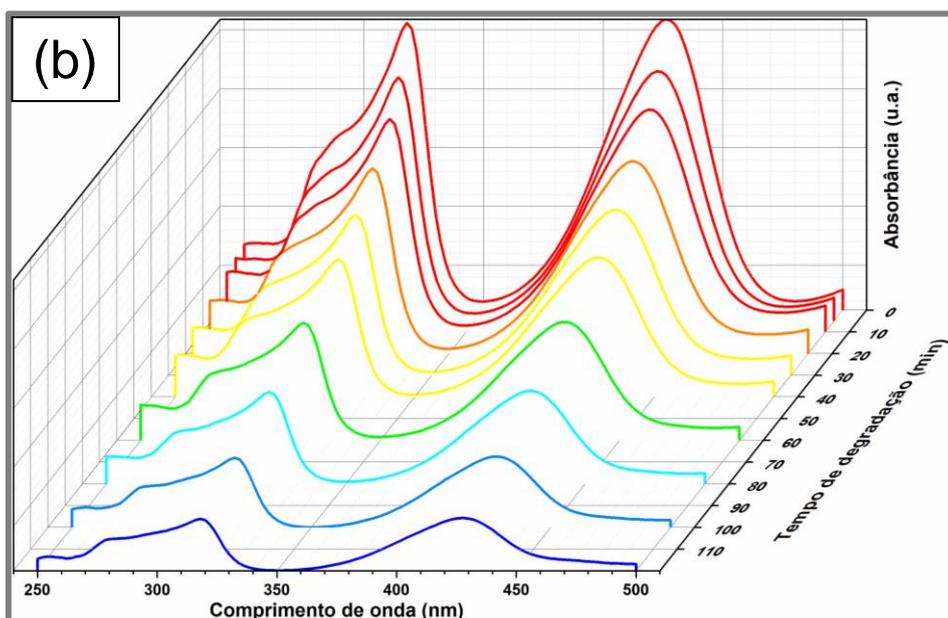
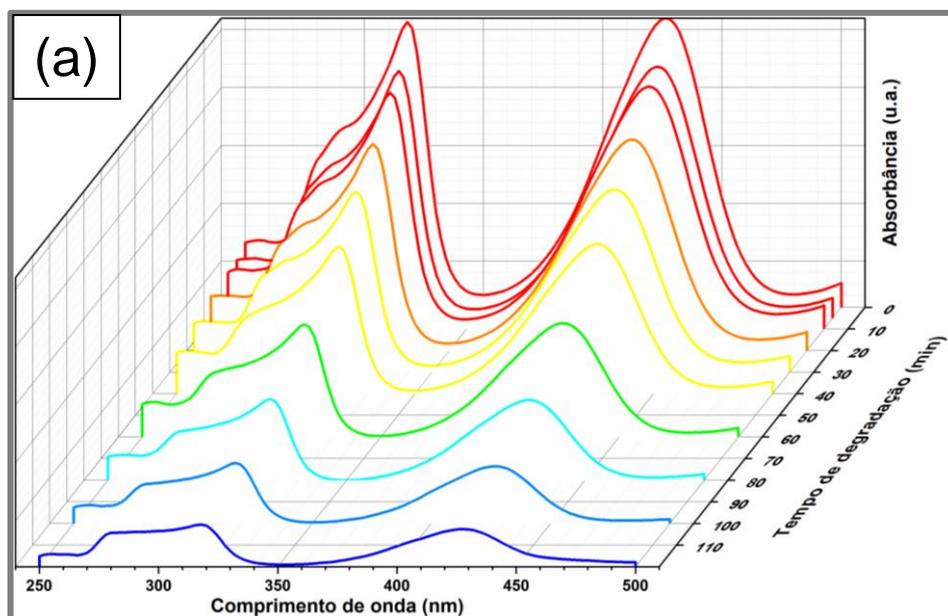
Fonte: Produção do autor.

#### 4.4 Degradação do corante verde brilhante via EAOP

Todos os eletrodos obtidos no presente trabalho foram utilizados na degradação do corante verde brilhante via EAOP. Para avaliar a eficiência destes eletrodos, as alíquotas da degradação foram analisadas via UV-VIS e HPLC. Além disso, foram realizados novos experimentos com um eletrodo BDD/CNT/CF reutilizado de processos anteriores de degradação. Este teste foi realizado a fim de investigar a eficiência do eletrodo ao longo do tempo de uso.

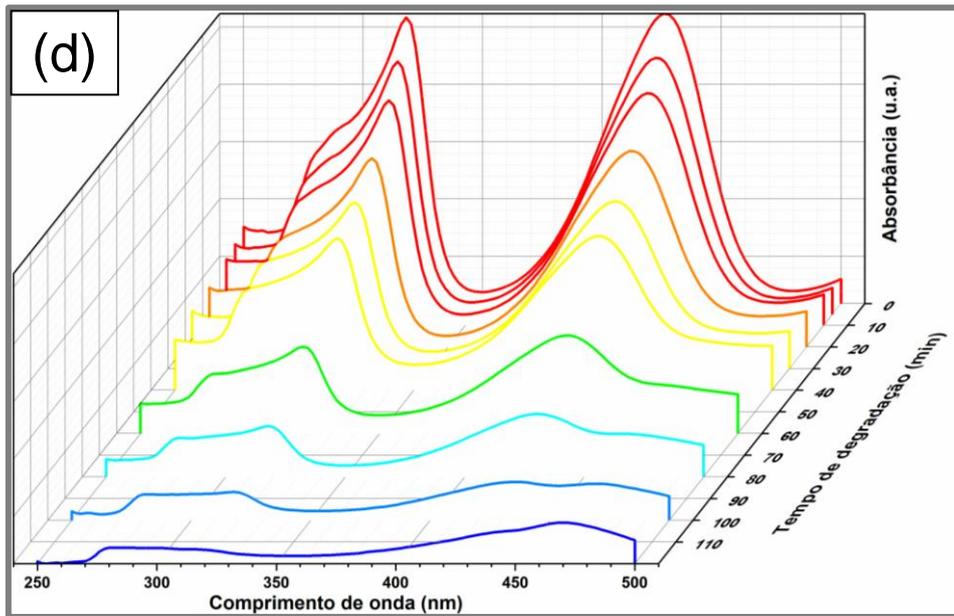
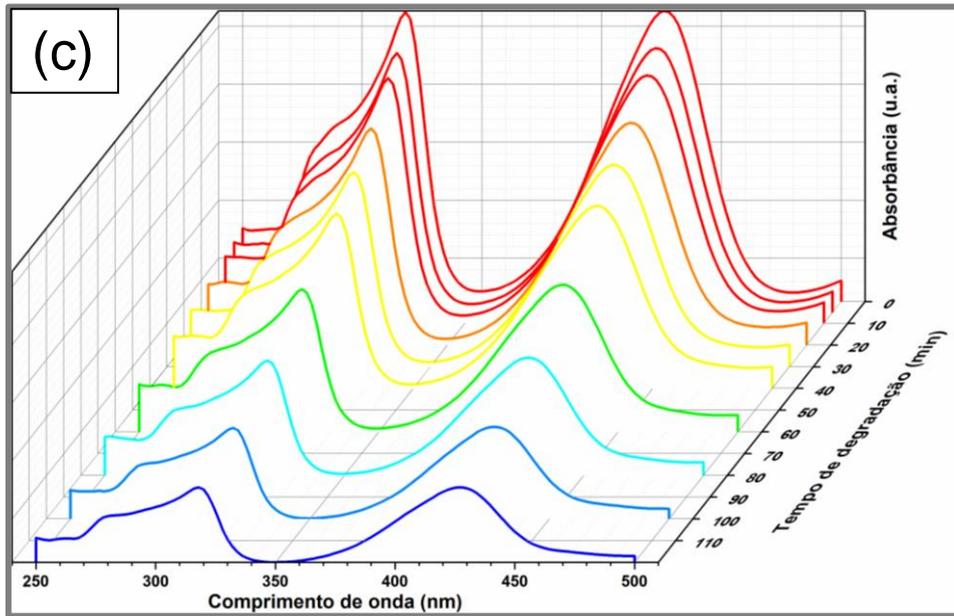
As Figuras 4.28 e 4.29 mostram, respectivamente, os espectros de absorção do corante verde brilhante no decorrer do processo de limpeza da solução, com as densidades de corrente de  $5$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figura 4.28 – Espectro de absorção UV-Vis do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.



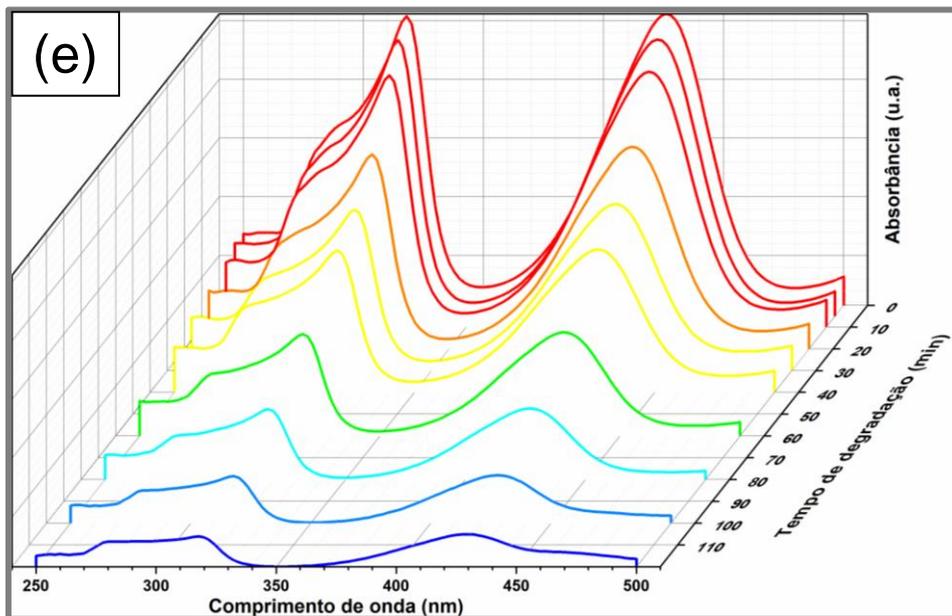
(continua)

Figura 4.28 – Continuação.



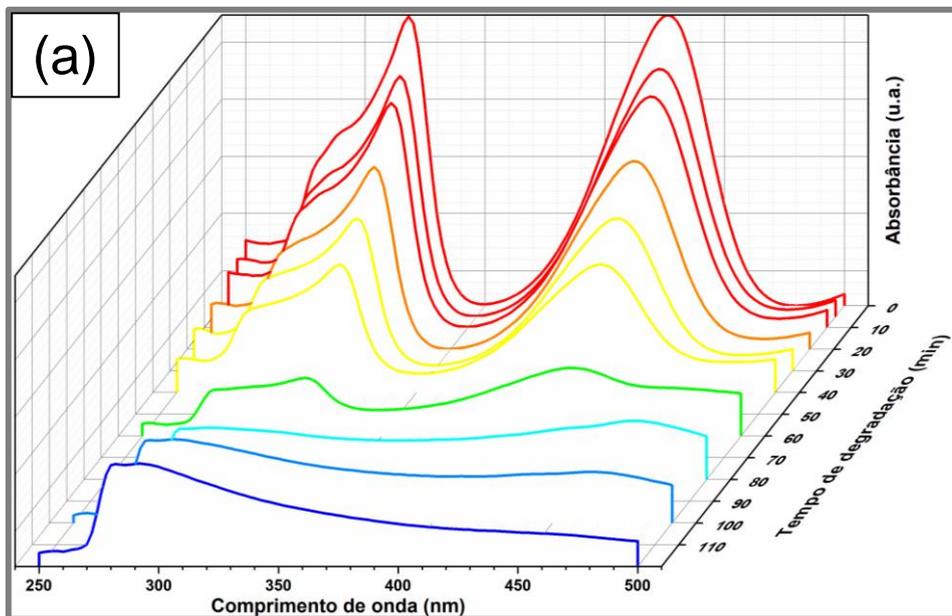
(continua)

Figura 4.28 – Conclusão.



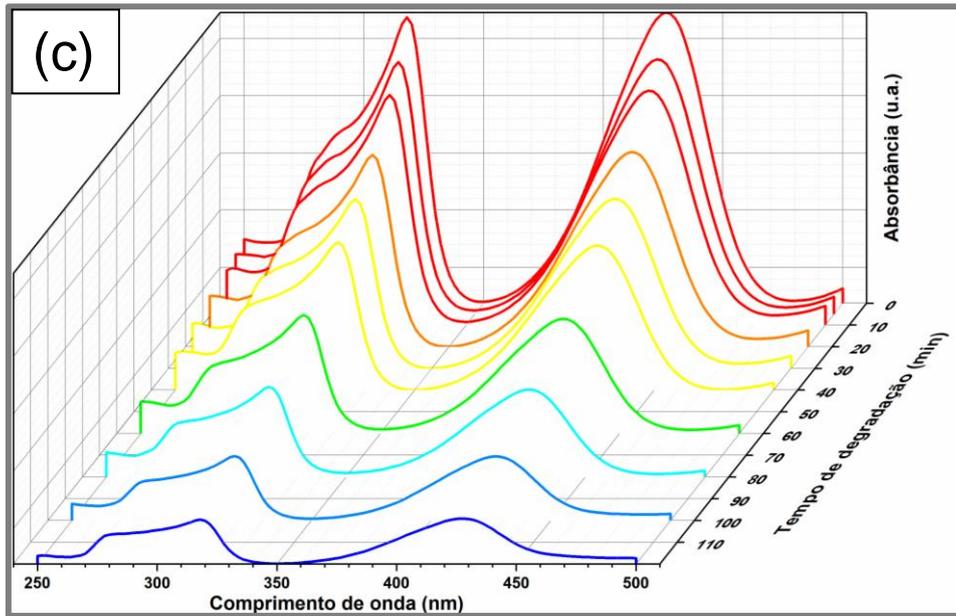
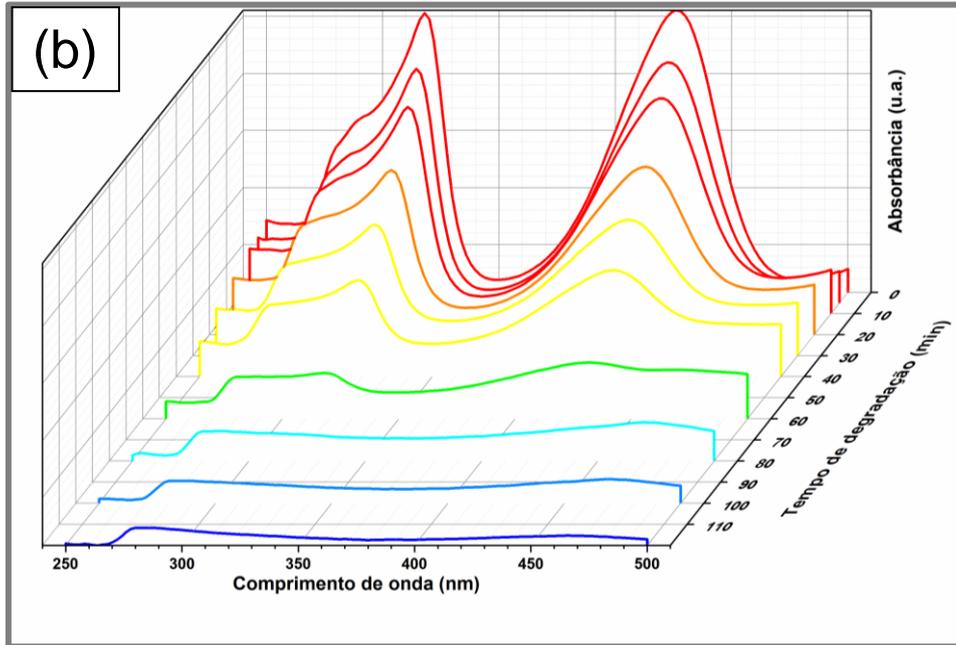
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.29 – Espectro de absorção UV-Vis do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.



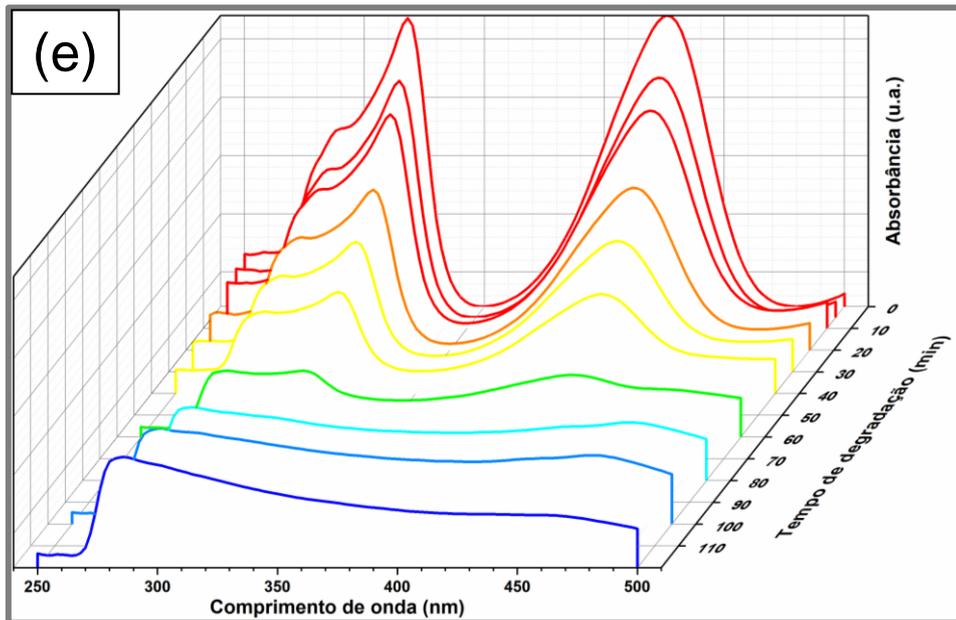
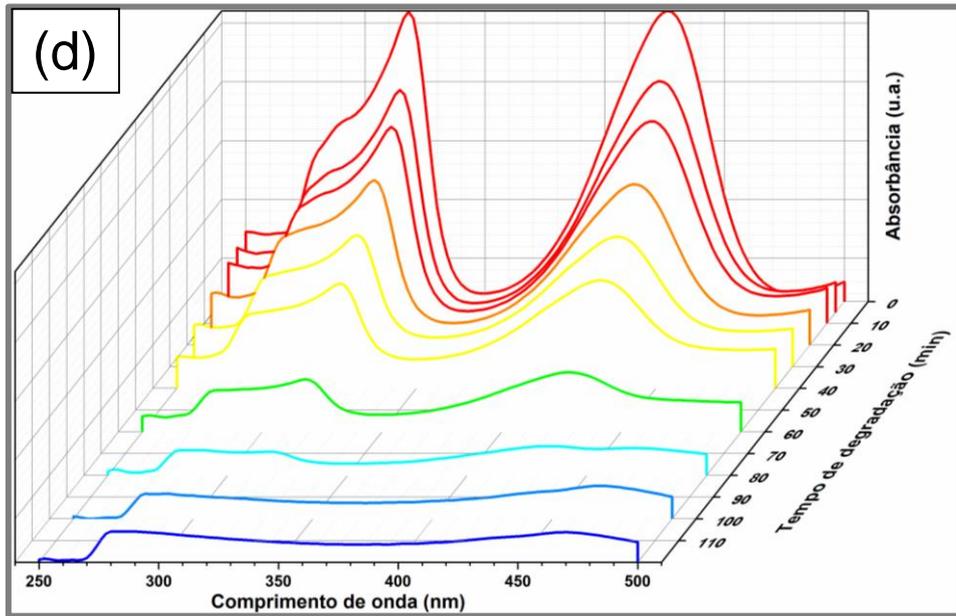
(continua)

Figura 4.29 – Continuação.



(continua)

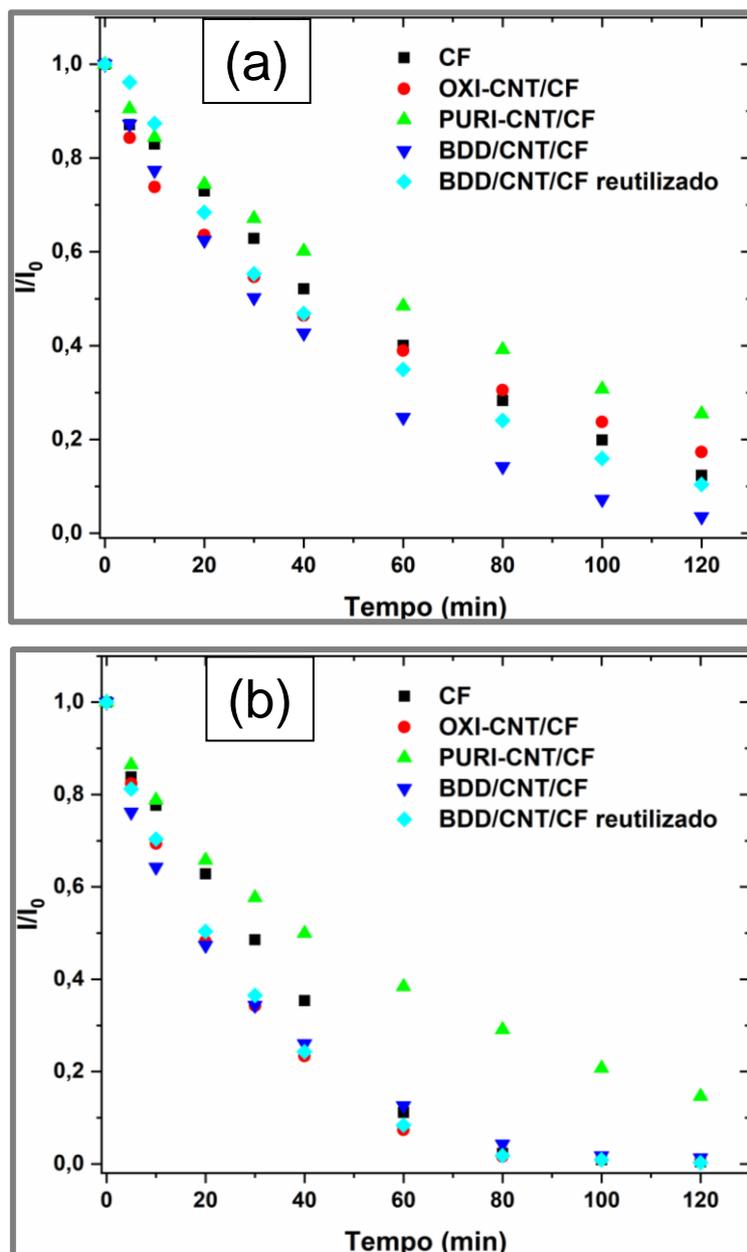
Figura 4.29 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.30 exibe as curvas de remoção de cor do corante de acordo com o decorrer do tempo.

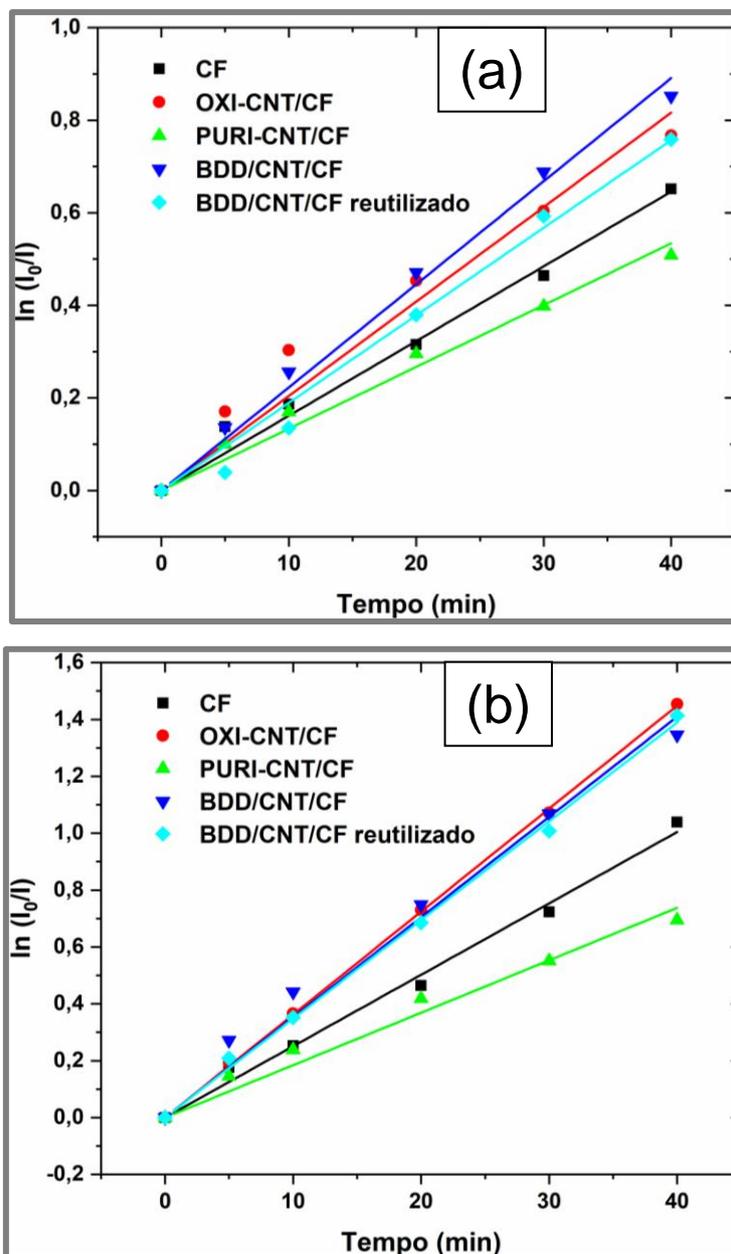
Figura 4.30 – Curva de remoção da coloração do verde brilhante na densidade de corrente de: (a)  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e (b)  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.31 exibe as curvas logarítmicas da remoção de cor do corante. Faz-se oportuno mencionar que nesta figura a curva logarítmica foi truncada no tempo de 40 min, período no qual ocorreu um processo de saturação em relação à redução porcentual de remoção de cor do corante, como ilustrado na Figura 4.30, principalmente na densidade de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , Figura 4.30.b. Esta curva logarítmica foi utilizada para a determinação da  $k_{ap}$ .

Figura 4.31 – Curvas logarítmicas da remoção da coloração do verde brilhante para a determinação de  $k_{ap}$  na densidade de corrente de: (a)  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e (b)  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Fonte: Produção do autor.

A Tabela 4.4 mostra o percentual de remoção de cor do corante e os valores de  $k_{ap}$  (obtidos da regressão linear, figura 4.31) para todos os eletrodos aplicados no EAOP. Conforme os resultados apresentados nesta tabela, ocorreu uma remoção de 100% de cor do corante nos experimentos realizados a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , com exceção do teste que utilizou o eletrodo PURI-CNT/CF. Por outro lado, os experimentos realizados a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  apresentaram porcentagens variadas, com

exceção do eletrodo BDD/CNT/CF que exibiu o melhor desempenho. Estes resultados deixam evidente que o eletrodo BDD/CNT/CF apresentou a melhor eficiência no processo de degradação do corante independente da densidade de corrente aplicada.

Tabela 4.4 - Remoção da coloração do verde brilhante via EAOP.

Eletrodo	Degradação do corante J=5 mA cm <sup>-2</sup>			Degradação do corante J=10 mA cm <sup>-2</sup>		
	Remoção de cor (%)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup>	E <sub>c</sub> (Wh L <sup>-1</sup> )	Remoção de cor (%)	k <sub>ap</sub> (min <sup>-1</sup> ) R <sup>2</sup>	E <sub>c</sub> (Wh L <sup>-1</sup> )
CF	87,7	0,0161	0,30	100	0,0251	0,46
		0,965			0,988	
OXI-CNT/CF	82,6	0,0204	0,22	100	0,0362	0,30
		0,914			0,999	
PURI-CNT/CF	74,5	0,0133	0,34	85,4	0,0168	0,50
		0,975			0,950	
BDD/CNT/CF	99,6	0,0223	0,20	100	0,0327	0,26
		0,988			0,970	
BDD/CNT/CF reutilizado	89,6	0,0189	0,24	100	0,0347	0,29
		0,982			0,997	

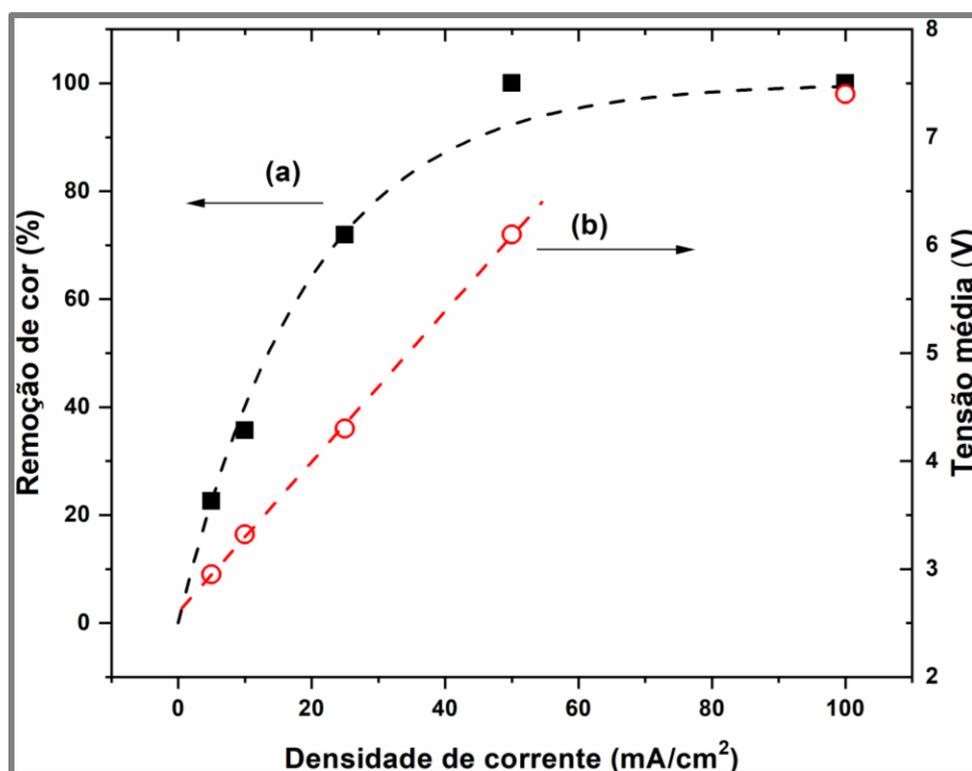
Fonte: Produção do autor.

Analisando a Tabela 4.4, pode ser observado que os valores da k<sub>ap</sub> são relativamente próximos. Contudo, pode ser afirmado que a k<sub>ap</sub> do eletrodo PURI-CNT/CF possui o menor valor, enquanto o eletrodo BDD-CNT/CF possui aproximadamente o dobro deste valor e, além disso, apresentou a maior k<sub>ap</sub> entre todos os eletrodos. Além do mais, pode ser verificado que ocorreu um aumento nos valores da k<sub>ap</sub> ao dobrar a densidade de corrente nos experimentos. Entretanto, este aumento não resultou em valores que fossem equivalentes ao

dobro do valor da  $k_{ap}$  obtida experimentalmente com uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , com exceção do eletrodo de CF que obteve uma  $k_{ap}$  acima do dobro. Para contextualizar os resultados da  $k_{ap}$  apresentados, foi analisado o trabalho produzido por Pereira et al. (2020). Neste trabalho, Pereira realizou a degradação do corante verde brilhante utilizando eletrodos de BDD depositados em feltros de fibra de carbono. Em seu trabalho, Pereira utilizou diversas densidades de corrente ( $10, 25, 50$  e  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em um reator eletroquímico consistente com a técnica EAOP, e obtiveram valores de  $k_{ap}$  muito próximos ( $k_{ap} \approx 0,022 \text{ min}^{-1}$ ) independente da densidade de corrente aplicada. Neste caso, o comportamento observado foi típico de processos limitados pela transferência de massa, o que seria uma desvantagem do ponto de vista energético, uma vez que é consumida uma maior energia no processo de degradação sem ganhos significativos da  $k_{ap}$  (LANZARINI-LOPES et al., 2017).

No caso do presente trabalho, foi avaliado que a aplicação de maiores densidades de corrente no processo de degradação do corante via EAOP seria contra produtivo, uma vez que ocorreria rapidamente a remoção completa da cor em solução, e, portanto, o tempo para retirada das alíquotas de degradação para uma determinação precisa da  $k_{ap}$  seria muito curto. Contudo, para a avaliar o comportamento do eletrodo em maiores densidades de corrente, foram realizados experimentos com eletrodos de BDD/CNT/CF reutilizados. Estes experimentos foram realizados em diferentes densidades de corrente ( $25, 50$  e  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e, em cada experimento, foi retirada uma alíquota após decorrido 10 minutos. A Figura 4.32 mostra os resultados obtidos nestes experimentos. Conforme esta figura, o eletrodo BDD/CNT/CF opera em uma cinética de degradação limitada pela corrente elétrica e não pela transferência de massa, pelo menos até uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figura 4.32 – Curva da: (a) relação da dependência entre a remoção da coloração do verde brilhante e a densidade de corrente e (b) relação de dependência entre a tensão e a densidade de corrente.



Fonte: Produção do autor.

Conforme discutido por Lanzarini-Lopes et al. (2017), a determinação da  $k_{ap}$  é apenas uma parcela do entendimento sobre a degradação eletroquímica de poluentes orgânicos persistentes. Neste caso, a avaliação dos processos de degradação deve levar em consideração a eficiência de corrente de mineralização (ECM), ou seja, o consumo de energia elétrica. Em geral, quanto menor a ECM maior o gasto energético. Como resultado, um processo eficiente de oxidação deve estar associado a elevados valores de  $k_{ap}$  e ECM. Entretanto, um dos motivos que podem resultar na diminuição da ECM são as reações parasitárias, indesejáveis, que consomem os radicais  $\bullet\text{OH}$  gerados nos EAOP. Este fenômeno implica que elevados valores de  $k_{ap}$  não indicam necessariamente elevados valores de ECM. Portanto, o cálculo da ECM ou o  $E_c$  são dados indispensáveis para a avaliação do consumo de energia nos EAOP. Contudo, no presente trabalho não foi possível realizar o cálculo da ECM através da análise de TOC, visto que ocorre o desprendimento de material carbonoso

dos eletrodos no decorrer da degradação. Por isso, foi realizada a avaliação da  $E_c$  através dos resultados de UV-Vis e Equação 3.1. Estes resultados foram incluídos na Tabela 4.4. Analisando esta tabela, pode ser observado que os valores da  $E_c$  são muito baixos e, além disso, os valores obtidos para os eletrodos BDD/CNT/CF são os menores. Neste caso, os valores de  $R_{tc}$ , Tabela 4.4, podem justificar os baixos valores de  $E_c$ . Comparado com outros trabalhos da literatura, o eletrodo BDD/CNT/CF exibiu uma baixa  $R_{tc}$  ( $1,05 \Omega \text{ cm}^2$ ), enquanto Mei et al. (2019) reportaram uma  $R_{tc}=22,3 \Omega \text{ cm}^2$  para o eletrodo 3D microcristalino BDD/espuma de Ni, enquanto dos Santos et al. (2022) reportaram uma  $R_{tc}=46,5 \Omega \text{ cm}^2$  para o eletrodo nanocristalino de BDD/Ti. Portanto, pode ser suposto que a elevada área eletroquímica do eletrodo BDD/CNT/CF associada à elevada quantidade de carbono  $sp^2$  presente nos contornos de grão do BDD, contribuiu para o baixo valor de  $R_{tc}$  dada as propriedades eletroquímicas únicas deste eletrodo.

A Figura 4.32.b mostra os valores de tensão média dos experimentos realizados com o eletrodo de BDD/CNT/CF em densidades de corrente mais elevadas. Analisando esta figura, pode ser observado que a tensão média aumenta linearmente com a densidade de corrente até  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, sabendo que a  $k_{ap}$  aumenta linearmente com a densidade de corrente, pode ser presumido que a  $E_c$  vai seguir o mesmo comportamento e, assim, em uma densidade de corrente de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  seria necessário cerca de  $0,37 \text{ Wh L}^{-1}$  para diminuir a concentração do corante em uma ordem de magnitude.

A Tabela 4.5 mostra alguns dados da literatura a respeito da degradação de compostos orgânicos utilizando eletrodos de BDD. Migliorini et al (2016) discutiram em seu trabalho a influência do nível de dopagem e a qualidade do BDD nos valores da  $k_{ap}$ , contudo, pode ser observado que estes valores foram muito menores do que o valor obtido neste trabalho. Por outro lado, dos Santos (2022) obtiveram um valor de  $k_{ap}$ , para o eletrodo nanocristalino de BDD, muito próximo do valor obtido neste trabalho. Neste caso, segundo dos Santos, a quantidade de carbono  $sp^2$  associado a elevados níveis de dopagem em eletrodos nanocristalinos contribuiriam para o aumento da rugosidade superficial do eletrodo, capacitância específica e transferência de carga. Portanto, este

aumento poderia favorecer o desempenho do eletrodo em aplicações eletroquímicas. Estas observações corroboram com os resultados discutidos neste trabalho. Por outro lado, segundo a Tabela 4.5, Mei et al. (2019) obtiveram o melhor valor de  $k_{ap}$ . Entretanto, deve ser ressaltado neste caso que este resultado foi obtido com um elevado consumo energético e, a partir dos dados de Mei, pode ser estimado que a tensão média em seus experimentos foi pelo menos quatro vezes maior do que a tensão média utilizada no experimento com o eletrodo BDD/CNT/CF na mesma densidade de corrente ( $50 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Figura 37.b. Neste caso, o valor de  $E_c$  estimado para os experimentos de Mei seria em torno de  $0,4 \text{ Wh L}^{-1}$  para diminuir em uma ordem de magnitude a concentração do corante azul reativo 19. Isto significa, que apesar do elevado valor da  $k_{ap}$ , o valor de  $E_c$  está muito próximo dos resultados obtidos neste trabalho. Estes dados explicam a importância de correlacionar a  $k_{ap}$  com o consumo energético em um estudo de degradação.

Tabela 4.5 - Trabalhos da literatura com eletrodos de BDD.

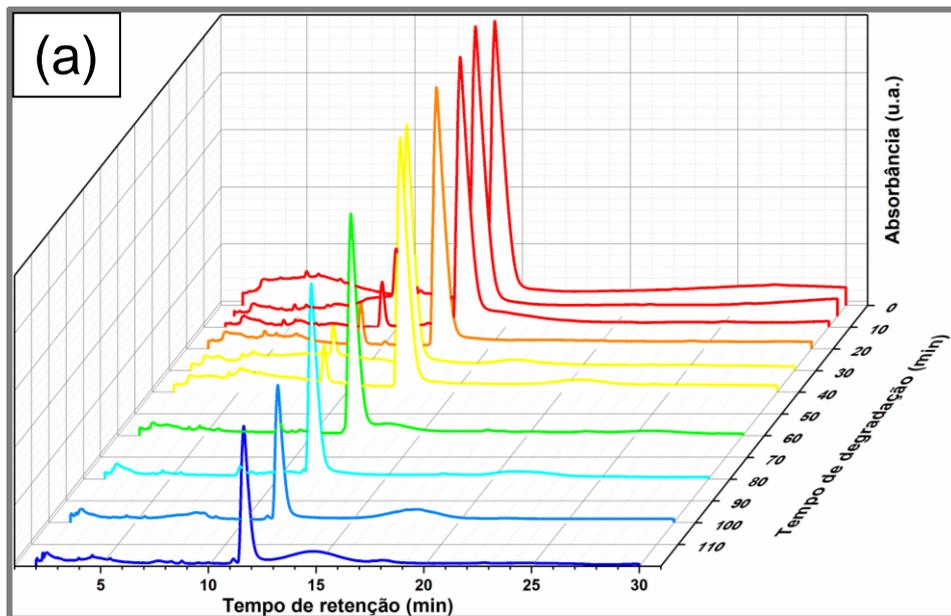
Referência	Composto orgânico degradado	Condições experimentais	$k_{ap}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
(MIGLIORINI et al., 2016)	Corante verde brilhante	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 100 ppm corante</li> <li>✓ <math>J=100 \text{ mA cm}^{-2}</math></li> <li>✓ Eletrodo microcristalino de BDD/Ti</li> </ul>	0,016
(DOS SANTOS et al., 2022)	Ciprofloxacina (CIP)	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 15 ppm CIP</li> <li>✓ <math>J=10 \text{ mA cm}^{-2}</math></li> <li>✓ Eletrodo 3D microcristalino de BDD/Ti</li> </ul>	0,0183
		<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 15 ppm CIP</li> <li>✓ <math>J=10 \text{ mA cm}^{-2}</math></li> <li>✓ Eletrodo nanocristalino de BDD/Ti</li> </ul>	0,0417
(MEI et al., 2019)	Corante reativo azul 19	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 100 ppm corante</li> <li>✓ <math>J=50 \text{ mA cm}^{-2}</math></li> <li>(Energia consumida: <math>120 \text{ Wh (gTOC)}^{-1}</math> para 65% de remoção de TOC)</li> <li>✓ Eletrodo microcristalino de BDD/espuma de Ni</li> </ul>	1,487

Fonte: Produção do autor.

As Figuras 4.33 e 4.34 mostram, respectivamente, os resultados de cromatografia líquida do corante verde brilhante com o decorrer do tempo de degradação nos experimentos realizados com as densidades de corrente de 5 e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Conforme as imagens apresentadas, o corante verde brilhante apresenta um pico de retenção em torno de 12 min que decresce com o decorrer do tempo de degradação do corante. Outros picos menos intensos aparecem no decorrer da degradação e estão relacionados com a formação de compostos intermediários de degradação ou com a remoção do carbono amorfo dos eletrodos. Por exemplo, nas Figuras 4.34.b e 4.34.c a análise de cromatografia líquida dos experimentos realizados com os eletrodos de CNT mostram um pico largo entre 20 e 25 min, enquanto a análise do experimento realizado com o eletrodo BDD/CNT/CF exibe um pico largo entre 10 e 15 min. Por outro lado, a CF exibe picos menos intensos nos mesmos tempos de retenção, e isso pode

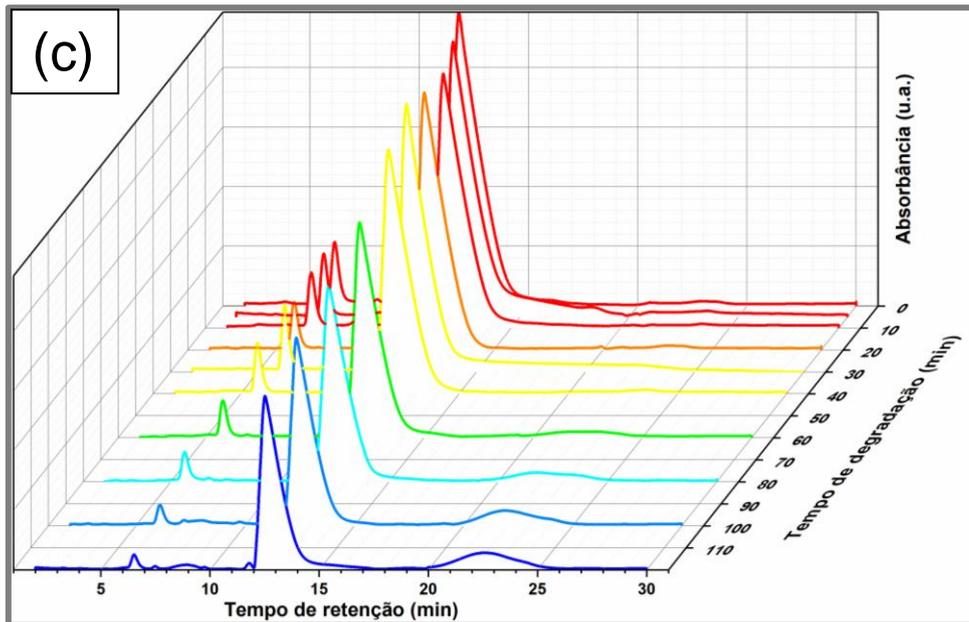
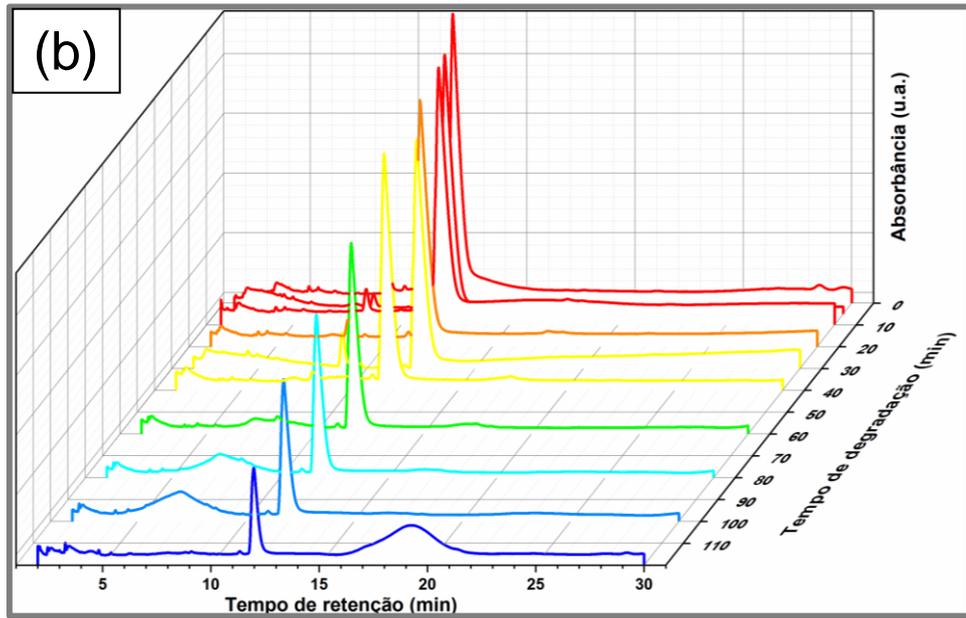
ser atribuído à maior estabilidade da CF sobre as mesmas condições experimentais. Além disso, vale ressaltar que nos experimentos realizados com o eletrodo BDD/CNT/CF reutilizado, ocorreu uma redução considerável da quantidade de picos de retenção em relação ao eletrodo BDD/CNT/CF. Esta redução sugere que exista uma menor quantidade de carbono amorfo dissolvido em solução e corrobora com a hipótese que o eletrodo BDD/CNT/CF passa a exibir uma estrutura mais limpa após a sua primeira aplicação. Vale ressaltar que esta remoção de carbono amorfo ocorre logo nos primeiros minutos da primeira degradação.

Figura 4.33 – Cromatografia do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.



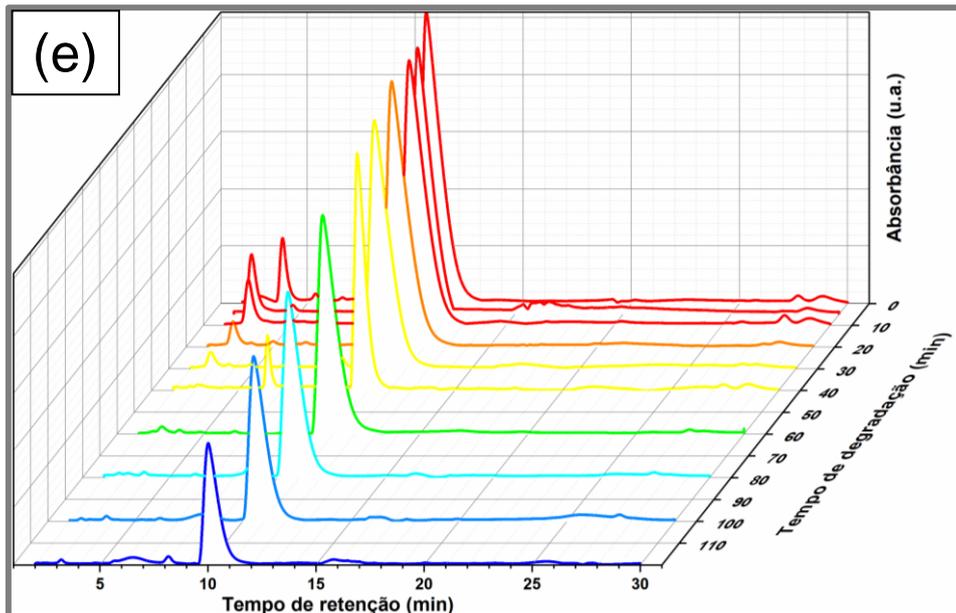
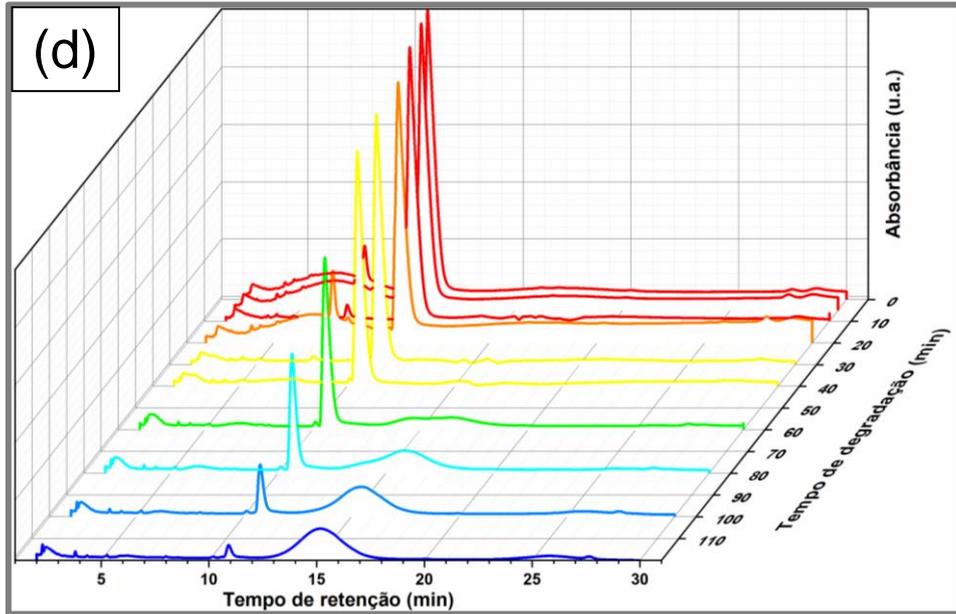
(continua)

Figura 4.33 – Continuação.



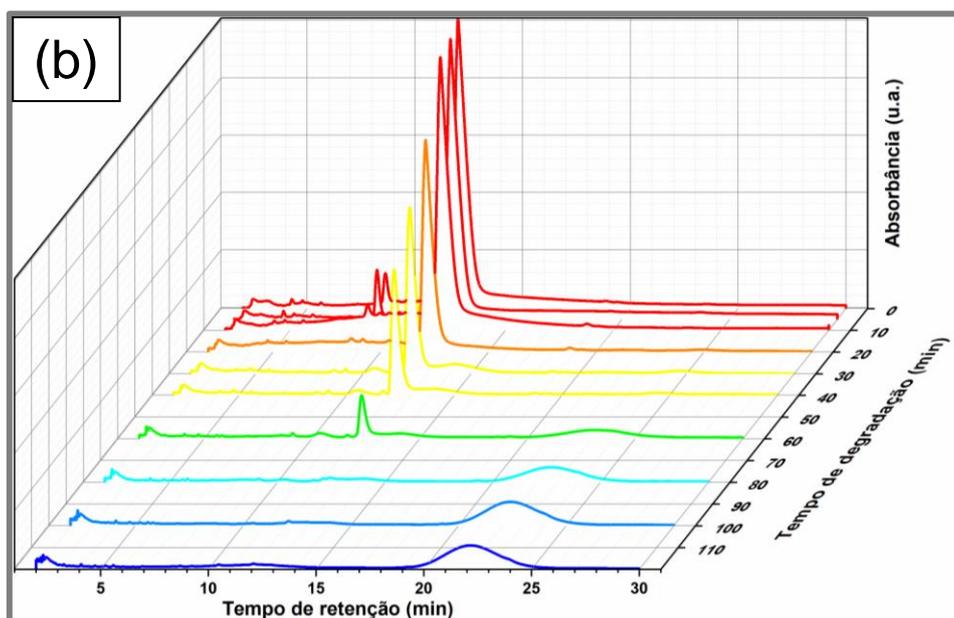
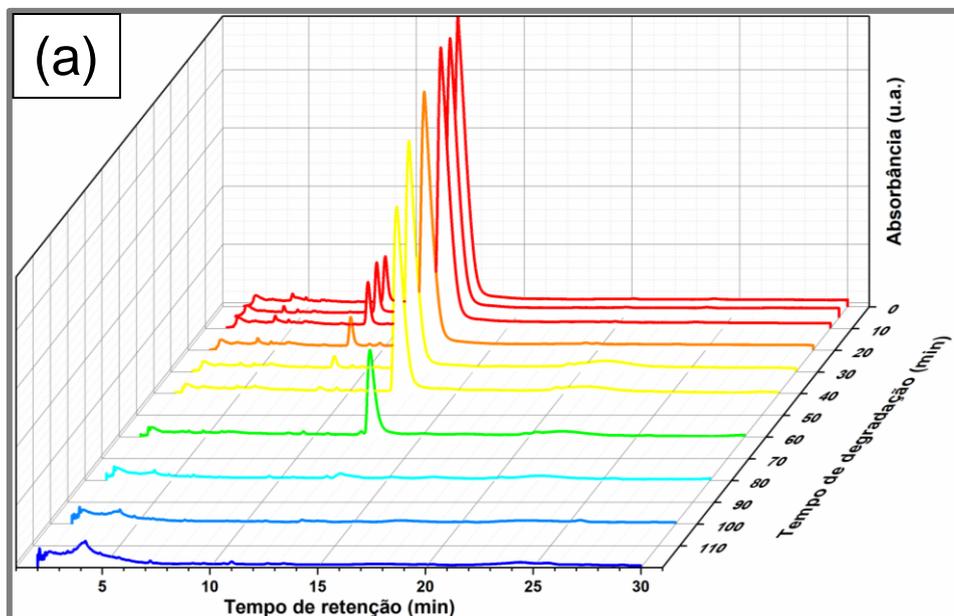
(continua)

Figura 4.33 – Conclusão.



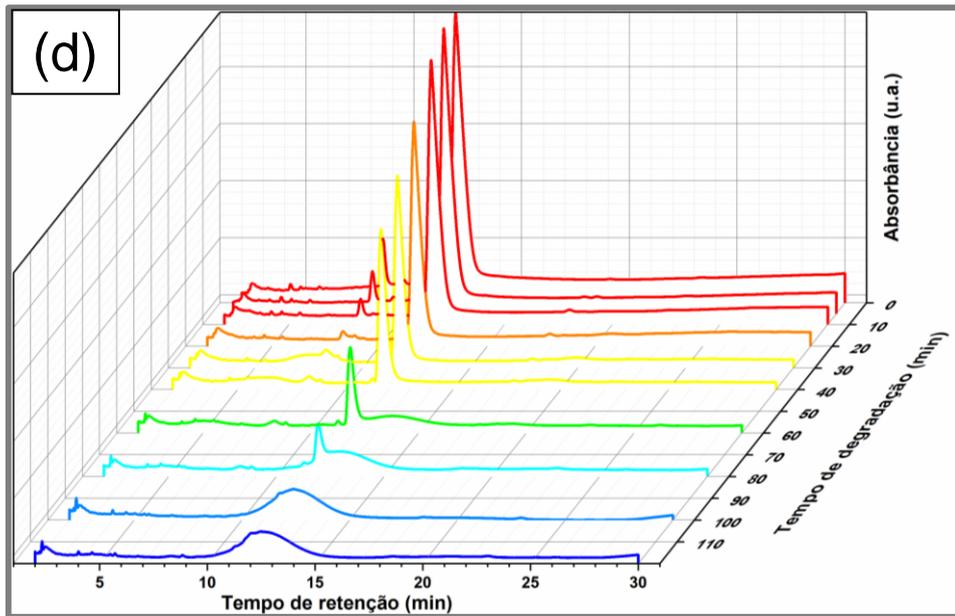
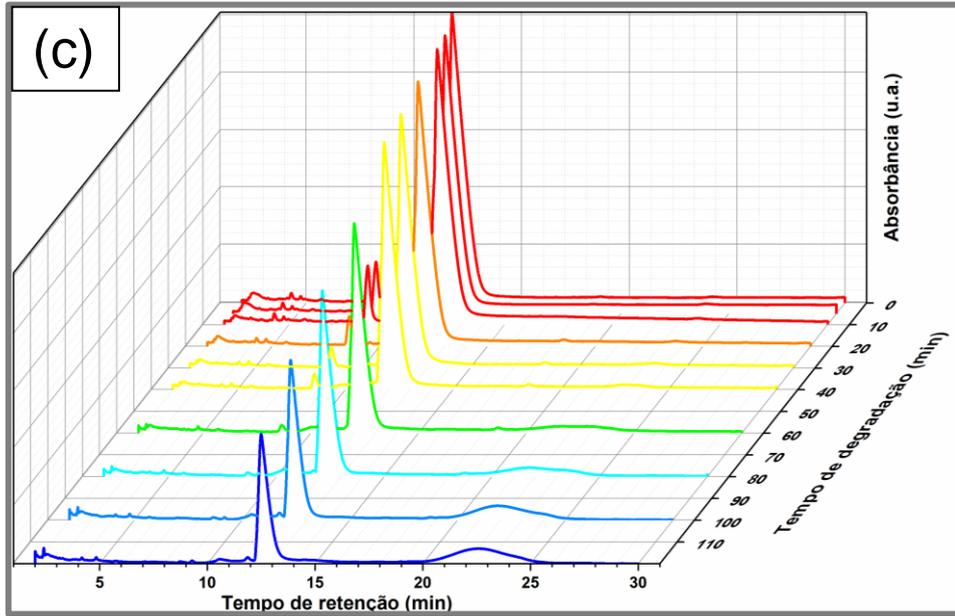
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.34 – Cromatografia do corante verde brilhante em função do tempo de degradação via EAOP ( $J=10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) com o eletrodo: (a) CF; (b) OXI-CNT/CF; (c) PURI-CNT/CF; (d) BDD/CNT/CF e (e) BDD/CNT/CF reutilizado.



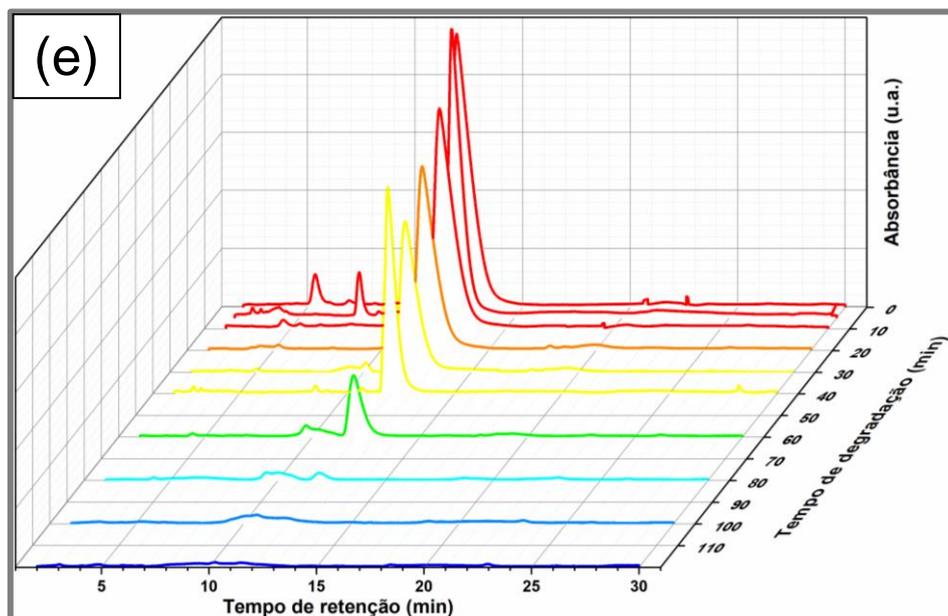
(continua)

Figura 4.34 – Continuação.



(continua)

Figura 4.34 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

#### 4.5 Teste de vida útil do compósito BDD/CNT/CF

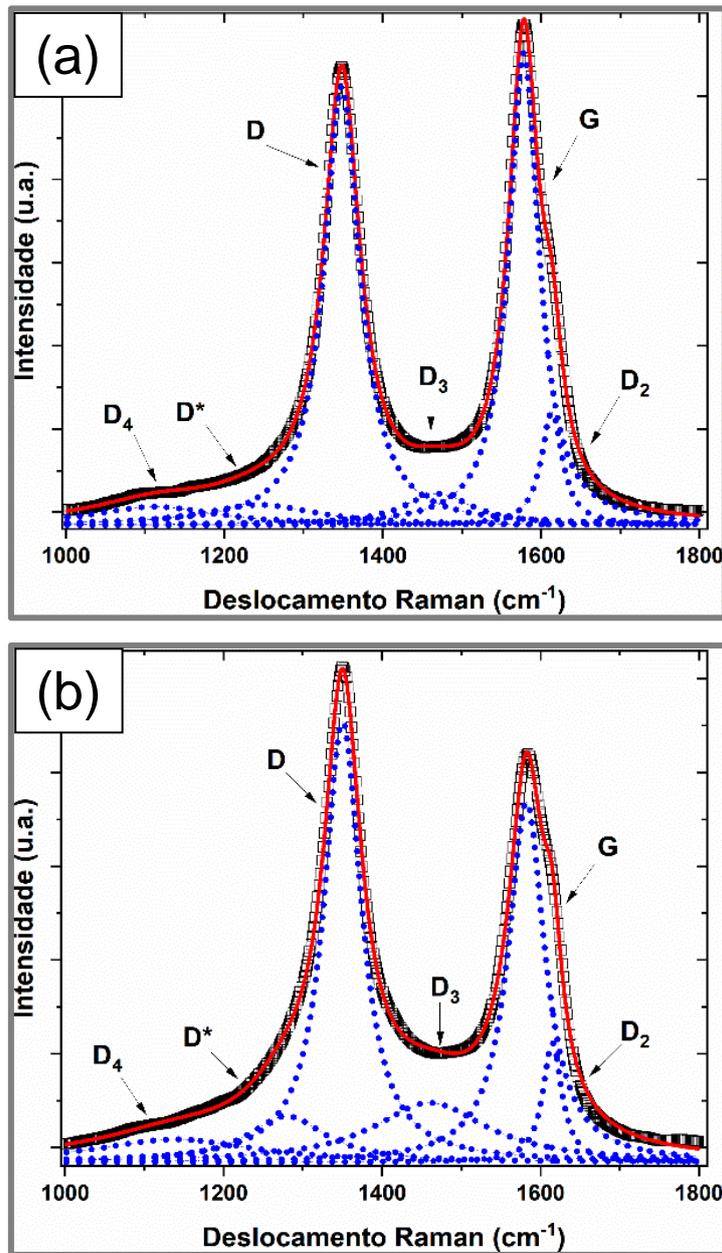
Embora os eletrodos de BDD apresentados neste trabalho não possuam excelente qualidade cristalina quando comparado aos eletrodos microcristalinos, eles demonstraram uma excelente eficiência no processo de degradação do corante quanto à taxa de degradação e o consumo de energia. Além disso, segundo as análises realizadas por FEG-SEM e espectroscopia Raman, os eletrodos BDD/CNT/CF não apresentaram processos de corrosão na estrutura BDD/CNT no decorrer da degradação do corante via EAOP. Contudo, apesar de não ter sido possível observar uma deterioração da estrutura BDD/CNT foi realizado um teste de tempo de vida útil para avaliar o comportamento do eletrodo BDD/CNT/CF.

Primeiramente, deve ser explicado o processo de formação das interfaces do compósito BDD/CNT/CF. Neste caso, a primeira interface é formada pela estrutura CNT/CF. Na metodologia adotada, neste trabalho, a CF foi escolhida como substrato devido ao seu comportamento no processo de crescimento e adesão dos CNTs. Em muitos substratos os CNTs crescem apenas sobrepostos, sem nenhuma aderência. Mas, no caso da CF, as nanopartículas de Fe do

catalisador flutuante aderem à superfície da CF através de uma camada de carbono amorfo e catalisa o crescimento dos CNTs. Este processo de crescimento dos CNTs favorece a formação de uma interface com elevada resistência mecânica e condutividade elétrica (RIBEIRO CARDOSO et al., 2021). A segunda interface é formada pela estrutura BDD/CNT. Neste caso, o revestimento individual dos CNTs com o BDD depende da eficiência do processo de semeadura com o pó de diamante e, foi demonstrado, neste trabalho, que os processos de funcionalização e semeadura na superfície dos CNTs cumpriram com o objetivo de proteger os aglomerados de CNTs no processo de crescimento do diamante no reator CVD de filamento quente. Contudo, no substrato do compósito, ou seja, na CF, o processo de semeadura com o pó de diamante foi menos eficiente e, além disso, a concentração de hidrogênio atômico é reduzida, uma vez que necessita se difundir entre os aglomerados de CNTs. Deste modo, o crescimento do BDD é limitado à superfície dos aglomerados de CNTs e não reveste a CF e nem a protege de processos de corrosão durante a eletrólise do corante via EAOP.

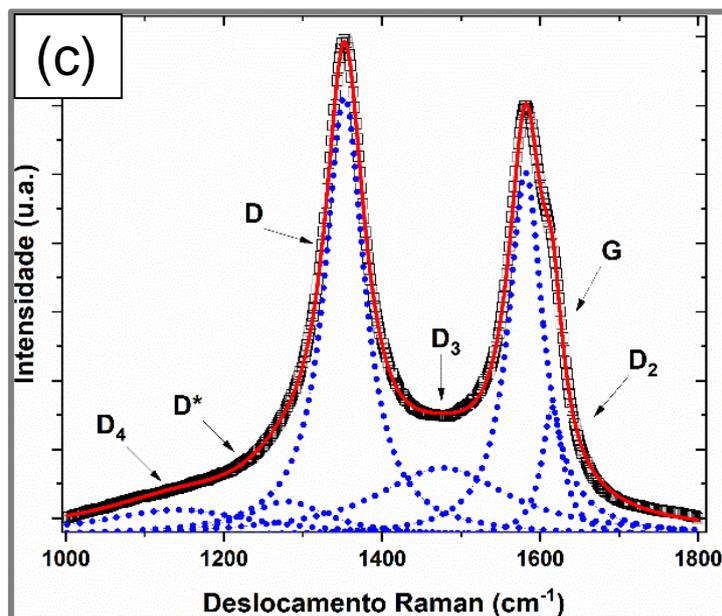
O teste de vida útil foi realizado com uma densidade de corrente de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  (tensão média de 5,1 V) sem incidentes até o período de 8 a 9 h, no qual foi observado um aumento da tensão média para 6,3 V. A observação no microscópio óptico durante a aquisição dos espectros Raman revelou a presença de algumas rachaduras sobre a superfície do eletrodo após 5 horas de experimento. O teste prosseguiu até um período de 10 horas, no qual pode ser observado um aumento significativo de regiões delaminadas. Deste modo, pode ser suposto que o aumento da tensão média nos momentos finais do experimento esteja relacionado com a modificação da superfície do eletrodo. A Figura 4.35 mostra os espectros Raman da amostra ao longo do teste de vida útil. Os dados Raman extraídos da análise desta figura são exibidos na Tabela 4.6. Conforme os dados apresentados na Tabela 4.6, pode ser observado um aumento da relação  $I_D/I_G$  e  $I_{D3}/I_G$  no decorrer do tempo do teste de vida útil do eletrodo. Estes resultados podem ser um reflexo de um possível aumento de carbono amorfo na superfície da estrutura BDD/CNT.

Figura 4.35 - Espectro Raman do eletrodo BDD/CNT/CF: (a) antes do teste; (b) após 5 h de teste e (c) após 10 h de teste.



(Continua)

Figura 4.35 – Conclusão.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.6 - Resultados da análise de Espectroscopia Raman dos eletrodos utilizados no teste de vida útil.

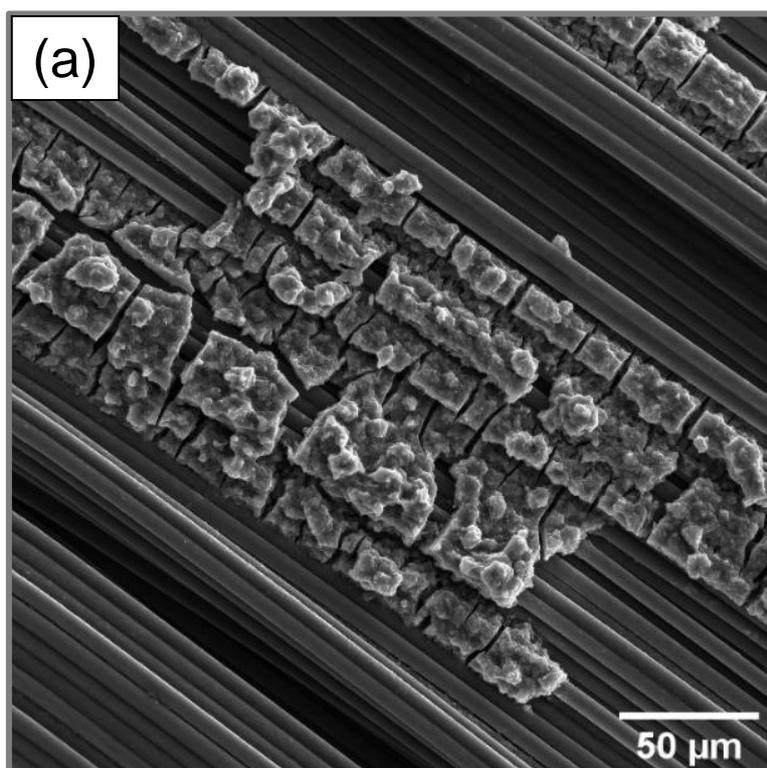
<b>Eletrodo</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>	<b>I<sub>D3</sub>/I<sub>G</sub></b>
BDD/CNT/CF, antes do teste	1,08	0,14
BDD/CNT/CF, após 5 h de teste	1,24	0,42
BDD/CNT/CF, após 10 h de teste	1,36	0,57
BDD/CNT/CF, após tratamento com hidrogênio atômico	1,79	0,26

Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.36 mostra as micrografias do eletrodo BDD/CNT/CF após 10 h de aplicação. Na Figura 4.36.a podem ser observadas as regiões de delaminação sobre a superfície da CF e as trincas sobre a estrutura BDD/CNT ainda não delaminada. Em maiores magnificações, Figura 4.36.b, pode ser observado uma intensa corrosão da CF. As regiões não delaminadas, Figuras 4.36.c e 4.36.d,

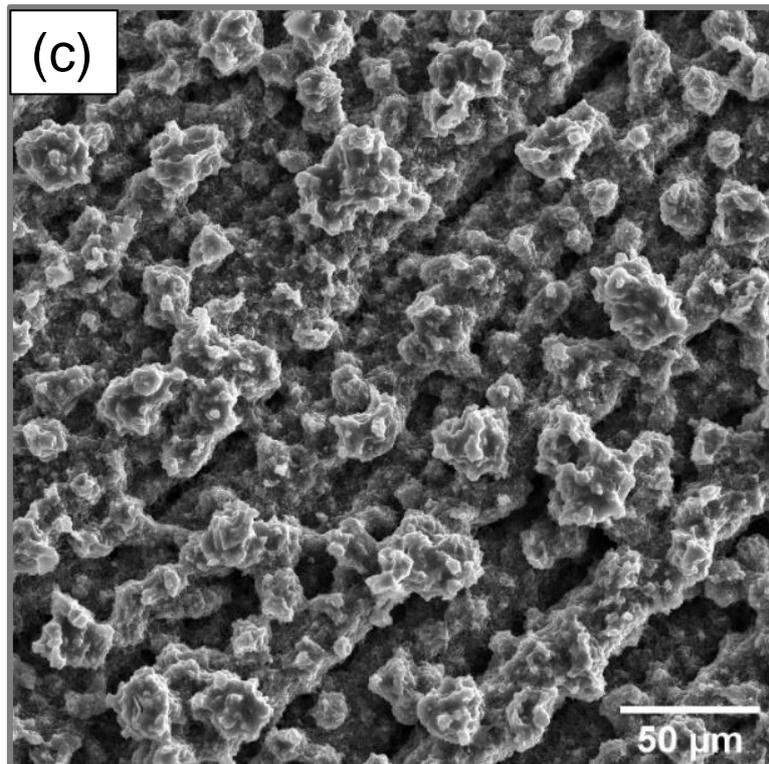
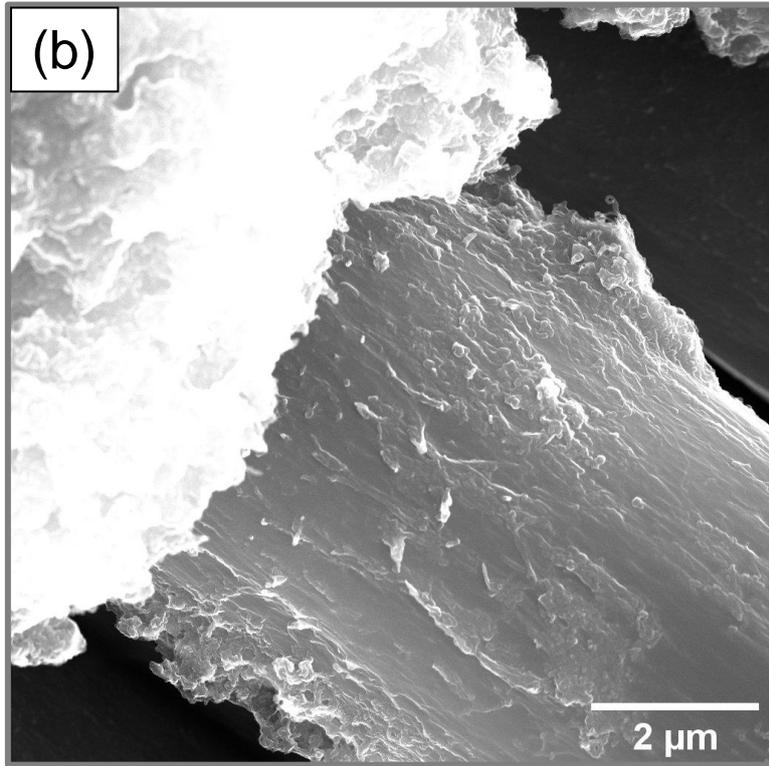
mostram o provável motivo da delaminação: as estruturas BDD/CNT se tornam um único bloco, por meio da incrustação do carbono amorfo oriundo do processo de corrosão da CF. Estes dados corroboram com os resultados obtidos na espectroscopia Raman.

Figura 4.36 - Micrografias FEG-SEM da superfície do eletrodo BDD/CNT/CF, decorrido 10 horas do teste de vida útil do eletrodo: (a) área delaminada (1 kx); (b) aumento da magnificação (30 kx) sobre a superfície da CF na área delaminada; (c) área não delaminada (1 kx) e (d) aumento da magnificação sobre a área não delaminada (50 kx).



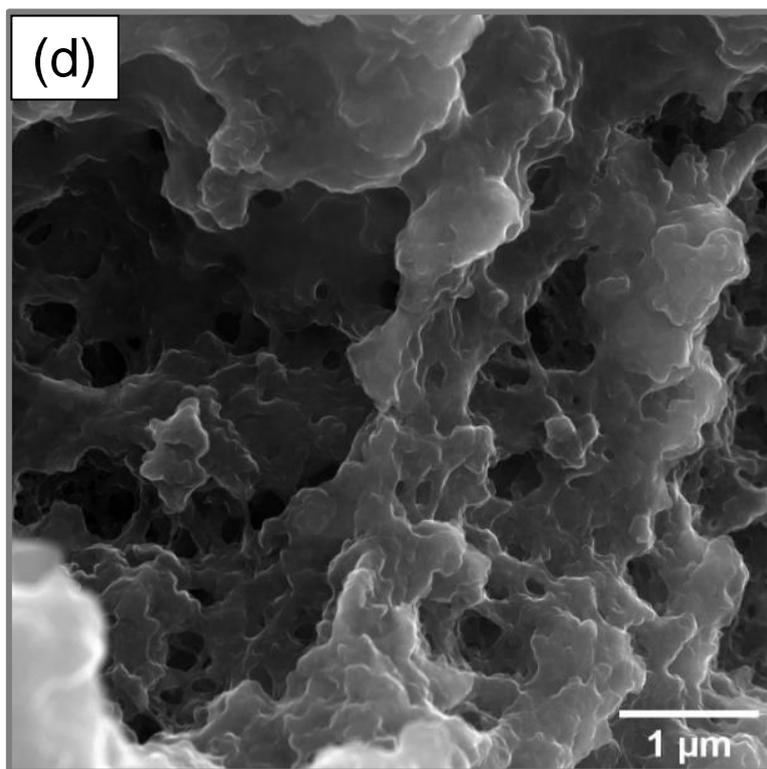
(continua)

Figura 4.36 – Continuação.



(continua)

Figura 4.36 – Conclusão.

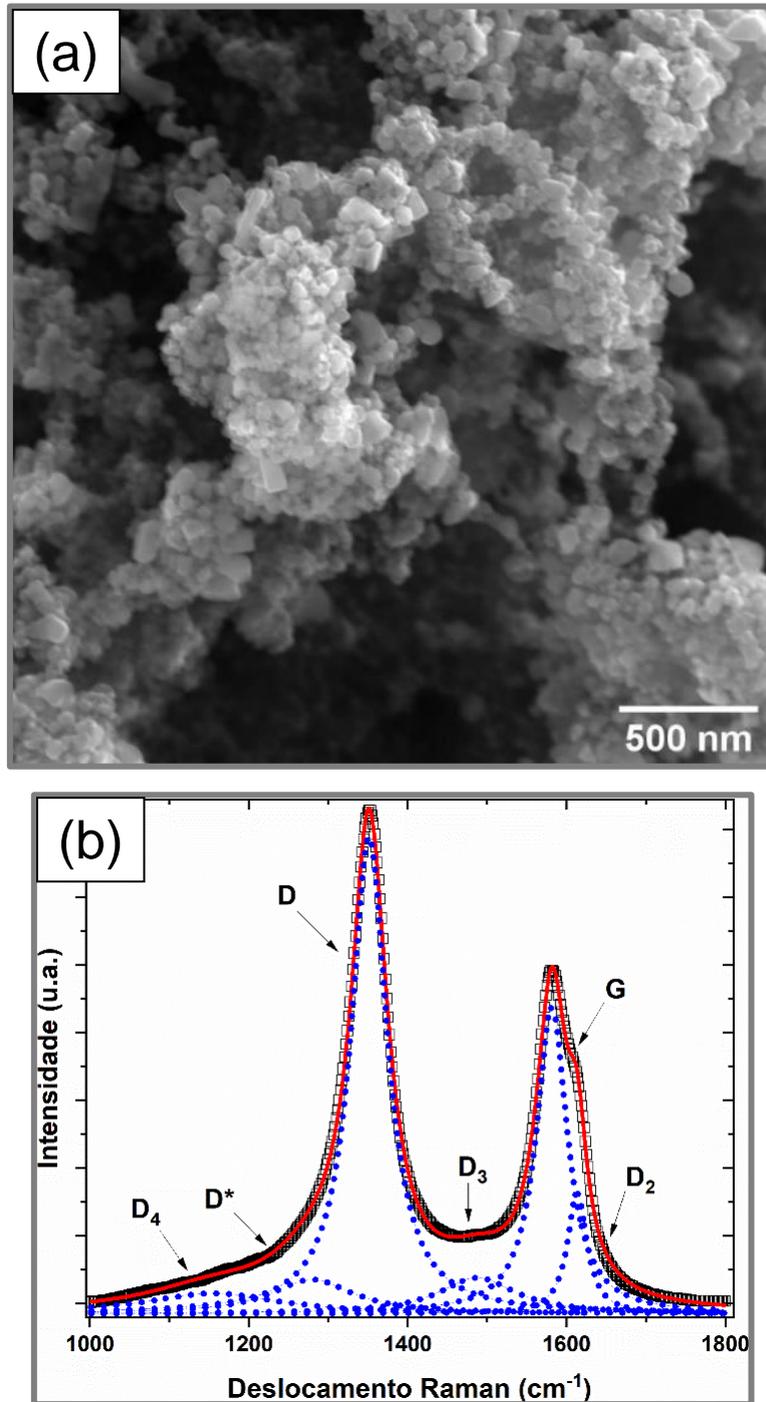


Fonte: Produção do autor.

Para avaliar a estrutura BDD/CNT incrustada pelo carbono amorfo, foi realizado um teste de limpeza com hidrogênio atômico no reator CVD de filamento quente. Este teste foi realizado sobre as mesmas condições de crescimento do diamante, ao longo de 10 minutos, mas com uma atmosfera gasosa composta somente por hidrogênio. Nestas condições, o hidrogênio atômico removeu o carbono amorfo incrustado. Conforme apresentado na Figura 4.37.a, a morfologia da estrutura BDD/CNT foi preservada. A Figura 4.37.b mostra o espectro Raman dessa amostra, os resultados extraídos deste espectro foram incluídos na Tabela 4.6. Analisando esta tabela, pode ser observado que após o processo de remoção do carbono amorfo, o eletrodo BDD/CNT/CF passou a exibir uma relação  $I_D/I_G = 1,79$ . Neste caso, a elevada relação  $I_D/I_G$  pode ser atribuído ao aumento de defeitos nos CNTs, encapsulados no interior das estruturas de BDD, após o processo de reaquecimento no reator CVD de filamento quente. Neste caso, vale destacar que o dado mais importante obtido nesta análise foi a redução da

relação  $I_{D3}/I_G$ , que mostrou claramente uma redução de carbono amorfo na superfície da estrutura BDD/CNT.

Figura 4.37 - Eletrodo BDD/CNT/CF após processo de reaquecimento no reator CVD de filamento quente: (a) micrografia FEG-SEM da estrutura BDD/CNT (100 kx) e (b) Espectro Raman de primeira ordem.



Fonte: Produção do autor.

Após a análise do teste de vida útil, o processo de corrosão da superfície da CF foi a hipótese mais plausível para justificar a corrosão do eletrodo BDD/CNT/CF. Como sugerido anteriormente, o BDD não recobriu a superfície da CF. Assim, a CF ficou exposta no processo de degradação do corante. Embora a estrutura BDD/CNT cubra toda a superfície da CF, ela ainda é permeável, de tal modo que o eletrólito ainda possa molhar a superfície da CF. Após o processo de corrosão da CF, em algum momento ocorre a corrosão do carbono amorfo que mantinha os CNTs firmemente aderidos a CF. Além de arruinar a resistência mecânica, este processo também contribui para a perda de condutividade elétrica na interface BDD/CNT com a CF. Deste modo, o processo de eletrólise do corante na superfície da estrutura BDD/CNT reduz progressivamente. Essa perda de contato elétrico reduz consideravelmente a remoção de carbono amorfo da estrutura BDD/CNT, e o carbono amorfo do processo de corrosão da CF passa a depositar continuamente na estrutura BDD/CNT. Como a densidade de corrente aplicada no experimento foi constante e toda a estrutura BDD/CNT tornou-se menos condutora, a corrente passou a se concentrar na superfície da CF, aumentando progressivamente o seu processo de corrosão e a incrustação de carbono amorfo na estrutura BDD/CNT até o colapso.

Embora a estrutura BDD/CNT tenha atingido a falha após decorrido poucas horas do teste de vida útil, foi impressionante a elevada estabilidade da estrutura BDD/CNT, além disso foi provada a eficiência da estrutura BDD/CNT no processo de degradação do corante. Uma possível solução para prolongar o tempo de vida útil do eletrodo poderia ser o desenvolvimento de um compósito BDD/CNT independente. Portanto, uma excelente alternativa seria aplicar a metodologia de sementeira e crescimento de BDD desenvolvido neste trabalho em um substrato conhecido como “buckypaper”. Neste caso, os “buckypapers” são folhas produzidas a partir de aglomerados de nanotubos e que possuem elevada área superficial e excelente condutividade elétrica (RIBEIRO et al., 2017). Uma segunda alternativa seria a produção da estrutura BDD/CNT em pó semelhante aos eletrodos de carvão ativado (BURY et al., 2021).

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O compósito BDD/CNT/CF desenvolvido no presente trabalho apresentou excelentes propriedades eletroquímicas, tais como: elevada área eletroquímica, ampla janela de potencial de trabalho e baixa resistência à transferência de carga. Estas propriedades proporcionaram uma excepcional eficiência na aplicação do compósito como eletrodo no processo de degradação do corante verde brilhante via EAOP. Os resultados apresentados nos testes de degradação do corante, mostraram que a estrutura BDD/CNT operou sob uma cinética de degradação limitada pela corrente e não pela transferência de massa. Além disso, o valor da constante de velocidade de reação aparente, calculado no processo de degradação, utilizando esta estrutura ( $k_{ap} \approx 0,033 \text{ min}^{-1}$  para  $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ), foi maior que os valores obtidos para os demais eletrodos. Neste caso, deve ser destacado que este elevado valor de  $k_{ap}$  foi alcançado em um EAOP com baixo consumo energético ( $E_c < 0,4 \text{ Wh L}^{-1}$ ) e teve como resultado a remoção completa da cor da solução aquosa contendo o corante verde brilhante. As caracterizações FEG-SEM e espectroscopia Raman dos eletrodos BDD/CNT/CF, mostraram que a estrutura BDD/CNT manteve a sua característica morfológica e estrutural após o processo de degradação do corante. Este resultado indicou que a metodologia desenvolvida para a funcionalização e sementeira dos aglomerados de CNTs foi eficiente para preservar a estrutura dos CNTs no curto processo de crescimento do BDD e, além disso, foi eficiente para preservar a estrutura BDD/CNT de processos de corrosão quando aplicada como ânodo na degradação do corante. Embora o eletrodo BDD/CNT/CF tenha falhado após decorrido poucas horas do teste de vida útil, foi demonstrado que a estrutura BDD/CNT permaneceu completamente preservada. Este último resultado expandiu os horizontes deste trabalho, pois a produção de um eletrodo de BDD depositado em um “buckypaper” ou o desenvolvimento de uma estrutura BDD/CNT em pó parece muito promissora.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, Q. et al. Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 132–138, 2014.
- ALMEIDA, E. C. et al. Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. **Chemical Physics Letters**, v. 438, n. 1–3, p. 47–52, 2007.
- ALMEIDA, E. C. et al. 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.
- ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202–2211, 2006.
- ANTUNES, E. F. et al. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 45, n. 5, p. 913–921, 2007.
- 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.
- BARRERA-DÍAZ, C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. **Journal of Mexican Chemical Society**, v. 58, p. 256–275, 2014.
- BRAGA, N. A. et al. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 11, p. 1891–1896, 2008.
- BRAGA, N. A. et al. One-step CVD-diamond coating process on 3-D titanium substrates using reticulated vitreous carbon as a solid carbon source. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 7–9, p. 764–767, 2010.
- BURY, N. A. et al. The electro-fenton regeneration of granular activated carbons: degradation of organic contaminants and the relationship to the carbon surface. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125792, 2021.
- BUTRÓN, E. et al. Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 24, p. 6888–6894, 2007.

CAÑIZARES, P. et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thin-film electrodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4187–4194, 2002.

CAÑIZARES, P. et al. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2687–2703, 2005.

CARDOSO, L. D. R. et al. Control of the length and density of carbon nanotubes grown on carbon fiber for composites reinforcement. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1752, p. 77–82, 2015.

CHAND, S. Review carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 6, p. 1303–1313, 2000.

DANG, W. et al. Structural transformation of polyacrylonitrile (PAN) fibers during rapid thermal pretreatment in nitrogen atmosphere. **Polymers**, v. 12, n. 1, 2020.

DERVISHI, E. et al. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. **Particulate Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 107–125, 2009.

DONNET, J.B.; BANSAL, R.C. **Carbon fibers**. New York: Marcel Dekker, 1990.

DOS SANTOS, A. J. et al. Electrochemical oxidation of ciprofloxacin in different aqueous matrices using synthesized boron-doped micro and nano-diamond anodes. **Environmental Research**, v. 204, 2022.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 123, p. 2065-2098 2004.

DUPUIS, A. C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. , p. 929-961, 2005.

EATEMADI, A. et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2014.

FALVO, M. R. et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. **Nature**, v.389, p. 582-584, 1997.

FERNANDES, A. et al. Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 82–87, 2012.

FERREIRA, N. G. et al. Nanodiamond films growth on porous silicon substrates for electrochemical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3–7, p. 441–445, 2005.

FERREIRA, N G et al. Electrochemical characterization on semiconductors p-type CVD diamond electrodes. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, n. 4, p. 760–763, 1999.

FORGACS, E. et al. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

GARCIA-BECERRA, F. Y.; ORTIZ, I. Biodegradation of emerging organic micropollutants in nonconventional biological wastewater treatment: a critical review. **Environmental Engineering Science**, v. 35, n. 10, p. 1012–1036, 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HART, A. J.; SLOCUM, A. H. Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.16, p. 8250-8257, 2006.

HERRMANN, J. M. et al. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2–3, p. 353–367, 1999.

IBRAHIM, K. S. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. **Carbon letters**, v. 14, n. 3, p. 131-144, 2013.

JIANG, J. et al. Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes: tight-binding model. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 3, p. 1–13, 2007.

KASUYA, A. et al. Size dependent characteristics of single wall carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 217-218, p. 46-47, 1996.

KATO, T. et al. Diffusion plasma chemical vapour deposition yielding freestanding individual single-walled carbon nanotubes on a silicon-based flat substrate. **Nanotechnology**, v. 17, n. 9, p. 2223-2226, 2006.

KAUR, R. et al. Carbon nanotubes: a review article. **International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology**, v. 6, n. 4, p. 5075-5079, 2018.

- KIM, P. et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 87, n.21, p. 215502, 2001.
- KITIYANAN, B. et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 3-5, p. 497-503 2000.
- KONG, J. et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, n. 4–6, p. 567–574, 1998.
- LANZARINI-LOPES, M. et al. Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of p-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 188, p. 304–311, 2017.
- LEKAWA-RAUS, A. et al. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 24, p. 3661–3682, 2014.
- LI, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, p.1701-1703, 1996.
- LI, Y. et al. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method. **Nano Letters**, v. 4, n. 2, p. 317-321, 2004.
- LI, Z. et al. Depth treatment of coal-chemical engineering wastewater by a cost-effective sequential heterogeneous Fenton and biodegradation process. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, v. 12, n. 3, p. 760–767, 2018.
- LIKODIMOS, V. et al. Controlled surface functionalization of multiwall carbon nanotubes by HNO<sub>3</sub> hydrothermal oxidation. **Carbon**, v. 69, p. 311–326, 2014.
- LIM, H.; DANDY, D. **Diamond chemical vapor deposition, nucleation and early growth**. [S.l.]: William Andrew, 1995.
- LIU, B. et al. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene in a bubbling reactor of water. **Chemosphere**, v. 233, p. 754–761, 2019.
- LIU, F. et al. Reviews on interfacial properties of the carbon fiber reinforced polymer composites. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1637, n. 1, p. 1-6, 2020.
- LUONG, J. H. T. et al. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. **Analyst**, v. 134, n. 10, p. 1965-1979, 2009.

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.

MAEDA, T.; HORIE, C. Phonon modes in single-wall nanotubes with a small diameter. **Physica B: Condensed Matter**, v. 263-264, p. 479-481, 1999.

MARSELLI, B. et al. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

MARUYAMA, S. et al. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. **Chemical Physics Letters**, v. 360, n. 3-4, p. 229-234, 2002.

MEDEIROS, L. I. et al. 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.

MEI, R. et al. 3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: a high-efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 420–427, 2019.

MIGLIORINI, F. L. et al. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 5–12, 2016.

MURUGANANTHAN, M. et al. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 213–220, 2008.

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.

OGAWA, T. et al. Biodegradation of azo acid dyes by continuous cultivation of pseudomonas cepacia 13NA. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 102, n. 1, p. 12–14, 1986.

ORTEGA-CERVANTEZ, G. et al. Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol. **Microelectronics Journal**, v. 36, n. 3-6, p. 495-498, 2005.

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.

PARK, W. et al. Application of a boron doped diamond (BDD) electrode as an anode for the electrolytic reduction of UO<sub>2</sub> in Li<sub>2</sub>O-LiCl-KCl molten salt. **Journal of Nuclear Materials**, v. 432, n. 1–3, p. 175–181, 2013.

PARSONS, S. A.; WILLIAMS, M. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London (UK): IWA Publishing, 2004.

PEEBLES, L. H. **Carbon fibers formation, structure, and properties**. Florida: CRC Press, 1995.

PEIGNEY, A. et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 507–514, 2001.

PEREIRA, L. A. et al. Singular properties of boron-doped diamond/carbon fiber composite as anode in Brilliant Green dye electrochemical degradation. **Diamond and Related Materials**, v. 103, p. 107708, 2020.

PÉREZ-CABERO, M. et al. Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: Influence of the metallic precursors. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 681-687, 2004.

PINHEIRO, R. A. et al. Methods to grow porous diamond film doped with boron and nitrogen by deposition on carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 198–203, 2016.

PLESKOV, Y. V. et al. The synthetic semiconducting diamond electrode: a photoelectrochemical estimation of the diffusion length. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 344, n. 1–2, p. 401–404, 1993.

POLCARO, A. M. et al. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 4, p. 649–656, 2004.

PUREWAL, M. S. et al. Scaling of resistance and electron mean free path of single-walled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 18, p. 2–5, 2007.

RANGNEKAR, D. W. et al. **An Introduction to synthetic drugs and dyes**. Mumbai: Himalaya Publishing House, 1980.

RAUT, A. S. et al. Disinfection of *E. Coli* contaminated urine using boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. G81–G85, 2014.

REBELO, S. L. H. et al. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 18, p. 12784–12796, 2016.

RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. **Polimeros**, v. 27, n. 3, p. 247–255, 2017.

RIBEIRO CARDOSO, L. D. et al. Fast carbon nanotube growth on carbon fiber keeping tensile strength. **Composite Interfaces**, v. 28, n. 9, p. 859–878, 2021.

ROSENFELDT, E. J. et al. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3695–3704, 2006.

RUOFF, R. S. et al. Radial deformation of carbon nanotubes by Van Der Waals forces. **Nature**, v. 364, p. 514-516, 1993.

SAIFUDDIN, N. et al. Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-18, 2012.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M., S. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. **Optical properties of carbon nanotubes**. 2.ed. [S.l.]: Elsevier, 2014.

SARKAR, S. et al. Covalent chemistry in graphene electronics. **Materials Today**, v. 15, n. 6, p. 276-285, 2012.

SMITH, W. S. **Engineered materials handbook, vol. 1**. Ohio: ASM International, 1987.

SUN, J. et al. Boron doped diamond electrodes based on porous Ti substrates. **Materials Letters**, v. 83, p. 112–114, 2012.

THESS, A. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 273, n. 5274, p. 483–487, 1996.

TOU, H. et al. Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (SWNT) bundles: X-ray diffraction studies. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 64, n. 24, p. 241402, 2001.

TOLEDO, W. D. M. C. et al. Development of boron-doped diamond (BDD) deposited on carbon nanotubes (CNT) to form BDD/CNT structures relevant for electrochemical degradation. **Diamond and Related Materials**, v. 127, e 109159, 2022.

TRÖSTER, I. et al. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3–6, p. 640–645, 2002.

VIGOLO, B. et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. **Science**, v. 290, n. 5495, p. 1331–1334, 2000.

WANG, W. L. et al. Low temperature growth of single-walled carbon nanotubes: small diameters with narrow distribution. **Chemical Physics Letters**, v. 419, n. 1-3, p. 81-85, 2006.

WATERSTON, K. et al. Electrochemical waste water treatment: electrooxidation of acetaminophen. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 2, p. 227–232, 2006.

WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 8, p. 1172–1174, 2001.

WILLIAMS, O. A. Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 5–6, p. 621–640, 2011.

XIE, S. S. et al. Carbon nanotube arrays. **European Physical Journal D**, v. 11, n. 13, p. 1135-1138, 1999.

YAO, Z.; KANE, C. L.; DEKKER, C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p. 2941, 2000.

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.

YU, M. F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n.5453, p. 637-640, 2000.

Z., G. et al. **Decolorization of dyeing wastewater using polymeric absorbents: an overview**. [S.l.]: Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, 2013.

ZETTL, A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. **Science**, v. 287, n. 5459, p. 1801–1804, 2000.

ZHANG, G. et al. Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 45, p. 16141-16145, 2005.

ZHAO, Yao et al. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. **Scientific Reports**, v. 1, p. 1–5, 2011.

ZHENG, L; LIAO, X; ZHU, Y. T. Parametric study of carbon nanotube growth via cobalt-catalyzed ethanol decomposition. **Materials Letters**, v. 60, n. 16, p. 1968-1972, 2006.

ZHONG, G. et al. Low temperature synthesis of extremely dense and vertically aligned single-walled carbon nanotubes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 1558-1561 2005.