Suellen Aparecida Alves

Remoção eletroquímica dos inseticidas organofosforados metil paration e clorpirifós utilizando eletrodos de diamante dopado com boro

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R.V. Lanza

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2014

*Dedico essa tese aos meus
amados pais Rosângela e Luiz.*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, sem ele nada seria possível. Meu melhor amigo que me dá força e tranquilidade em todos os momentos;

Aos meus pais e minha irmã pelo amor incondicional, carinho e pelo apoio;

Ao meu namorado Rafael, que é um presente de Deus na minha vida, quero agradecer pelo amor, compreensão e incentivo;

Ao Prof. Dr. Marcos Lanza, pela orientação, amizade, confiança e pelas discussões que me proporcionaram crescimento pessoal e profissional;

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, em especial a Dra. Neidenêi G. Ferreira e ao Dr. Maurício Baldan;

Ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, especialmente ao Prof. Sérgio S. Machado pelas análises de Microscopia Óptica Digital;

Aos membros do grupo GPEA pela amizade e momentos descontraídos nesses quatro anos, em especial, aos amigos Fernando, Vanessa e Willyam. Também agradeço à Natália e a Ana Carolina que foram essenciais na realização deste trabalho;

Ao Electrochemistry Group da instituição University of Southampton, em especial ao Prof. Dr. Guy Denuault e aos colegas de laboratório Mara, Sam e Ana. E as novas amizades proporcionadas por esse estágio, Victor e Waldemir Pino;

Aos amigos que mesmo com a distância sempre me deram muito incentivo nesses quatro anos;

As amigas queridas Tanare e Fernanda, pela amizade, incentivo, carinho e discussões dos resultados;

A todos os professores e funcionários do IQSC que contribuíram para realização deste estudo;

E a FAPESP pela bolsa concedida no país (2010/07525-3) e no exterior (2013/05640-8).

RESUMO

Os efluentes contendo agrotóxicos são a causa de grande preocupação uma vez que estes compostos apresentam toxicidade, persistência no meio ambiente e muitos são recalcitrantes. Dentre os compostos orgânicos utilizados no combate à pragas destacam-se os inseticidas organofosforados, os quais apresentam menor toxicidade quando comparados aos compostos organoclorados. Dois inseticidas organofosforados vêm sendo amplamente utilizados no Brasil, são eles: metil paration (MP) e clorpirifós (CP). Dentre os métodos de tratamento de efluentes, ressaltam-se os processos eletroquímicos com a utilização de eletrodo de diamante dopado com boro, que apresenta alta eficiência na remoção de compostos orgânicos com baixa capacidade de adsorção. Este estudo propõe um método de tratamento para efluente contendo MP e CP (em separado) utilizando eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) com diferentes níveis de dopagem (15.000 e 30.000 ppm da relação B/C, designados de DDB₁₅ e DDB₃₀, respectivamente) em meio ácido. Os eletrodos foram caracterizados utilizando técnicas morfológicas e eletroquímicas, tais como Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica Digital, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Voltametria Cíclica e Microscopia Eletroquímica de Varredura. A eficiência no processo de degradação foi acompanhada por técnicas analíticas como espectroscopia na região do UV-Vis, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando detectores de espectroscopia na região do UV e detector de arranjo de diodos (DAD) e analisador de carbono orgânico total (COT). A eficiência do processo foi relacionada com o nível de dopagem do eletrodo DDB bem como a natureza dos compostos. As imagens MEV mostraram o crescimento homogêneo dos filmes sobre o substrato titânio e os espectros Raman confirmam o crescimento do carbono com ligações sp^3 (diamante) e a incorporação de átomos de boro. As análises de Difração de Raios X mostram a cristalinidade dos filmes DDB bem como a presença de impurezas. As caracterizações eletroquímicas mostram o amplo intervalo de potencial de ambos os eletrodos e a transferência eletrônica do sistema $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ mostrou a maior reversibilidade com o eletrodo mais dopado. O mesmo comportamento foi obtido com a técnica de SECM. Os ensaios de degradação do inseticida MP mostraram que o eletrodo mais dopado foi mais eficiente na diminuição da concentração (valor máximo de 86%) e remoção da matéria orgânica (valor máximo de 72%) com menor consumo de energia elétrica. Em relação à remoção do inseticida CP, não foi observado diferença expressiva nas respostas de remoção do inseticida bem como na mineralização da matéria orgânica utilizando os dois eletrodos DDB. Entretanto, a cinética de remoção foi mais rápida quando utilizou-se o eletrodo DDB₃₀. Deste modo, pode-se dizer que os eletrodos DDB altamente dopados são eficientes na remoção da matéria orgânica, mas a eficiência do aumento de dopagem deve ser associada ao composto a ser degradado.

ABSTRACT

Effluents containing pesticides are the cause of great concern because these compounds exhibit toxicity, environmental persistence and most are recalcitrant. Among the organic compounds used to combat pests highlight the organophosphate insecticides, which have lower toxicity when compared to organochlorine compounds. Two organophosphate insecticides have been widely used in Brazil, they are: methyl parathion (MP) and chlorpyrifos (CP). Among the methods of wastewater treatment, it emphasizes the electrochemical data with the use of boron-doped diamond electrode, which shows high efficiency in removing organic compounds with low adsorption capacity processes. This study proposes a method of treatment for wastewater containing MP and CP (separately) using electrodes of boron-doped diamond (BDD) with different doping levels (15,000 to 30,000 ppm B/C ratio, designated by BDD₁₅ and BDD₃₀, respectively) in acid medium. The electrodes were characterized using morphological and electrochemical techniques, such as Scanning Electron Microscopy, Digital Optical Microscopy, Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Cyclic Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy. The efficiency of the degradation process was monitored by analytical techniques such as UV-Vis spectroscopy, High Performance Liquid Chromatography (HPLC) using spectroscopic detectors in the UV region and diode array detector (DAD) and the total organic carbon analyzer (COT). The process efficiency is related to the doping level of the BDD electrode and the compounds. The SEM images showed smooth growth of the film on the substrate titanium and the Raman spectra confirm the growth of carbon with sp³ bond (diamond) bonds and the incorporation of boron atoms. Analyses of X-Ray Diffraction showed the crystallinity of the BDD. Electrochemical characterizations showed the wide potential range of both electrodes and the electronic transfer system Fe(CN)₆^{3-/4-} showed greater reversibility with more doped electrode. The same result was obtained with the SECM technique. MP insecticide assays showed that the most doped electrode was more effective in decreasing the concentration (maximum 86%) and removal of organic matter (maximum 72%) with lower electric consumption. Regarding the insecticide CP removal, no significant difference was observed in the pesticide removal and mineralization of organic matter using two BDD electrodes. However, the kinetics of removal was faster when the BDD₃₀ electrode was used. Thus, it can be stated that highly doped electrodes are efficient in the organic matter removal, but the increase the efficiency of doping should be associated with the compound to be degraded.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CG-EM: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

CLAE-DAD: cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

CLAE-UV: cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV

COT: carbono orgânico total

CP: clorpirifós

CVD: *chemical vapor deposition*

DDB: diamante dopado com boro

DDB₁₅: diamante dopado com boro com dopagem de 15.000 ppm

DDB₃₀: diamante dopado com boro com dopagem de 30.000 ppm

DDT: dicloro-difenil-tricloroetano

DL₅₀: dose letal mediana

DQO: demanda química de oxigênio

DSA[®]: *dimensionally stable anode*

EC: eficiência de corrente

ECS: eletrodo de calomelano saturado

EE: energia elétrica

EM: eficiência de mineralização

EPA-US: *Environmental Protection Agency- United States of America*

GPEA: Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais

GSE: *gaseous secondary electron detector*

HPHT: *high pressure/high temperture*

INPE: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LMR: limite máximo de resíduos

MCCP: mecocrop

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MP: metil paration

POA: processo oxidativo avançado

sccm: centímetros cúbicos padrão por minuto

SECM: *Scanning Electrochemical Microscopy*

SINDAG: Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SNC: sistema nervoso central

TCP: 3,5,6-tricloro-2-piridinol

VC: Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

a : raio do eletrodo

α : coeficiente de expansão térmica

C : concentração

d : distância entre o eletrodo e o substrato

D : coeficiente de difusão

E_{pa} : potencial de oxidação

E_{pc} : potencial de redução

F : constante de Faraday

$i_{t,\infty}$: corrente limite

j : densidade de corrente

k_{ap} : constante de velocidade aparente

L : distância normalizada (d/a)

m : massa de carbono orgânico removido

$N_{i,t}$: corrente normalizada ($i_t / i_{t,\infty}$)

R_g : relação entre o raio do disco isolante e do raio do ultramicroeletrodo (r/a)

r_{vidro} : raio do material isolante do ultramicroeletrodo

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática do processo natural dos pesticidas no meio ambiente.	19
Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição de filme de diamante pelo método CVD.	29
Figura 3. Representação esquemática do aparato instrumental do SECM.	36
Figura 4. Representação esquemática dos modos de operação em SECM: (a) <i>feedback</i> negativo, (b) <i>feedback</i> positivo, (c) substrato geração/ tip coleção e (d) tip geração/ substrato coleção.	37
Figura 5. Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.	41
Figura 6. Célula eletroquímica usada nas medidas de SECM.	42
Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x dos eletrodos (a) DDB ₁₅ e (b) DDB ₃₀	45
Figura 8. Imagens de Microscopia Digital Óptica das amostras de DDB com 700 x de aumento dos eletrodos (a) DDB ₁₅ e (b) DDB ₃₀	46
Figura 9. Espectros de Espalhamento Raman dos eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ crescidos em tempo de deposição de 7 h.	47
Figura 10. Espectros de Raios X dos eletrodos (a) DDB ₁₅ e (b) DDB ₃₀	49
Figura 11. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 30 mV s ⁻¹ e temperatura de 25 °C sem nenhum tratamento superficial prévio.	50
Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ com solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 30 mV s ⁻¹	52
Figura 13. (a) Representação esquemática do <i>tip</i> e (b) imagem GSE do ultramicroeletrodo de Pt.	54
Figura 14. (a) Voltamograma cíclico do ultramicroeletrodo de Pt (Ø 25 µm) em FcMeOH (1 mmol L ⁻¹) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e (b) Cronoamperometria do ultramicroeletrodo de Pt (Ø 25 µm) com potencial aplicado de 0,1 e 0,4 V (vs. ECS).	55
Figura 15. Representação esquemática do modo <i>feedback</i> aplicado nos experimentos com amostras de DDB e eixos SECM.	56
Figura 16. Curvas de aproximação normalizadas obtidas com eletrodo de Pt (25 µm) aproximando-se do eletrodo de diamante DDB ₁₅ em solução FcMeOH 1 mmol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄	

0,1 mol L ⁻¹ , com potencial do <i>tip</i> de +0,4V vs. ECS e potencial do substrato de -0,1V vs. ECS (–) e curvas teóricas para <i>feedback</i> positivo (–) e <i>feedback</i> negativo (–).	57
Figura 17. Curvas de aproximação normalizadas obtidas com eletrodo Pt (25 µm) aproximando-se dos substratos DDB ₁₅ (–) e DDB ₃₀ (–) em FcMeOH 1 mmol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , com potencial do <i>tip</i> +0,4 V vs. ECS e potencial do substrato de -0,1V vs. ECS.	58
Figura 18. Varredura linear para o sistema FcMeOH (1 mmol L ⁻¹) em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com <i>tip</i> Pt (Ø 25 µm) mantido no potencial de 0,4 V e substrato 0,1 V vs. ECS no eixo X com os eletrodos DDB ₁₅ (a) e DDB ₃₀ (b). A posição do <i>tip</i> foi fixada em 10 µm a partir de curva de aproximação.....	59
Figura 19. Representação esquemática dos experimentos de SECM varredura linear com eletrodo do tipo DDB.....	60
Figura 20. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de 5 (a) e (b) 100 mA cm ⁻² com o eletrodo DDB ₁₅ . Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com diluição em metanol.	63
Figura 21. Cromatogramas CLAE-UV das soluções eletrolisadas de MP na densidade de corrente aplicada de 100 mA cm ⁻² e tempo de eletrólise de (a) 60 min e (b) 180 min de eletrólise com os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ e eletrólito H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	66
Figura 22. Variação da porcentagem de remoção do inseticida MP a partir de análises CLAE-UV para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ nas densidades de corrente aplicadas em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	67
Figura 23. (a) Concentração de MP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) –lnC/C ₀ em função do tempo para o eletrodos DDB ₁₅	69
Figura 24. (a) Concentração de MP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) –lnC/C ₀ em função do tempo para o eletrodos DDB ₃₀	70
Figura 25. Mineralização da matéria orgânica obtida ao final do processo para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	72
Figura 26. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente utilizando os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ para remoção de MP em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	76
Figura 27. Diferença de condutividade para o tratamento eletroquímico de remoção do MP em H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ utilizando os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀	77

Figura 28. (a) Cromatograma obtido após degradação do reagente padrão de MP com densidade de corrente aplicada de 100 mA cm^{-2} e tempo de 60 min de eletrólise e eletrodo DDB ₁₅ e (b) espectro obtido a partir do pico com 4,99 min.	78
Figura 29. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 5 e (b) 100 mA cm^{-2} com o eletrodo DDB ₁₅ . Solução contendo 140 ppm do CP em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diluição em metanol.	82
Figura 30. Cromatogramas CLAE-UV das soluções de CP eletrolisadas na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} com tempos de experimento de 0, 60 e 180 min com os eletrodos DDB ₁₅ (a) e DDB ₃₀ (b).	85
Figura 31. Remoção da concentração do inseticida CP em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de análises CLAE-UV para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀	86
Figura 32. (a) Concentração de CP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB ₁₅	87
Figura 33. (a) Concentração de CP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB ₃₀	88
Figura 34. Eficiência de corrente calculada para eletrooxidação de CP em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀	92
Figura 35. Diferença de condutividade no tratamento eletroquímico de CP em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀	93
Figura 36. (a) Cromatograma CLAE-DAD com CP padrão inicial e após 30 min de eletrólise e (b) espectro na região do UV-Vis do pico com tempo de retenção de 4,8 min.	94
Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x dos eletrodos (a) DDB ₁₅ e (b) DDB ₃₀ após os ensaios de degradação eletroquímica.	98
Figura 38. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de (a) 10, (b) 25 e (c) 50 mA cm^{-2} com o eletrodo DDB ₁₅ . Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diluição em metanol.	113
Figura 39. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 100 mA cm^{-2} com o eletrodo DDB ₃₀ . Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diluição em metanol.	114
Figura 40. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 10, (b) 25 e (c) 50 mA cm^{-2} com o eletrodo DDB ₁₅ . Solução contendo 140 ppm do CP em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diluição em metanol.	115

Figura 41. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 100 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₃₀. Solução contendo 140 ppm do CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do inseticida MP.....	21
Tabela 2. Modalidade de aplicação de MP em diferentes culturas.....	22
Tabela 3. Propriedades do inseticida CP.....	23
Tabela 4. Modalidade de aplicação de CP em diferentes culturas.....	24
Tabela 5. Poder de oxidação de diferentes materiais anódicos em meio ácido	27
Tabela 6. Métodos eletroquímicos utilizados na remoção do inseticida MP.....	33
Tabela 7. Métodos eletroquímicos utilizados na remoção do inseticida clorpirifós.....	34
Tabela 8. Concentração de boro estimada para os eletrodos DDB	48
Tabela 9. Valores de E_{pa} , E_{pc} e ΔE_p obtidos para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ em $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	53
Tabela 10. Comparação da diminuição de absorvância do inseticida MP utilizando eletrodos DDB nas densidades de corrente aplicadas	64
Tabela 11. Constantes cinéticas para remoção do MP nas densidades de corrente estudadas com os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀	71
Tabela 12. Energia elétrica específica consumida e potencial médio de célula (E_{cel}) para remoção de MP utilizando eletrodos DDB	74
Tabela 13. Decaimento médio da absorvância, concentração e COT para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ na densidade de corrente de 100 mA cm ⁻² e seus respectivos erros calculados com nível de confiança de 95%	79
Tabela 14. Remoção da absorvância ao final do processo de remoção eletroquímica do inseticida CP utilizando eletrodos DDB	83
Tabela 15. Constantes de velocidade aparentes obtidas para remoção do CP nas densidade de corrente	89
Tabela 16. Remoção de COT ao final do processo de eletrooxidação do CP com eletrodos DDB	90
Tabela 17. Potencial de célula médio e energia elétrica específica consumida para remoção de CP utilizando eletrodos DDB.....	91
Tabela 18. Decaimento médio da absorvância, concentração e COT para os eletrodos DDB ₁₅ e DDB ₃₀ na densidade de corrente de 100 mA cm ⁻² e seus respectivos erros calculados com nível de confiança de 95%	95

SUMÁRIO

1. Introdução	16
1.1 Aspectos gerais	16
1.2 Contaminação dos recursos hídricos	17
1.2.1. Contaminação dos recursos hídricos pela agricultura	18
1.2.2. Inseticidas organofosforados	20
1.2.2.1 Metil paration	21
1.2.2.2. Clorpirifós	23
1.3. Processos de tratamento de efluentes orgânicos	25
1.3.1. Processo eletroquímico	26
1.3.1.1. Eletrodos de diamante dopado com boro	28
1.4. Microscopia eletroquímica de varredura	35
2. Objetivos	38
3. Procedimento experimental	39
3.1. Preparação dos eletrodos DDB	39
3.2. Caracterização dos eletrodos DDB	39
3.2.1. Caracterização estrutural e morfológica	39
3.2.2. Caracterização eletroquímica	40
3.3. Sistema eletroquímico para eletrooxidação dos inseticidas	42
3.4. Procedimentos analíticos	43
4. Resultados e Discussão	45
4.1. Caracterização dos eletrodos DDB	45
4.1.2. Caracterização morfológica e estrutural	45
4.1.3. Caracterização eletroquímica	50
4.1.3.1. Voltametria cíclica	50
4.1.3.2. Microscopia eletroquímica de varredura	54
4.2. Degradação eletroquímica dos inseticidas organofosforados	61
4.2.1. Metil paration	61
4.2.1.2. Reprodutibilidade do método	79
4.2.2. Clorpirifós	81
4.2.2.2. Reprodutibilidade do método	95

4.2.3. Relação entre o nível de dopagem dos eletrodos de diamante e a eficiência na eletrooxidação de compostos orgânicos	96
4.2.4. Estabilidade dos eletrodos	98
5. Conclusões	100
6. Perspectivas futuras.....	102
7. Referências Bibliográficas.....	103
8. Apêndice.....	113
a) Espectros na região do UV-Vis.....	113
b) Produção acadêmica.....	117

1. Introdução

1.1 Aspectos gerais

O grande desenvolvimento tecnológico, aliado ao crescimento econômico, vem ocasionando problemas ambientais em diferentes escalas e alterações na qualidade do solo, ar e da água são observadas.¹

A indústria é uma das principais fontes poluidoras uma vez que seus resíduos são lançados no meio ambiente e muitas vezes sem nenhum tipo de tratamento prévio. Esses resíduos podem ser provenientes de diferentes tipos de indústrias, tais como: têxtil, alimentos, fármacos e de agrotóxicos.

Na classe dos agrotóxicos destacam-se os compostos organofosforados, os quais são substitutos dos compostos organoclorados. Os compostos organoclorados tiveram seu uso reduzido e/ou abolido devido à alta toxicidade e persistência no meio ambiente. Porém, os resíduos de organofosforados mesmo apresentando menor toxicidade e menor permanência no meio ambiente ainda necessitam de tratamento, pois os mesmos podem provocar danos à saúde dos seres vivos. Estes compostos podem estar nos cursos d'água devido ao descarte inadequado de águas de lavagem de embalagens, resíduos gerados no processo industrial, bem como resíduos da aplicação agrícola.²

Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de desenvolver tecnologias ambientalmente corretas para o tratamento de compostos orgânicos. Esses efluentes geralmente são tratados por oxidação química, processo biológico ou incineração térmica. A oxidação pode ser realizada por compostos químicos, tais como hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou ozônio, que podem promover à completa mineralização ou a transformação em subprodutos. Logo, a busca por tratamentos eficientes e de baixo custo é necessária para minimizar os problemas causados pela poluição. Nesse sentido, o tratamento eletroquímico vem sendo investigado como um método promissor na oxidação de compostos orgânicos via geração de radicais hidroxila, os quais são poderosos agentes oxidantes.³

1.2 Contaminação dos recursos hídricos

Os corpos d'água são utilizados mundialmente para diversas atividades, como por exemplo: irrigação, navegação, recreação, geração de energia e consumo. Entretanto, a qualidade da água vem sendo ameaçada pela atividade humana, pois observa-se a escassez dos recursos hídricos bem como a contaminação dos mesmos.⁴

As fontes poluidoras podem ser classificadas em fontes pontuais e fontes difusas. No primeiro caso, a contaminação ocorre devido à descarga de efluentes provenientes das indústrias, por exemplo. Esse tipo de fonte é mais fácil de ser identificada, pois apresenta-se mais concentrada e definida. As fontes difusas são provenientes de atividades de pequeno porte e múltiplas e não são facilmente identificadas. Como exemplo de fontes difusas, pode-se citar o escoamento superficial urbano e agrícola.^{4,5}

Dentre as diversas fontes poluidoras da água, as principais são:

- Esgoto urbano: muitas cidades não possuem estação de tratamento de esgoto, ou esse serviço não é oferecido para 100% da população;
- Disposição de resíduos sólidos: muitas cidades não possuem aterros sanitários, apresentando apenas lixões ou aterros controlados onde não há coleta ou tratamento do chorume. Assim pode ocorrer a contaminação dos lençóis freáticos;
- Resíduos industriais: devido ao crescimento industrial, esse tipo de efluente é responsável pela degradação dos recursos hídricos e diferentes indústrias lançam seus efluentes sem tratamento prévio ou com tratamento ineficiente;
- Atividade agrícola: devido ao uso excessivo de agrotóxicos, os quais sofrem lixiviação e contaminam os ambientes aquáticos bem como o elevado aporte de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio que podem promover o crescimento excessivo de algas.⁴

Nesse sentido, a poluição dos ambientes aquáticos pela atividade agrícola merece destaque, pois o comportamento de diversos pesticidas usados ainda não foi elucidado e as concentrações desses compostos nos cursos d'água são variadas. Além disso, esse tipo de contaminante só pode ser detectado através de técnicas analíticas sensíveis como cromatografia líquida e gasosa.

1.2.1. Contaminação dos recursos hídricos pela agricultura

Um dos grandes problemas mundiais é o aumento populacional bem como o aumento na produção de alimentos. Assim, torna-se necessário o uso de diferentes técnicas e insumos para minimizar perdas e aumentar a produtividade agrícola. Entretanto, a degradação dos mananciais e o aumento de doenças ligadas à qualidade da água vêm sendo observados devido ao uso excessivo de agrotóxicos.⁶

Os agrotóxicos são definidos como compostos de natureza biológica, física ou química que tem por objetivo a eliminação de doenças e pragas de diferentes culturas. Assim, os agrotóxicos geralmente são definidos pelo seu mecanismo de ação no alvo biológico, como por exemplo: herbicidas (plantas daninhas), inseticidas (insetos), fungicidas (fungos) e acaricidas (ação de combate a ácaros diversos).⁷

Esses compostos também podem ser classificados quanto ao seu modo de ação (contato, ingestão e fumegante), quanto à persistência (curta, média e longa), quanto ao deslocamento (pequeno, médio e grande), quanto à duração do efeito do tratamento (efeito residual e instantâneo), quanto à toxicidade (segundo Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, podem ser de classe I- extremamente tóxicos, classe II- altamente tóxicos, classe III- medianamente tóxicos e classe IV- pouco tóxicos) e quanto à natureza química (inorgânicos e orgânicos). Dentre os compostos orgânicos, os mais conhecidos são: organofosforados, carbamatos, organoclorados e piretróides.⁸

Os recursos hídricos podem ser considerados como destino final da aplicação dos agrotóxicos nas lavouras. Em geral, menos de 0,1% da quantidade de pesticidas aplicados na agricultura alcançam seu alvo, assim o restante (99,9%) pode atingir ambientes aquáticos como águas superficiais e subterrâneas.⁹ O processo natural dos pesticidas no ambiente pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática do processo natural dos pesticidas no meio ambiente.

Adaptação: RIBEIRO, M.L., *et al.*, 2007

As perdas podem ocorrer por volatilização, lixiviação para os cursos d'água, escoamento, absorção e degradação no solo por processos biológicos ou químicos, produzindo diferentes metabólitos, os quais podem ser mais tóxicos que o composto de origem e o tempo de degradação é variável para cada tipo de pesticida.⁹

Segundo dados divulgados pela ANVISA, o mercado mundial de agrotóxicos cresceu 93% nos últimos 10 anos. O mercado no Brasil ultrapassou os Estados Unidos assumindo posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos.⁸

Os herbicidas são os mais vendidos no Brasil (52%) seguido pelos inseticidas (27,5%), segundo levantamento do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG). A utilização de agrotóxicos nas lavouras brasileiras passou de 599,5 milhões de litros no ano de 2002 para 852,8 milhões de litros em 2011. Em 2010, o mercado nacional movimentou cerca de US\$ 7,3 bilhões e em 2011 esse valor passou de US\$ 8,5 bilhões.¹⁰ Dentro desse contexto, torna-se de extrema importância a realização de estudos que visem avaliar o impacto do crescente uso desses poluentes bem como avaliar a eficiência dos tratamentos. Deste modo, esse estudo terá como foco a investigação do tratamento de inseticidas organofosforados, os quais apresentam grande interesse comercial e toxicológico.

1.2.2. Inseticidas organofosforados

Os compostos inorgânicos foram os primeiros a serem utilizados nas formulações agrícolas. Posteriormente, compostos orgânicos sintéticos começaram a ser utilizados no combate de diversas pragas. Dentre os primeiros compostos orgânicos a serem utilizados como agrotóxicos, ressaltase o inseticida dicloro-difenil-tricloroetano, conhecido como DDT. Esse composto organoclorado tem como característica alta persistência no ambiente, garantindo a eliminação de uma maior quantidade de insetos em maior tempo.¹¹

Com o desenvolvimento tecnológico, os compostos orgânicos utilizados como agrotóxicos passaram a ser mais solúveis em água, com baixa capacidade de adesão e maior volatilidade. Assim, os compostos organofosforados passaram a ser uma alternativa viável ao uso de compostos organoclorados por apresentarem forte atividade biológica acoplada com relativa instabilidade na biosfera.¹²

Os compostos organofosforados são ésteres fosfóricos e vêm sendo utilizados no combate a pragas em diversos tipos de cultura. Entre esses compostos incluem: malation, diazinon, clorpirifós, diclorvos, etoprofós, pirimifós, diazinona e metil paration.⁸ Esses compostos inibem irreversivelmente a enzima acetilcolinesterase, tornando-os potentes inseticidas. No ser humano, esses compostos são absorvidos atingindo tecido adiposo, fígado, rins, glândulas salivares, tireoide, pâncreas, pulmões, estômago, intestinos e, em menor proporção, no sistema nervoso central (SNC) e músculos. Entretanto, eles podem ser facilmente biotransformados no fígado. A excreção dos organofosforados e de seus metabólitos ocorre de maneira rápida, podendo ser pela urina e nas fezes, geralmente nas primeiras 48 h.¹³

A degradação dos organofosforados no meio ambiente pode ocorrer entre 1 a 12 semanas. Contudo, existe a real possibilidade dos resíduos permanecerem na água em níveis relativamente baixos, porém nocivos ao ser humano.¹⁴ Em relação à intoxicação aguda, os organofosforados podem atingir o sistema nervoso autônomo, provocando diversos efeitos, tais como: hipotensão arterial, perda de apetite, náuseas, vômitos, dores abdominais e diarreia, confusão mental, convulsões, problemas respiratórios, entre outros.¹³ A exposição crônica pode provocar efeitos como: ansiedade, confusão mental, depressão, dificuldade de concentração, febre, fraqueza generalizada, insônia, transtorno bipolar, tremores, entre outros.

1.2.2.1 Metil paration

Na classe dos inseticidas destaca-se o composto metil paration (MP), nome dado ao O,O-dimetil-O-4-nitrofenil fosforotioato (Tabela 1). Ele é um inseticida e acaricida de uso restrito muito utilizado em diversas culturas e no Brasil este composto é amplamente empregado na cultura da batata.¹⁵

Esse composto foi registrado em 1954 nos Estados Unidos e em 1978 começaram a ser investigados indícios de efeitos tóxicos no mesmo país e após uma série de estudos esse composto passou a ter seu uso restrito. Sua meia vida em água é de aproximadamente 25 dias em pH 7 e temperatura de 25 °C. Seus principais produtos de hidrólise e fotólise são metil paraoxon e 4-nitrofenol, sendo o primeiro mais tóxico que o composto de origem.¹⁶ As propriedades do MP podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do inseticida MP

Classificação toxicológica: Classe I (extremamente tóxico) Peso molecular: 263,23 g mol ⁻¹ Fórmula molecular: C ₈ H ₁₀ NO ₅ OS Pressão de vapor: 0,5 mm Hg (20 °C) Ponto de ebulição: 143 °C Solubilidade em água: 55-60 mg L ⁻¹ (25 °C)	<p>Fórmula estrutural</p>
---	---

Fonte: ANVISA.

Quanto à sua toxicinética, a sua absorção pode ocorrer pelos tratos gastrointestinal e respiratório. Além disso, o MP pode ser absorvido pela pele. O seu mecanismo de toxicidade envolve a inibição irreversível da atividade da acetilcolinesterase no sistema nervoso. O seu metabólito, metil paraoxon, também pode inativar essa enzima por fosforilação nos seus sítios ativos e assim ocorre acumulação do neurotransmissor acetilcolina.¹⁶

Um exemplo de detecção desse composto no meio ambiente é apresentado por Veiga *et al.*¹⁸ em 2006. Os autores investigaram a possibilidade de contaminação por agrotóxicos (incluindo MP) nos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos potencialmente utilizados para consumo humano direto na região da cultura do tomate do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro. Os resultados deste estudo mostraram que 70% dos pontos de coleta selecionados apresentaram contaminação por organofosforados. Logo, os agrotóxicos aplicados na agricultura podem contaminar os sistemas hídricos tanto superficiais como subterrâneos.

Segundo a EPA-USA (*Environmental Protection Agency*), o MP é considerado de alto risco e a DL_{50} é de aproximadamente 6 mg kg^{-1} para ratos.¹⁹ A Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 estabelece os limites máximos nas águas de classe I e II de $0,04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o metil paration e para a classe III é de $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Na resolução de nº 430 de 13 de maio de 2011 os limites para este inseticida não foram especificados.^{20,21} No início de 2012 a ANVISA publicou uma consulta pública recomendando o banimento do agrotóxico metil paration baseada em estudos científicos que relacionaram os problemas de saúde causados por esse agrotóxico no ser humano. No cenário mundial o MP tem seu uso proibido na comunidade europeia, China e Japão e tem seu uso restrito nos Estados Unidos.¹⁵

A modalidade vigente no Brasil para aplicação de MP, segundo a ANVISA, em algumas culturas pode ser observada na Tabela 2 com os valores de limite máximo de resíduos (LMR).

Tabela 2. Modalidade de aplicação de MP em diferentes culturas

Cultura	Aplicação	LMR (mg Kg^{-1})	Intervalo de segurança (dias)
Algodão	Foliar	0,30	15
Batata	Foliar	0,10	15
Cebola	Foliar	0,1 0	15
Feijão	Foliar	0,05	15
Milho	Foliar	0,10	15
Soja	Foliar	0,10	15
Trigo	Foliar	0,10	15

Fonte: ANVISA.

1.2.2.2. Clorpirifós

O inseticida organofosforado clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato), designado de CP, é também um dos inseticidas mais utilizados no mundo (Tabela 3). Ele foi registrado em 1965 e teve seu uso difundido em ambientes agrícolas e não agrícolas. No âmbito doméstico esse pesticida foi utilizado no combate de insetos como moscas, baratas e cupins e na agricultura tem seu uso aplicado no controle de carrapatos em bovinos e na proteção de culturas como, por exemplo, algodão, banana e batata²². Em 2001 esse inseticida passou a ser considerado de uso restrito em ambiente doméstico nos Estados Unidos e no Brasil foi proibido em ambientes domésticos em 2005.^{23,24}

CP atua inibindo a enzima acetilcolinesterase assim como o inseticida MP. Ele é metabolizado pelo citocromo P-450 formando os compostos clorpirifós-oxon (O,O-dietil-O[3,5,6-tricloro-2-piridil]fosfato) e TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinol). Além disso, o TCP pode ser formado pela hidrólise do clorpirifós-oxon. Esse último é aproximadamente 3.000 vezes mais tóxico que o CP e vem sendo detectado na urina de pessoas expostas ao CP.²⁵

Alguns estudos revelam que a exposição ao CP pode causar danos não somente pela inibição da acetilcolinesterase em humanos, mas problemas associados à síntese de DNA, transcrição genética entre outros problemas genéticos. Segundo a EPA-USA, o CP é considerado moderadamente tóxico (classe II) e DL_{50} entre 50-500 mg kg⁻¹. Seu resíduo permanece em plantas de 10-14 dias aproximadamente podendo ser acumulado em certas culturas.¹⁹

Tabela 3. Propriedades do inseticida CP

Classificação toxicológica: classe II Peso molecular: 350,59 g mol ⁻¹ Fórmula molecular: C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS Pressão de vapor: 1,82x10 ⁻⁵ mmHg (25 °C) Ponto de ebulição: 42-43,5 °C Solubilidade em água: 1,4 mgL ⁻¹ (25°C)	<p>Fórmula estrutural</p>
--	---

Fonte: EATON, D.L., *et al.*, 2008.

A exposição ao CP pode ocorrer por meio da ingestão direta de resíduos na alimentação ou por ingestão indireta, como por exemplo, contaminação em casa pela poeira ou contato mão e boca, pela inalação de vapores ou aerossóis e pelo contato com a pele.²³ Nesse sentido, um estudo foi realizado em uma área de intensa atividade agrícola na Califórnia. Os pesquisadores avaliaram os resíduos de CP e seu metabolito TCP e outros 28 pesticidas em ambientes internos e externos. Os resultados mostraram que CP foi detectado no ar em ambientes internos (11 ng m^{-3}) e externos (6 ng m^{-3}).²⁶

Como exemplo de detecção em água, Moreira *et al.*²⁷ avaliaram a contaminação de águas superficiais e de chuvas por agrotóxicos em dois municípios do estado do Mato Grosso (Lucas do Rio Verde e Campo Verde), os quais são considerados um dos maiores produtores de soja, milho e algodão do estado e do país. As amostras de água foram coletadas e analisadas utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada com detector de massas (CG/EM). O inseticida CP é um dos mais utilizados na região e os autores quantificaram a concentração de resíduos desse inseticida em água superficial ($0,02\text{-}0,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), poços artesanais ($0,01\text{-}0,04 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e água da chuva ($0,01\text{-}0,88 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na região de Lucas do Rio Verde. Em Campo Verde este inseticida não foi detectado em nenhum tipo de água analisada.

A modalidade vigente no Brasil para aplicação de CP, segundo a ANVISA, em algumas culturas pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4. Modalidade de aplicação de CP em diferentes culturas

Cultura	Aplicação	LMR (mg Kg^{-1})	Intervalo de segurança (dias)
Algodão	Foliar	0,50	21
Banana	Localizada	0,01	7
Batata	Foliar	1,00	21
Batata	Solo	1,00	-
Café	Foliar	0,05	21
Feijão	Foliar	0,10	25
Milho	Foliar	0,10	21
Tomate	Foliar	0,50	21
Trigo	Foliar	0,20	21

Fonte: ANVISA.

1.3. Processos de tratamento de efluentes orgânicos

Diversos métodos são propostos na literatura com objetivo de promover o tratamento de efluentes domésticos e industriais. Os efluentes industriais são provenientes de diversos tipos de atividades com diferentes níveis de toxicidade. Assim, a aplicação de tratamento com alta eficiência e baixo custo torna-se essencial.

Os processos de tratamento podem ser classificados em:

- Primário: processo de ordem física, destinado à remoção de sólidos flutuantes em suspensão;
- Secundário: processo de ordem biológica, caracterizado pela remoção de matéria orgânica e nutrientes como nitrogênio e fósforo;
- Terciário: tem por objetivo a remoção de poluentes específicos e/ou remoção complementar dos compostos que não foram removidos pelo processo secundário.²⁸

O processo biológico é amplamente difundido, sendo considerado um processo relativamente barato e útil para efluentes biodegradáveis. Contudo, quando o efluente contém contaminantes tóxicos e refratários (resistentes ao tratamento biológico), o método torna-se ineficiente. Uma possibilidade de tratamento é o acoplamento de processos, ou seja, um método de oxidação parcial e posteriormente o tratamento biológico. Assim, no primeiro método os compostos recalcitrantes são quebrados e o processo biológico é responsável por finalizar o tratamento.²⁹

A incineração térmica é um método bem conhecido no qual opera-se em alta temperatura (820 a 1.100 °C) e o composto orgânico é transformado em CO₂. Porém, tem como desvantagem a necessidade de baixa concentração do poluente (DQO < 100 mg L⁻¹), além de ser um processo caro e muitas vezes pode-se formar outros compostos indesejáveis e mais tóxicos que o composto inicial formando principalmente gases tais como, NO_x, SO₂, dioxinas e furanos, os quais precisam ser lavados e o novo efluente gerado necessita de tratamento.³⁰

Outros métodos que vêm sendo utilizado no tratamento de efluentes denominam-se processo oxidativo avançado (POA), o qual se caracterizam pela mineralização de compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos por meio de reações com espécies oxidantes transitórias, como por exemplo, os radicais hidroxilas. Esses métodos de tratamento

apresentam as seguintes vantagens: podem ser usados no tratamento de compostos refratários, podem ser acoplados a outros processos, possibilidade de tratamento *in situ* e possuem forte poder oxidante com cinética de reação elevada. Como exemplos de POA pode-se citar os seguintes processos: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto-Fenton), O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, eletro-Fenton entre outros.³¹

1.3.1. Processo eletroquímico

Como alternativa aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, destaca-se o processo eletroquímico. A grande vantagem desse método é a sua compatibilidade ambiental, uma vez que utiliza elétron como reagente, ou seja, não há necessidade de adição de reagente químico no processo.³² Além disso, esse método merece destaque devido à sua versatilidade (processos que consistem na aplicação de reações de oxi-redução, diretas e/ou indiretas); eficiência energética (processos eletroquímicos projetados para minimizar as perdas de potência decorrentes da queda ôhmica, da distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas); facilidade de automação (variáveis na diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula) e relação custo benefício (estabilidade química e tempo de vida dos eletrodos).³²

Na eletrólise direta os poluentes são oxidados sem nenhuma participação de outras substâncias, somente o elétron. Dependendo do potencial aplicado, a eletrólise pode ser conduzida de duas maneiras. Em potenciais baixos, ou seja, antes da reação de desprendimento de oxigênio pode ocorrer reação de oxidação direta, entretanto a cinética de reação é lenta e depende da atividade catalítica do eletrodo. A eletrólise também pode ocorrer em potenciais positivos com a participação de intermediários da reação de desprendimento de oxigênio (O_3 , $\cdot\text{OH}$, por exemplo), os quais permanecem adsorvidos na superfície do eletrodo. Neste processo observa-se maior eficiência de remoção, mas a eficiência de corrente diminui devido às reações secundárias.³³

Quando os poluentes são oxidados no seio da solução por mediadores eletroquimicamente gerados o processo é denominado de eletrólise indireta. Os mediadores podem ser pares redox metálicos como Ag (II), Ce (IV), Co (III), Fe (III), e Mn (III), ou oxidantes químico como cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio entre outros.³⁴

Dependendo do material anódico, pode-se classificar os eletrodos nas seguintes classes:

➤ Eletrodos ativos: nesse tipo os radicais hidroxilas podem interagir com o eletrodo formando óxidos superiores:

Logo, os radicais são quimissorvidos na superfície do eletrodo. Alguns eletrodos conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®], do inglês *dimensionally stable anode*) são exemplos dessa classe e podem ser obtidos comercialmente. Entretanto, esse tipo de eletrodo tem como exigência o uso de altas densidades de corrente e/ou adição de cloreto para aumentar a eficiência do processo. Além disso, a superfície anódica pode ser facilmente adsorvida por espécies orgânicas, exigindo limpeza do eletrodo após cada processo com a aplicação de corrente.³⁵

➤ Eletrodos não ativos: nesta classe os radicais hidroxila são fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo. Esses eletrodos apresentam alta eficiência na oxidação eletroquímica de poluentes. Na Tabela 5 observam-se diferentes tipos de eletrodos usados na oxidação eletroquímica de poluentes, tal que o potencial de oxidação do ânodo refere-se ao potencial onde inicia-se o desprendimento de oxigênio.

Tabela 5. Poder de oxidação de diferentes materiais anódicos em meio ácido

Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Entalpia de adsorção M-OH	Poder de oxidação do ânodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4- 1,7
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5- 1,8		
Ti/Pt	1,7- 1,9		
Ti/PbO ₂	1,8- 2,0		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9- 2,2		
p-Si/DDB	2,2- 2,6		

Adaptação: COMNINELLIS, C. CHEN, G., 2010.

Nesse contexto, um dos grandes desafios é o desenvolvimento de materiais anódicos, que ofereçam eficiência na mineralização com baixo consumo de energia ou formação de compostos alifáticos. Diferentemente desses materiais, os ânodos contendo filme de diamante dopado com boro (DDB) vêm sendo cada vez mais estudados devido à alta eficiência na remoção de compostos orgânicos tais como corantes têxteis^{36,37}, corantes alimentícios³⁸, fármacos³⁹⁻⁴² e pesticidas⁴³⁻⁴⁷ sem a necessidade de adição de agentes oxidantes e com aplicação de densidades de correntes relativamente baixas ($\leq 100 \text{ mA cm}^{-2}$).

1.3.1.1. Eletrodos de diamante dopado com boro

Estudos eletroquímicos com os eletrodos de filmes de diamante começaram a ser realizados por Pleskov, Y.V *et al.*⁴⁸ em 1987. Esse novo material começou então a ser amplamente investigado em eletroquímica.

Na sua forma natural o diamante é um material isolante e para torná-lo semicondutor, Porferl *et al.*⁴⁹ foram os precursores no crescimento de diamante dopado com boro a pressões baixas utilizando uma mistura de $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ com grãos de diamante como substrato, sendo essa dopagem com boro denominada de dopagem do tipo p.

Os eletrodos DDB apresentam diversas características que os tornam eletrodos promissores nas áreas de eletroanalítica, eletrossíntese de compostos orgânicos e inorgânicos e no tratamento eletroquímico de poluentes, tais como:⁵⁰

- Ampla faixa de potencial: em torno de 2,5 V entre as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio;⁵¹
- Alta estabilidade corrosiva em soluções ácidas;⁵²
- Sua superfície possui baixa propriedade de adsorção e resistência à desativação;⁵⁰
- Baixa corrente capacitiva.⁵⁰

Os filmes de diamante podem ser crescidos em diversos tipos de materiais, os quais incluem: silício, tungstênio, molibdato, titânio, nióbio entre outros.^{53,54} Quanto ao método de síntese, existem dois métodos conhecidos: método CVD (do inglês *chemical vapor deposition*) e método HPHT (do inglês *high pressure/high temperature*). Estes métodos foram desenvolvidos na década de 50 e apresentam características particulares quanto ao crescimento. O método HPHT necessita-se temperaturas elevadas (iguais ou superiores a 1670 K) e pressões altas, na ordem de $5 \times 10^9 \text{ Pa}$. Contudo, o método CVD necessita de

temperaturas em torno de 930 °C e baixas pressões (1.000 a 10.000 Pa). Logo, esse método apresenta-se mais barato e tecnologicamente viável em relação ao método HPHT.⁵⁵

O método CVD é baseado na deposição do filme de diamante em diferentes substratos pela ativação de uma fase gasosa (metano altamente diluído e hidrogênio) a qual é introduzida em um reator (Figura 2). Além do metano, outros compostos podem ser utilizados como fonte de carbono como metanol e acetona. Os reatores utilizados nesse método podem ser: filamento quente, plasma por microondas, plasma de radiofrequência ou chama de oxi-acetileno. A escolha do reator depende do custo e disponibilidade de material uma vez que eles operam em pressões e temperaturas diferentes.⁵⁶

Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição de filme de diamante pelo método CVD.

Adaptado: De BARROS, R.C.M., *et al.*, 2005.

Em relação à dopagem, diversos compostos podem ser utilizados como dopante pela injeção simultânea com hidrogênio e metano. Os mais utilizados são o boro e seus derivados tais como, B_2H_6 e B_2O_3 . Contudo o primeiro é altamente tóxico, explosivo e reativo. O segundo é o mais comumente utilizado e deve ser solubilizado em metanol ou acetona.⁵⁶

Em relação ao mecanismo de oxidação de poluentes utilizando eletrodos DDB, Comninellis em 1994⁵⁷ e Marselli *et al.*³⁵ elucidaram o mecanismo de oxidação dos orgânicos com eletrodos DDB. Após a descarga da água sobre o eletrodo ocorre a formação

de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos com a superfície anódica e posteriormente a reação com a matéria orgânica, de acordo com a reação a seguir:

Além disso, ocorre a oxidação do composto orgânico com o simultâneo desprendimento de oxigênio, a qual é uma reação de competição com a reação de mineralização do composto orgânico.³⁵

Deste modo, o eletrodo DDB possui alto poder de oxidação e alto sobrepotencial para o desprendimento de O_2 se comparado a outros materiais, sendo interessante o estudo da aplicação desse material para promover a eletrooxidação de poluentes orgânicos.

Como aplicação do eletrodo DDB, Flox *et al.*⁵⁸ em 2006 utilizaram tal eletrodo na degradação eletroquímica do herbicida mecocrop (MCPP). Uma solução de MCPP 0.64 g L^{-1} foi eletrolisada variando-se pH, temperatura, concentração inicial e densidade de corrente (50 a 150 mA cm^{-2}). Observou-se que a cinética de decaimento do herbicida é de pseudoprimeira ordem e a eficiência no processo é afetada pelo aumento da concentração do composto, da temperatura e densidade de corrente.

Polcaro *et al.*⁵⁹ em 2004 aplicaram o eletrodo DDB na remoção de diuron e 3,4-dicloroanilina. As análises de CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) e cromatografia de íons revelaram a quebra dos anéis aromáticos das moléculas com a formação de compostos alifáticos com maior degradabilidade. Boye *et al.*⁶⁰ em 2006 removeram herbicidas do tipo cloro-metilfenol variando-se a densidade de corrente e por técnicas instrumentais observaram a formação de subprodutos aromáticos e ácidos carboxílicos com eletrodo DDB.

Para remoção de um efluente real contendo corante têxtil, Aquino *et al.*⁶¹ em 2011 estudaram dois materiais anódicos (Nb/DDB e Ti/ PbO_2) onde variou-se a densidade de corrente aplicada, temperatura e a concentração de NaCl adicionada. O eletrodo Nb/DDB apresentou maior eficiência e as melhores condições otimizadas foram densidade de 5 mA cm^{-2} e temperatura de 55°C . A demanda química de oxigênio foi praticamente removida com carga de 7 kA h m^{-3} .

O eletrodo de DDB foi utilizado na remoção de um efluente real contendo o efluente têxtil reativo azul 19. Petrucci *et al.*⁶² em 2011 estudaram o efeito da adição de carbonato

bem como faixa de pH, temperatura e densidade de corrente aplicada. Observou-se que a descoloração foi afetada negativamente pela adição de carbonato e favorecida pela adição de cloreto. Assim a eficiência de descoloração foi obtida pela eletrogeração de espécies ativas de cloro e a remoção de COT e DQO se deu pela geração de radicais hidroxila produzidos na superfície do eletrodo.

Bogdanowicz *et al.*⁶³ em 2013 estudaram a eletrooxidação de poluentes aromáticos utilizando eletrodos Si/DDB com diferentes níveis de dopagem. Os autores investigaram o efeito de eletrólitos suportes (NaCl e Na₂SO₄). Os resultados indicam que o uso do eletrólito NaCl promove rápida remoção se comparados ao uso de Na₂SO₄. Além disso, a eficiência do processo está associada ao nível de dopagem dos eletrodos, tal que, eletrodos mais dopados promovem alta eficiência de remoção em ambos os eletrólitos. Entretanto, devido ao uso do eletrólito NaCl é possível a formação de intermediários organoclorados.

A oxidação eletroquímica de peptídeos e proteínas foi avaliada por Roeser *et al.*⁶⁴ em 2013 utilizando eletrodo DDB e carbono vítreo. Os autores observaram que a clivagem de peptídeos com eletrodo DDB é uma alternativa viável uma vez que a oxidação é eficiente e com baixa adsorção se comparado ao eletrodo de carbono vítreo.

A remoção do *p*-nitrofenol utilizando eletrodos DDB e platina foi realizada por Zhang *et al.*⁶⁵. Os seguintes parâmetros foram avaliados: concentração de Cl⁻, pH e densidade de corrente aplicada. Observou-se que a remoção da DQO foi de 100% e 70% com os eletrodos DDB e Pt, respectivamente após 5 horas de eletrólise com densidade de corrente de 20 mA cm⁻². A maior eficiência de remoção foi obtida com o eletrodo DDB e observou-se a formação de intermediários de degradação bem como a formação de compostos organoclorados quando se adiciona Cl⁻.

Pereira *et al.*⁶⁶ em 2012 estudaram a remoção de bisfenol A em um reator do tipo filtro prensa com diferentes materiais anódicos (Nb/DDB, Ti-Pt/b-PbO₂ e TiO₂-RuO₂). Os parâmetros como fluxo do reator, pH, densidade de corrente e adição de NaCl foram avaliados. Eletrodo DDB apresentou maior eficiência nas densidades de corrente aplicadas de 25 e 30 mA cm⁻² sem adição de NaCl.

Estudo comparativo da remoção do corante reativo azul 19 foi realizado por Degaki *et al.*⁶⁷. Foi utilizada uma solução com 500 mg L⁻¹ de corante em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e como ânodo foram utilizados os eletrodos Ti/TiO₂RuO₂ e Nb/DDB. Os experimentos foram

realizados na ausência e presença de Cl^- . O ânodo Nb/DDB apresentou alta eficiência na remoção da cor da solução e na remoção da DQO. Na presença de íons Cl^- ambos os eletrodos apresentaram eficiência da remoção da cor. Deste modo, a eficiência do eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$ é melhorada com a presença de espécies de cloro ativo (Cl_2 , HClO ou ClO^-) e a eficiência do eletrodo Nb/DDB pode ser relacionada com a geração de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos na superfície do eletrodo.

Sáez *et al.*⁶⁸ estudaram a eletrooxidação de um efluente real proveniente de uma indústria química contendo polímeros solúveis com diferentes pesos moleculares e alta DQO. Os autores compararam dois eletrodos, DSA- O_2 [®], Pb/PbO₂, grafite e Si/DDB. Além disso, avaliou-se a influência do eletrólito e da densidade de corrente aplicada. O uso de eletrodos do tipo DSA[®] não foi satisfatório para remover a carga orgânica do efluente. Os eletrodos do Pb/PbO₂ e DDB mostraram alta eficiência na remoção de DQO e COT. Entretanto, o uso de Pb/PbO₂ pode promover a liberação de íons chumbo para o meio reacional.

Para remoção de tetrahidrofurano, Urtiaga *et. al.*⁶⁹, utilizaram uma célula em fluxo de compartimento único e Si/ DDB como eletrodo de trabalho. Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se efluente real de uma empresa de fabricação de borracha e a concentração inicial de composto foi nivelada para uma faixa de 500 e 1100 mg L⁻¹ e adicionou-se Na₂SO₄ ou NaCl como eletrólito suporte devido à baixa condutividade da solução. Os autores reportaram que a redução da DQO foi de 60% após 60 min e aplicação de 30 mA cm⁻² e 95,5% na densidade de corrente de 120 mA cm⁻².

Scialdone *et al.*⁷⁰ estudaram a remoção do corante ácido laranja 7 por diferentes eletroquímicos. Em relação à oxidação direta, os autores utilizaram eletrodo Nb/ DDB, Na₂SO₄ como eletrólito suporte e concentração inicial de corante de 0,43 mmol L⁻¹. Além disso, os experimentos foram realizados em uma célula de compartimento único em fluxo. A remoção da DQO foi elevada com pequena formação de intermediários de degradação e houve remoção completa da coloração do efluente.

A eletrooxidação do composto 1-hidroxi-2,4-dinitrobenzeno foi estudada por Quiroz *et al.*⁷¹ utilizando diferentes tipos de eletrodos (Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, Ti/Ir_xRu_ySnO₂ e Si/DDB). Os autores observaram que a remoção do composto é dependente do material anódico utilizado bem como da densidade de corrente aplicada. A maior eficiência foi obtida com o ânodo Si/DDB com completa mineralização.

A remoção eletroquímica da cianotoxina microcistina foi investigada por Liao *et al.*⁷² em 2014. Os autores utilizaram como solução inicial 1 mg L⁻¹ de microcistina em 0.01 mmol L⁻¹ de NaNO₃. Os autores obtiveram a remoção completa do composto.

No que se refere à degradação do inseticida MP, alguns trabalhos na literatura reportam a degradação por processos eletroquímicos conforme Tabela 6. Entretanto, a remoção deste inseticida utilizando eletrodo do tipo DDB vem sendo investigada pelo nosso grupo e os dados serão apresentados nesta tese.

Tabela 6. Métodos eletroquímicos utilizados na remoção do inseticida MP

Método de tratamento	Condições	Eficiência	Referência
Eletroquímico	Ânodo: Ti/Pt Eletrólito: NaCl (pH ajustado 2,5) [MP] ₀ : 4300 mg L ⁻¹ DQO (Reator em fluxo) j: 430- 510 mA cm ⁻²	Redução DQO 86,3% e consumo de energia de 2,03 kWh (kg DQO) ⁻¹	73
Eletroquímico	Ânodo: Ti/Pt ₉₀ -Ir ₁₀ Eletrólito: NaCl (0,7-4,0%) [MP] ₀ : 0,25mg L ⁻¹ j: 310-1131mA cm ⁻² (Reator em fluxo)	Completa degradação de MP: 30 min Redução da DQO: 90% após 90 min	74
EletroFenton	Ânodo: tecido de carbono Eletrólito: Meio ácido (H ₂ SO ₄ , HClO ₄ e HNO ₃) [MP] ₀ : 0,13 e 0,20 mmol L ⁻¹ (34,2 e 52,6 mg L ⁻¹) j: 60-150 mA cm ⁻²	Melhores resultados obtidos em pH 3 Completa mineralização: 8 hrs Completa degradação de MP: 1 hr	75

Em relação ao inseticida CP, alguns trabalhos reportam a degradação eletroquímica com diferentes tipos de ânodos, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7. Métodos eletroquímicos utilizados na remoção do inseticida clorpirifós

Método de tratamento	Condições	Eficiência	Referência
Eletroquímico	Ânodo: Nb/PbO ₂ Eletrólito: H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ [CP] ₀ : 450, 220 e 115 mg L ⁻¹ (DQO) j: 10–50 mA cm ⁻²	Remoção de DQO: 76% após 10 h e temperatura de 70 °C e j= 50 mA cm ⁻²	76
Eletroquímico	Ânodo: Si/DDB (dopagem 3.500 ppm B/C) Eletrólito: H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ [CP] ₀ : 450, 220 e 115 mg L ⁻¹ (DQO) j: 10–30 mA cm ⁻²	Remoção de DQO: 100% após 6 h e temperatura de 70 °C e j= 20 mA cm ⁻²	77
Eletroquímico	Ânodo: Si/DDB Eletrólito: 0,5–2 g L ⁻¹ de NaCl [CP] ₀ : 2498 mg L ⁻¹ (DQO) j: 30–70 mA cm ⁻²	Remoção de DQO: 63% após 2 h e temperatura de 25 °C e j= 70 mA cm ⁻²	78

A utilização de DDB como ânodo para remoção de CP tem sido reportada e os resultados apresentados nesta tese serão comparados com os dados da literatura.

Além disso, este grupo de pesquisa (GPEA-Grupo de Processos Eletroquímicos e Ambientais) também vem desenvolvendo estudos na aplicação de eletrodos de DDB na remoção de diversos poluentes, tais como: corantes, herbicidas e inseticidas.⁷⁹⁻⁸¹

Os despejos de indústrias fabricantes de pesticidas constituem-se um risco permanente devido ao despejos normalmente gerados e as reais possibilidades de descargas acidentais do processo industrial e problemas operacionais nas estações de tratamento. Deste modo, os eletrodos de DDB vêm sendo continuamente estudados e apresentam resultados promissores na remoção de espécies orgânicas. Contudo, alguns fatores precisam ser elucidados, principalmente em relação à composição dos eletrodos DDB e a eficiência de degradação. Uma ferramenta promissora na caracterização topográfica e eletroquímica de diferentes materiais é denominada Microscopia Eletroquímica de Varredura (designada de SECM, do inglês *Scanning Electrochemical Microscopy*). Uma breve descrição desta técnica será apresentada no item a seguir.

1.4. Microscopia eletroquímica de varredura

A técnica de SECM é baseada no fluxo de corrente que flui através de um pequeno eletrodo (geralmente um ultramicroeletrodo com diâmetro de 10 μm).⁸² A ponta do ultramicroeletrodo (designado como *tip*) é movida próximo à superfície do substrato, o qual está imerso em uma solução com espécies eletroativas. A corrente no *tip* varia de acordo com a composição da solução, a distância entre a ponta do eletrodo e o substrato e a própria natureza do substrato.⁸³

A ponta do eletrodo pode se mover nas direções x, y e z com velocidade constante na ordem de $\mu\text{m s}^{-1}$. As imagens obtidas revelam informações sobre a atividade química e eletroquímica na superfície e na topografia do substrato. O sinal em SECM aumenta com o fluxo da corrente faradaica decorrente da reação de transferência de elétrons na ponta do ultramicroeletrodo.⁸⁴

Na Figura 3 pode-se observar o aparato instrumental do SECM. O substrato geralmente é fixo na parte de baixo da célula, o qual pode ser condutor, semicondutor ou isolante. A outra parte é composta por um bipotenciostato o qual monitora a corrente e aplica potenciais independentes no ultramicroeletrodo e no substrato. O sistema de posicionamento é responsável pelo deslocamento do microeletrodo com alta precisão e é composto por um

motor de passo e uma cerâmica piezelétrica. O computador realiza a aquisição de dados e o controle do sistema de posicionamento.⁸³

Figura 3. Representação esquemática do aparato instrumental do SECM.

Adaptação: BARD, A. J., *et al.*, 2000.

Quanto ao princípio de operação destacam-se os seguintes modos: modo *feedback*, modo geração/ coleção e coleção/ geração.

- Modo *feedback*

Nesse modo, o eletrodo é polarizado em um potencial constante e suficiente para que seja observada uma reação das espécies eletroativas. A corrente é controlada pelo transporte de massa e para um eletrodo no formato de disco, a corrente do estado estacionário ($i_{t,\infty}$) é dada por :

$$i_{t,\infty} = 4 n F D C a \quad (4)$$

Tal que n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão e C é a concentração no *bulk* da solução das espécies eletroativas e a é raio do eletrodo.⁸²

O modo *feedback* pode ser operado no modo negativo ou positivo. (Figuras 4a e 4b). No primeiro modo, a superfície pode diminuir o fluxo de massa das espécies reagentes pelo

bloqueio do caminho de difusão e a corrente diminui. No segundo modo, a aproximação do eletrodo em relação da superfície do substrato pode promover um aumento da corrente do tip. A partir desse modo de operação, é possível estimar a curva de aproximação e a posição do eletrodo. Além disso, pode-se avaliar a condutividade do substrato.⁸²

Figura 4. Representação esquemática dos modos de operação em SECM: (a) *feedback* negativo, (b) *feedback* positivo, (c) substrato geração/ tip coleção e (d) tip geração/ substrato coleção.

Adaptação: LU, X., *et al.*, 2007.

- Modo geração/coleção e coleção/ geração

Nesse modo de operação não há espécie redox na solução a ser utilizada, entretanto o substrato gera espécies no decorrer do experimento (Figuras 4c e 4d). O *tip* é mantido a um potencial onde a reação do eletrodo ocorre e o substrato é mantido em um potencial diferente onde o produto da reação do *tip* irá reagir e então esta informação será coletada.⁸⁶

A imagem obtida nesse modo proporciona a distribuição espacial de diferentes espécies e os respectivos perfis de concentração. Esse método vem sendo utilizado em diversas aplicações como em corrosão e reações catalíticas heterogêneas.

2. Objetivos

Diante do panorama apresentado e da preocupação com a contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos, o objetivo desta tese foi caracterizar os eletrodos de diamante dopado com boro sobre substrato de titânio (Ti/DDB) com diferentes níveis de dopagem (15.000 e 30.000 ppm da relação B/C) e aplicá-los na degradação eletroquímica de dois poluentes organofosforados: MP e CP. A partir dos resultados foi possível relacionar a eficiência do processo eletroquímico de tratamento com a composição do eletrodo.

3. Procedimento experimental

3.1. Preparação dos eletrodos DDB

Os eletrodos Ti/DDB foram produzidos pelo grupo Labemac do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) coordenado pela Dra. Neidenêi Gomes Ferreira. Tais eletrodos foram produzidos pelo método CVD sobre substrato de titânio. Inicialmente, o substrato de titânio (25 x 25 x 0,7 mm) foi jateado com pérolas de vidro para aumentar sua rugosidade. Em seguida foi submetido ao tratamento de semeadura com pó de diamante (0,25 μm) suspenso em hexano. Para o crescimento foi utilizado uma mistura gasosa constituída por 98% de H_2 e 2% de CH_4 em um fluxo total dos gases de 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (sccm). A temperatura e pressão no reator foram 923 K e 5.332 Pa (40 torr), respectivamente. A dopagem do filme com boro foi realizada por meio de um fluxo adicional de H_2 passando por uma solução de B_2O_3 dissolvido em metanol nas concentrações de 15.000 ppm e de 30.000 ppm, e os eletrodos foram designados de DDB₁₅ e DDB₃₀ respectivamente, mantendo constante esse fluxo em 140 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ com tempo de deposição total do filme de 7 h e espessura do filme de 5 μm .

3.2. Caracterização dos eletrodos DDB

3.2.1. Caracterização estrutural e morfológica

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB foram utilizadas as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Difractometria de Raios X, Microscopia Óptica Digital e técnicas eletroquímicas (Voltametria Cíclica e SECM). Essas técnicas foram importantes para o estudo do crescimento dos filmes DDB, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade e estrutura dos mesmos.

As imagens de MEV dos filmes foram realizadas em um equipamento Jeol JSM-5310. Essa técnica é muito utilizada na análise da morfologia superficial e a forma e tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com alta resolução. Além disso, utilizou-se um Microscópio Digital Óptico da marca HIROX KH-7700 do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (Prof. Dr. Sérgio A. S. Machado) para obtenção de imagens de digitais dos filmes com aumento de 700 vezes.

A qualidade dos filmes foi analisada a partir de espectros Raman utilizando um equipamento fabricado pela Ranishaw, modelo 2000 com um laser de argônio para a excitação (514,5 nm) com configuração de retroespalhamento. Essa técnica torna-se importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados bem como avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino. Outra aplicação importante desta técnica é estimar o nível de dopagem, de cada filme pelo ajuste do pico em 500 cm^{-1} . Para a realização de medidas de Difractometria de Raios X utilizou-se um difratômetro de Raios X de alta resolução Philips X' Pert MRD com monocromador de grafite e radiação Cu K α . A análise dos difratogramas foi realizada tomando-se como referências a base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). As análises de MEV, Espectroscopia Raman e Difração de Raios X foram realizadas no LAS/ INPE.

3.2.2. Caracterização eletroquímica

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-302 em uma célula de compartimento único em formato cilíndrico de polipropileno com volume de solução de 350 mL (Figura 5) com uma tela de platina como eletrodo auxiliar, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L $^{-1}$) e DDB como eletrodo de trabalho com área geométrica exposta de aproximadamente $4,15\text{ cm}^2$ em H $_2$ SO $_4$ 0,1 mol L $^{-1}$ e velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} para determinar o intervalo de potencial. Além disso, realizou-se o estudo de VC utilizando uma solução de K $_3$ [Fe(CN) $_6$] 1 mmol L $^{-1}$ em H $_2$ SO $_4$ 0,1 mol L $^{-1}$ previamente deaerada com N $_2$ por 5 minutos com velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} , varredura no iniciando sentido catódico e faixa de potencial entre -1,5 a 2,8 V.

Figura 5. Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

Os experimentos de SECM foram realizados no Electrochemistry Group da University of Southampton, com a supervisão do Prof. Dr. Guy Denuault. Utilizou-se uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL (Figura 6), tela de Pt como eletrodo auxiliar e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência (designado de ECS). Um ultramicroeletrodo de platina foi utilizado como tip (diâmetro 25 μm). Antes de cada experimento, o tip foi polido utilizando um filme de óxido de alumínio de 1 μm de espessura (3 M 261X 1.0 MIC 215x280 mm). A razão entre o raio do material isolante (vidro) e o raio da platina foi medida com um microscópio eletrônico de varredura com pressão ambiental com detector GSE (do inglês, *gaseous secondary electron detector*) da marca Thermo Scientific, XL 30. As amostras de DDB foram limpas com acetona em banho ultrassônico por 5 min. Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da marca Uniscan Instrument, modelo PG0580R com unidade de controle SECM370 Control Unit e M370 como software.

Voltametrias no estado estacionário foram realizadas com solução de ferrocenometanol 1 mmol L^{-1} (designado de FcMeOH) em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e faixa de potencial entre -0,2 e +0,6 V vs. ECS. Curvas de aproximação foram reportadas ao longo do eixo Z com velocidade de aproximação 1 $\mu\text{m s}^{-1}$ em direção ao substrato DDB. O tip foi polarizado +0,4 V vs. ECS (para promover a

oxidação de FcMeOH) enquanto o eletrodo DDB foi polarizado em $-0,1$ V vs. ECS para regenerar as espécies FcMeOH. Os microposicionadores SECM e a célula foram mantidos em uma gaiola de Faraday e todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Figura 6. Célula eletroquímica usada nas medidas de SECM.

3.3. Sistema eletroquímico para eletrooxidação dos inseticidas

As degradações eletroquímicas foram realizadas no mesmo sistema da Figura 5 e com eletrodo de trabalho DDB posicionado no centro da base da célula com área geométrica exposta de $4,15\text{ cm}^2$.

Todos os ensaios de degradação foram realizados com temperatura de $25,0 (\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C})$ e agitação mecânica constante. As eletrólises foram realizadas em modo galvanostático em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT-302 acoplado a um booster de corrente BSRT-10A e controlado pelo software GPES. Antes de cada eletrólise, a superfície do eletrodo DDB foi lavada com álcool isopropílico em um banho ultrassônico por 5 min.

Para degradação eletroquímica do MP utilizou-se a emulsão comercial (emulsão concentrada FOLISUPER 600 BR- Agripec[®] 60% m/v) com concentração total de 100 mg L^{-1} , ou seja, aproximadamente 60 mg L^{-1} de MP (valor inicial de COT da solução = $39,09 \pm$

2,25 mg L⁻¹) a qual foi dispersa em 0,35 L do eletrólito H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Aplicaram-se as densidades de corrente de 5, 10, 25, 50 e 100 mA cm⁻². Além disso, foi realizado um experimento com 60 mg L⁻¹ MP padrão (Sigma-Aldrich; 99.9% pureza) aplicando-se a densidade de corrente de 100 mA cm⁻² para identificar os possíveis intermediários formados no processo de degradação.

O inseticida comercial CP (SABRE Dow AgroScience[®]- 45 m/v) foi utilizado na preparação das soluções com concentração total de 140 mg L⁻¹, ou seja, 63 mg L⁻¹ de CP (valor inicial de COT da solução= 40,05 mg L⁻¹ ± 1,45 mg L⁻¹) em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. A eletrooxidação foi realizada aplicando as densidades de corrente de 5, 10, 25, 50 e 100 mA cm⁻². Foi realizado um experimento utilizando 63 mg L⁻¹ CP padrão (Sigma-Aldrich; Pestanal[®] – 99.9% pureza) aplicando-se a densidade de corrente de 100 mA cm⁻² para identificar os possíveis subprodutos formados.

Experimentos em triplicata foram realizados na melhor condição encontrada para a degradação de cada poluente e os erros das medidas foram calculados com limite de confiança de 95%.

3.4. Procedimentos analíticos

Espectros na região do UV/Vis foram registrados em um espectrofotômetro da Varian Cary 50 Scan na faixa de 200 a 800 nm utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Ao final de cada processo eletrolítico realizou-se a determinação da remoção da matéria orgânica com um analisador de carbono orgânico total (COT) modelo TOC-VCPN Shimadzu e o aumento da condutividade foi medida utilizando um condutivímetro Digimed DM-3.

Análises de CLAE permitiram examinar a composição da solução em estudo durante as eletrólises qualitativa e quantitativamente. Utilizou-se um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu modelo 20A com detector UV SPD-20 A. Para o inseticida MP utilizou-se como fase estacionária uma coluna de fase reversa (C₁₈ Varian Pursuit 5, 250 x 4,6 mm) e como fase móvel utilizou-se acetonitrila (M.Tedia) /água ultrapura (60:40), fluxo de 0,8 mL min⁻¹, temperatura do forno de 40 °C e comprimento de onda de 277 nm. Para o inseticida CP utilizou-se a mesma fase estacionária e como fase móvel utilizou-se acetonitrila (M.Tedia) /água ultrapura (80:20), fluxo de 0,8 mL min⁻¹, temperatura do forno de 40 °C e comprimento

de onda de 289 nm. Antes de cada medida espectrofotométrica (espectrofotometria na região do UV-Vis e CLAE), cada alíquota foi diluída em metanol uma vez que os compostos são emulsões comerciais que apresentam turbidez. As curvas de calibração de cada composto foram construídas utilizando reagentes padrões de cada inseticida.

Além disso, utilizou-se o sistema CLAE acoplado a um detector de arranjo de diodos designado de CLAE-DAD (Shimadzu modelo SPD-M20A) para analisar os possíveis intermediários formados na eletrooxidação dos inseticidas. Utilizou-se solução com 3, 5, 6-tricloro-2-piridina (designado de TCP, Sigma-Aldrich; Fluka[®] - 99.9% de pureza) para confirmar o intermediário formado a partir do tempo de retenção nas mesmas condições cromatográficas bem como o espectro UV-Vis obtido pelo CLAE-DAD.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos eletrodos DDB

Os eletrodos DDB utilizados neste trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas, as quais permitiram analisar o crescimento do carbono diamante bem como a dopagem com boro nos filmes.

4.1.2. Caracterização morfológica e estrutural

As imagens de MEV dos filmes de DDB permitiram analisar suas superfícies, bem como verificar se o crescimento ocorreu de maneira regular como mostrado na Figura 7.

Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x dos eletrodos (a) DDB₁₅ e (b) DDB₃₀.

Diversos fatores podem promover a fragilidade dos filmes de DDB crescidos pelo método CVD sobre substrato de titânio. O principal fator refere-se à diferença do coeficiente de expansão térmica (α) destes dois materiais (tal que $\alpha_{Ti} = 0,86 \times 10^{-5}$ e $\alpha_{diamante} = 0,81 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Além disso, pode ocorrer a formação de intermediários no processo de crescimento tal como o hidreto de titânio. Assim, os filmes DDB podem conter rachaduras e delaminações durante esse processo. As imagens MEV apresentadas mostraram que houve crescimento regular para os dois filmes e sem a presença de fissuras ou delaminações. Além disso, é possível observar que os filmes apresentam-se altamente rugosos, entretanto o substrato (titânio) não é exposto e assim, o filme foi crescido em toda superfície do substrato.

O processo de crescimento é do tipo de crescimento colunar e os grãos apresentam cristalinidade aleatória apresentando caráter microcristalino com cantos definidos. Além disso, é possível observar que o tamanho dos grãos é diferente para cada filme. O eletrodo mais dopado (DDB₃₀) apresenta menor tamanho de grão e os mesmos estão mais aglomerados e bem definidos se comparado ao eletrodo DDB₁₅. Pode-se dizer que a diferença no nível de dopagem promoveu uma diferença na morfologia dos filmes e deste modo, espera-se uma diferença na eficiência de degradação dos poluentes orgânicos.

Realizou-se estudo em um Microscópio Digital Óptico para verificar os aspectos morfológicos dos filmes depositados sobre titânio (Figura 8).

Figura 8. Imagens de Microscopia Digital Óptica das amostras de DDB com 700 x de aumento dos eletrodos (a) DDB₁₅ e (b) DDB₃₀.

As imagens mostram a rugosidade dos filmes DDB, tal que a região em azul marinho é a região mais baixa e em vermelho a parte mais alta do filme (em relação ao filme de DDB e não ao substrato). Os filmes apresentam irregularidades em suas topografias, com a presença de vales na sua superfície. Esse perfil topográfico pode ser relacionado com a eficiência desses materiais como materiais anódicos no processo eletroquímico de tratamento de efluentes. Espera-se que o eletrodo mais dopado (DDB₃₀) apresente maior eficiência, uma vez que este eletrodo é mais rugoso e com maior altura do filme.

A partir dos espectros de espalhamento Raman foi possível investigar a microestrutura dos filmes depositados sobre titânio fornecendo informações quanto à dopagem e a presença de ligações do tipo sp^3 e sp^2 . Na Figura 9 observam-se os espectros Raman obtidos para os dois eletrodos em estudo.

Figura 9. Espectros de Espalhamento Raman dos eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ crescidos em tempo de deposição de 7 h.

FONTE: ALVES, S.A., *et al.*, 2012.

Observou-se a presença da linha característica do diamante em 1.332 cm^{-1} referente a ligações C-C do tipo sp^3 e uma banda em 1.200 cm^{-1} que pode ser devido à desordem na estrutura do diamante pela dopagem com boro. Também observou-se o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} , que pode ser associada aos modos de vibração de pares de boro que podem causar distorção na rede do diamante.⁸⁸ Assim, para os dois eletrodos em estudo

observou-se a formação de diamante bem como a incorporação de boro, mas impurezas como carbono grafite estão presentes nos dois filmes. Além disso, pode-se observar que as intensidades dos picos são diferentes entre os dois eletrodos. As bandas relacionadas com a dopagem de boro (500 e 1200 cm^{-1}) apresentam-se mais intensas com o eletrodo mais dopado, evidenciando que houve aumento no nível de dopagem. Observou-se uma banda em torno de 1.500 cm^{-1} com o eletrodo DDB₃₀ pode ser atribuída à banda-G (banda gráfitica), indicando a presença da formação de carbono grafite. Entretanto esta banda não é bem definida.

A concentração de boro pôde ser calculada para as duas amostras a partir dos ajustes do pico em 500 cm^{-1} (com a combinação de formas de linha Gaussiana e Lorentziana, onde existe uma relação entre o número de onda, ω , da componente Lorentziana e com a concentração de boro nos filmes). Esta relação obedece à expressão abaixo (equação 5)^{89,90}:

$$B / \text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048\omega) \quad (5)$$

A partir dessa equação os ajustes foram realizados e obtiveram-se as concentrações de boro para cada eletrodo conforme Tabela 8.

Tabela 8. Concentração de boro estimada para os eletrodos DDB

Eletrodo	Concentração de boro (átomos cm^{-3})
DDB ₁₅	$7,09 \times 10^{20}$
DDB ₃₀	$1,10 \times 10^{21}$

Os filmes são altamente dopados, porém existe uma diferença de portadores de carga quando se aumenta a dopagem de cada filme. O eletrodo mais dopado apresenta 1,5 vezes mais átomos de boro do que o eletrodo menos dopado. Além disso, observam-se que os filmes apresentam alto nível de dopagem quando comparados a outros trabalhos na literatura (concentração de boro de aproximadamente 1×10^{20} átomos cm^{-3}).

Para a identificação das fases presentes nos filmes DDB realizou-se estudo de Difractometria de Raios X com as amostras em estudo com ângulo de incidência de 1° ao longo da faixa de 10° a 100° . Esta geometria de ângulo rasante permite a identificação das fases presentes nos filmes DDB uma vez que a profundidade de penetração dos Raios X é reduzida. O ângulo de difração (θ) depende do comprimento de onda dos Raios X e da distância (d) entre os planos e deste modo as interferências construtivas obedecem a lei de Bragg, conforme a seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Os difratogramas obtidos para os dois eletrodos podem ser vistos na Figura 10.

Figura 10. Espectros de Raios X dos eletrodos (a) DDB₁₅ e (b) DDB₃₀.

Observa-se pela presença dos picos em 44° e 75° , os quais se referem à fase carbono diamante com planos (111) e (220), confirmando a cristalinidade do material. Além disso, observou-se a formação de outras fases como TiC e TiH, as quais podem ser relacionadas ao processo de crescimento do filme uma vez que durante o processo CVD, carbono e hidrogênio, presentes na atmosfera gasosa podem se difundir na matriz do titânio formando estas fases.

4.1.3. Caracterização eletroquímica

4.1.3.1. Voltametria cíclica

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando a técnica de VC. Primeiramente realizou-se o estudo em eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para analisar a faixa de potencial de cada eletrodo estudado neste eletrólito (Figura 11).

Figura 11. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} e temperatura de 25°C sem nenhum tratamento superficial prévio.

FONTE: ALVES, S.A., *et al.*, 2012.

A partir dos voltamogramas cíclicos é possível observar as características intrínsecas desse material como baixa corrente capacitiva e ampla faixa de potencial, a qual é semelhante aos valores obtidos em diversos trabalhos da literatura.⁹¹⁻⁹³ Eletrodos DDB apresentam elevados potenciais de desprendimento de oxigênio e hidrogênio se comparado a outros materiais tais como platina e carbono vítreo. Essa é uma característica importante, pois é possível investigar diversas reações redox sem interferência das reações de descarga da água.

94

O efeito do aumento do teor de dopante na faixa de potencial para as reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio também pôde ser avaliado. Observa-se que o intervalo de potencial para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ são 3,3 e 3,0 V, respectivamente. O intervalo de potencial pode ser considerado como uma estimativa do comportamento do eletrodo em relação ao seu comportamento eletroquímico, bem como sua resposta frente à oxidação eletroquímica. A reação de desprendimento de O₂ iniciou-se em aproximadamente 2,2 V para ambos os eletrodos. Esses valores evidenciam que os eletrodos em estudo são promissores na aplicação em eletrooxidação de compostos devido ao alto sobrepotencial de desprendimento de O₂ e assim espera-se que esses eletrodos sejam eficientes na oxidação eletroquímica, pois a reação de desprendimento de O₂ é uma reação competitiva com o processo de oxidação eletroquímica através da geração de radicais hidroxila.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos DDB pode ser influenciado por diferentes fatores, tais como: estrutura cristalográfica, grupos superficiais, nível de dopagem e quantidade de carbono com ligações do tipo sp² e sp³. Nesse sentido, diversas reações redox podem ser utilizadas para caracterizar esse tipo de eletrodo. Deve-se ressaltar que as reações eletroquímicas são classificadas em reações de esferas externas e internas. As reações de esfera externa são aquelas que os reagentes e os produtos não interagem fortemente com a superfície do eletrodo. Um exemplo desse tipo de reação é o sistema [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}. Nas reações de esfera interna ocorre forte interação entre os reagentes e os produtos com a superfície do eletrodo. Dentre as reações de esfera interna destacam-se o sistema quinona/hidroquinona e a oxidação e redução da água.⁹⁵

Para verificar o efeito do nível de dopagem em relação à cinética de transferência eletrônica, realizou-se estudo com um sistema redox conhecido na literatura (Fe(CN)₆^{3-/4-}) conforme Figura 12. Esse sistema redox apresenta reação de esfera externa, entretanto sua resposta depende das funções químicas terminais da superfície do eletrodo de diamante e diversos trabalhos relatam a alta sensibilidade desse par frente à terminação da superficial

bem como o nível de dopagem dos eletrodos DDB. ⁹⁶⁻⁹⁸ Logo, esse sistema foi escolhido para os estudos de voltametria cíclica. Verificou-se o processo de transferência eletrônica com os dois eletrodos em meio ácido sem nenhum tratamento superficial prévio, ou seja, com terminação superficial de hidrogênio.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ com solução de K₃[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de 30 mV s⁻¹.

FONTE: ALVES, S.A., *et al.*, 2012.

Observou-se que o teor de boro promove uma diferença na transferência eletrônica do sistema redox em estudo. Os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ apresentaram picos bem definidos e os valores de E_{pa} , E_{pc} e ΔE_p podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de E_{pa} , E_{pc} e ΔE_p obtidos para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ em $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L⁻¹ e H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹

Eletrodo	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
DDB ₁₅	517	237	280
DDB ₃₀	456	333	123

Notou-se que a diferença no nível de dopagem proporcionou ao eletrodo diferença na sua eletroatividade tal que o eletrodo com maior nível de dopagem apresenta cinética mais rápida de transferência de elétron com valor de ΔE_p 2,3 vezes menor que o valor obtido para o eletrodo DDB₁₅. Além disso, o eletrodo DD₁₅ apresenta maior resistência quando comparado ao eletrodo DDB₃₀. Segundo Pleskov⁵⁰ em 2002, eletrodos mais fortemente dopados tendem a apresentar comportamento mais reversível que eletrodos moderadamente dopados. A partir desses resultados espera-se que os eletrodos mais dopados apresentem melhor eficiência na remoção eletroquímica dos inseticidas organofosforados em estudo.

4.1.3.2. Microscopia eletroquímica de varredura

SECM é uma técnica eletroquímica relativamente recente (década de 80) e vem sendo aplicada em diversos materiais e processos. Um dos principais parâmetros em SECM é a determinação do R_g , o qual é calculado pela seguinte equação:

$$R_g = \frac{r_{vidro}}{a} \quad (7)$$

Onde r_{vidro} é o raio do material isolante, nesse caso vidro e a é o raio do ultramicroeletrodo conforme esquema da Figura 13a. Na Figura 13b pode-se observar a imagem GSE do ultramicroeletrodo utilizado.

Figura 13. (a) Representação esquemática do *tip* e (b) imagem GSE do ultramicroeletrodo de Pt.

Os valores obtidos foram: $r_{vidro} = 135 \mu\text{m}$ e $a = 23 \mu\text{m}$. Logo, o R_g medido tem valor aproximado de 6. O valor de R_g é importante na resposta de SECM uma vez que quanto menor o valor, maior será a sensibilidade da resposta. Além disso, os valores teóricos serão utilizados nos cálculos de curvas de aproximação.

A Figura 14a mostra a voltametria do estado estacionário para um ultramicroeletrodo de Pt em solução de FcMeOH.

Figura 14. (a) Voltamograma cíclico do ultramicroeletrodo de Pt ($\varnothing$ 25 μm) em FcMeOH (1 mmol L^{-1}) em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e (b) Cronoamperometria do ultramicroeletrodo de Pt ($\varnothing$ 25 μm) com potencial aplicado de 0,1 e 0,4 V (vs. ECS).

O voltamograma apresenta perfil sigmoidal com pequena histerese, conforme previsto. A corrente limite obtida foi de 3,1 nA e é consistente com o valor teórico de 3,1 nA, o qual foi calculado pela equação 4 descrita na seção 1.4.3.2. Foram os usados os seguintes valores: $n=1$, $D= 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $a= 12,5 \text{ cm}$ e $C= 1 \text{ mmol L}^{-1}$.

O estudo cronoamperométrico foi realizado para verificar a estabilidade da corrente limite durante os experimentos de SECM. Para isso aplicou-se potencial de 0,1 V (vs ECS) por 20 s e 0,4 V (vs ECS) durante 400 s, conforme Figura 14b. Observou-se que a corrente se manteve estável, então obteve-se as curvas de aproximação. Estas curvas foram obtidas com os dois eletrodos DDB com as mesmas condições descritas acima e na Figura 15 pode-se observar uma representação esquemática dos experimentos realizados no modo *feedback*.

Figura 15. Representação esquemática do modo *feedback* aplicado nos experimentos com amostras de DDB e eixos SECM.

Os valores de corrente foram normalizados ($N_{i,t}$) segundo a equação:

$$N_{i,t} = \frac{i_t}{i_{lim}} \quad (8)$$

Onde i_t é a corrente do *tip* e i_{lim} é a corrente na distância infinita (corrente limite). A distância com que o *tip* se aproxima do substrato foi normalizado de acordo com a seguinte equação:

$$L = \frac{d}{a} \quad (9)$$

Tal que d é a distância entre o eletrodo e o substrato e a é o raio do ultramicroeletrodo. Na Figura 16 é possível observar a curva de aproximação experimental obtida com o eletrodo DDB₁₅ e as curvas de aproximação teóricas para o *feedback* positivo (substrato condutor) e *feedback* negativo (substrato isolante).

Figura 16. Curvas de aproximação normalizadas obtidas com eletrodo de Pt (25 μm) aproximando-se do eletrodo de diamante DDB₁₅ em solução FcMeOH 1 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, com potencial do *tip* de +0,4V vs. ECS e potencial do substrato de -0,1V vs. ECS (—) e curvas teóricas para *feedback* positivo (—) e *feedback* negativo (—).

A curva teórica foi calculada a partir da equação abaixo para *feedback* positivo:⁹⁹

$$\frac{i_T}{i_{T,\infty}} \approx \alpha(R_g) + \frac{\pi}{4\beta(R_g) \arctan(L)} + \left(1 - \alpha(R_g) - \frac{1}{2\beta(R_g)}\right) \frac{2}{\pi} \arctan(L) \quad (10)$$

Tal que os valores de α e β foram obtidos a partir das expressões:¹⁰⁰

$$\alpha(R_g) = \ln 2 + \ln 2 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_g}\right)\right) - \ln 2 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_g}\right)\right)^2\right) \quad (11)$$

$$\beta(R_g) = 1 + 0.639 \left(1 - \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_g}\right)\right) - 0.186 \left(1 - \left(\frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{1}{R_g}\right)\right)^2\right) \quad (12)$$

Para o *feedback* negativo utilizou-se a seguinte equação: ¹⁰⁰

$$Ni_T(L, R_g) \approx \frac{\frac{2,08}{R_g^{0,358}} \left(L - \frac{0,145}{R_g} \right) + 1,585}{\frac{2,08}{R_g^{0,358}} (L + 0,0023R_g) + 1,57 + \frac{LnR_g}{L} + \frac{2}{\pi R_g} Ln \left(1 + \frac{\pi R_g}{2L} \right)} \quad (13)$$

A Figura 16 mostrou que o eletrodo DDB apresenta curva de aproximação seguindo a tendência da curva para *feedback* positivo para um condutor puro, indicando que a superfície do eletrodo é condutora. Contudo, observa-se que o eletrodo apresenta condutividade não uniforme ou superfície parcialmente bloqueada. O mesmo comportamento foi observado para outras regiões do eletrodo. Isto pode ser atribuído à rugosidade superficial (análises de MEV Figura 7), e assim diferentes áreas ativas do eletrodo.

Realizou-se o comparativo dos dois eletrodos nas mesmas condições mencionadas de acordo com a Figura 17 abaixo.

Figura 17. Curvas de aproximação normalizadas obtidas com eletrodo Pt (25 μm) aproximando-se dos substratos DDB₁₅ (—) e DDB₃₀ (—) em FcMeOH 1 mmol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , com potencial do *tip* +0,4 V vs. ECS e potencial do substrato de -0,1 V vs. ECS.

Observa-se que o eletrodo mais dopado (DDB₃₀) curva de aproximação com valor de N mais alto se comparado ao eletrodo DDB₁₅. Logo, DDB₃₀ apresenta-se mais condutivo e esse comportamento foi similar nas demais áreas do eletrodo analisadas.

Além disso, foram realizados experimentos de varredura linear (do inglês *line scan*) no modo substrato geração/ *tip* coleção na superfície do eletrodo nas mesmas condições citadas anteriormente no eixo $\pm X$ com os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀, Figuras 18a e 18b, respectivamente.

Figura 18. Varredura linear para o sistema FcMeOH (1 mmol L⁻¹) em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com *tip* Pt (Ø 25 μm) mantido no potencial de 0,4 V e substrato 0,1 V vs. ECS no eixo X com os eletrodos DDB₁₅ (a) e DDB₃₀ (b). A posição do *tip* foi fixada em 10 μm a partir de curva de aproximação.

Neste modo, o eletrodo de diamante foi polarizado para gerar as espécies eletroativas de interesse (0,1 V) enquanto no *tip* as espécies são coletadas no regime de controle difusional (0,4 V). Logo, o *tip* fornece resposta sobre a eletroatividade do material bem como topografia. Os dados foram obtidos com altura de 10 μm a partir das curvas de aproximação.

Observou-se a variação de corrente normalizada conforme o *tip* percorre o substrato. Observa-se que o eletrodo DDB₃₀ apresentou maior variação de corrente, além disso o valor de N para este eletrodo foi maior se comparado ao eletrodo DDB₁₅. Isto pode ser associado à diferença de condutividade do material, bem como a rugosidade dos eletrodos visto que o experimento foi realizado com altura constante e assim valores de N elevados podem ser associados à proximidade dos grãos com o *tip*, conforme representação esquemática apresentada na Figura 19.

Figura 19. Representação esquemática dos experimentos de SECM varredura linear com eletrodo do tipo DDB.

Esses resultados confirmam que os eletrodos de diamante não apresenta superfície uniforme, entretanto não foi possível obter estudos mais precisos como, por exemplo, imagens SECM devido à limitação do equipamento que não elimina os efeitos das diferentes alturas do substrato.

4.2. Degradação eletroquímica dos inseticidas organofosforados

4.2.1. Metil paration

Realizou-se o estudo comparativo de remoção eletroquímica do inseticida MP utilizando eletrodos DDB com dois níveis de dopagem e aplicando as densidades de corrente de 5, 10, 25, 50 e 100 mA cm⁻² em meio ácido (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹).

A densidade de corrente é um dos parâmetros fundamentais em engenharia eletroquímica, pois está diretamente relacionada aos custos operacionais bem como a cinética do processo. O processo de eletrooxidação pode ocorrer de duas maneiras: eletrólise direta e indireta como descrito no item 1.3.1. No caso da eletrólise direta os poluentes são oxidados na superfície do material anódico sem envolvimento com qualquer outra substância química no meio e esse processo ocorre em potenciais menos positivos (antes da reação de desprendimento de oxigênio). Entretanto, quando o processo ocorre na região de desprendimento de oxigênio com formação de intermediários adsorvidos fisicamente ou quimicamente na superfície do eletrodo, tais como radicais hidroxila, é necessário a aplicação de correntes ou potenciais mais positivos e a eficiência de degradação é mais alta se comparada ao primeiro regime.^{30,34}

Conforme observado na Figura 11, os voltamogramas cíclicos dos eletrodos DDB em estudo em eletrólito suporte apresentam reação de desprendimento de oxigênio a partir de 2,4 V aproximadamente, o que corresponde a uma densidade de corrente de 2 mA cm⁻². Entretanto, aplicando-se densidade de corrente < 5 mA cm⁻² não observou-se alteração na concentração ou remoção da matéria orgânica significativa. Deste modo, neste estudo foram aplicadas as densidades de corrente a partir de 5 mA cm⁻².

A escolha do eletrólito também é um parâmetro fundamental no processo eletroquímico de tratamento de efluentes. Nesse trabalho utilizou-se eletrólito ácido devido à alta solubilidade dos compostos nesse meio bem como a alta eficiência de geração de radicais hidroxilas reportada na literatura.^{35,101, 102} Além disso, a eletrooxidação pode ser favorecida em eletrólito contendo os íons SO₄²⁻, ClO₄⁻ ou Cl⁻ conforme descrito por Michaud *et al.*¹⁰³ em 2003. Esses autores observaram que o uso de H₂SO₄ como eletrólito suporte pode haver a formação de íon persulfato a partir da reação dos radicais hidroxilas eletrogerados com ácido sulfúrico:

Esta espécie ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) pode contribuir para eletrooxidação de compostos orgânicos. O uso de eletrólito contendo íons Cl^- aumenta a eficiência de degradação dos compostos orgânicos devido à formação de Cl_2 , contudo pode haver a formação de compostos organoclorados.

Quando HClO_4 é utilizado como eletrólito suporte a reação principal é a formação de H_2O_2 ⁹¹:

Sendo que essa espécie pode difundir para o seio da solução ou ser oxidada formando oxigênio. A partir de trabalhos do grupo, observou-se que a utilização de ClO_4^- como eletrólito suporte pode provocar a delaminação do filme de DDB quando se aplica densidades de corrente elevadas ($\geq 50 \text{ mA cm}^{-2}$). Isso ocorre devido à formação de Cl_2 que acelera a degradação do mesmo em densidades de corrente, de acordo com o mecanismo proposto:

A reação dos íons $\cdot\text{OH}$ presentes no cátodo com os íons ClO_4^- pode ocorrer com a formação de Cl^- em solução.¹⁰⁴ Posteriormente esses íons são oxidados no ânodo formando Cl_2 que provoca a delaminação do eletrodo DDB. Logo, escolheu-se H_2SO_4 como eletrólito suporte para as eletrólises dos inseticidas e no final deste capítulo será abordado uma descrição da estabilidade do ânodo utilizado.

Primeiramente obteve-se os espectros na região do UV-Vis das soluções durante cada eletrólise. O MP apresenta um espectro característico com uma banda com absorção máxima em aproximadamente 275 nm, a qual é atribuída as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do composto orgânico com duplas ligações conjugadas. Nas Figuras 20a e 20b observam-se os espectros das soluções eletrolisadas nas densidades de corrente aplicada de 5 e 100 mA cm^{-2} para o eletrodo DDB₁₅.

Figura 20. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de 5 (a) e (b) 100 mA cm^{-2} com o eletrodo DDB₁₅. Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diluição em metanol.

FONTE: ALVES, S.A., *et al.*, 2013.

A diluição das amostras com metanol foi necessária uma vez que utilizou-se uma emulsão de MP (grau comercial). Assim, observou-se um pequeno deslocamento no comprimento de onda (absorção máxima em 277 nm). Para todas as densidades de corrente

aplicadas observou-se o mesmo perfil com a diminuição da absorbância em 277 nm conforme aumenta-se o tempo de eletrólise bem como a densidade de corrente aplicada (Apêndice A, Figuras 38 e 39). Na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} , o decaimento da absorbância foi mais acentuado que as demais densidades de corrente aplicadas.

Observou-se nos espectros registrados que a absorbância teve seu valor aumentado nos comprimentos de onda de na região de 310 a 400 nm com o aumento da densidade de corrente aplicada. Além disso, esse aumento é mais pronunciado a partir da densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . Aplicando-se a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} a absorbância nessas regiões aumenta até 90 min de eletrólise e depois tem sua intensidade diminuída. Isto pode ser um indicativo da formação de um possível intermediário de degradação, que passa a ser degradado após aplicação de elevadas densidades de corrente e elevados tempo de eletrólise. Esse comportamento foi obtido para os dois eletrodos em estudo.

Para comparar a eficiência dos dois eletrodos a partir dos espectros na região do UV-Vis, calculou-se a diminuição de absorbância (em termos porcentagem) no comprimento de onda de 277 nm conforme Tabela 10.

Tabela 10. Comparação da diminuição de absorbância do inseticida MP utilizando eletrodos DDB nas densidades de corrente aplicadas

j (mA cm^{-2})	DDB ₁₅ (%)	DDB ₃₀ (%)
5	25,2	26,5
10	21,9	24,9
25	35,2	36,4
50	43,2	52,9
100	73,4	94,3

Observou-se que até a densidade de corrente aplicada de 25 mA cm^{-2} os dois eletrodos se comportam de maneira similar na diminuição da absorbância. Entretanto, a partir da densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} o eletrodo mais dopado (DDB₃₀) apresentou-se mais eficiente na diminuição da absorbância com uma diferença expressiva se comparado ao eletrodo DDB₁₅. Na maior densidade de corrente aplicada esse efeito torna-se mais evidente com remoção de absorbância de 94,3%.

A diminuição da absorbância não é conclusiva no que diz respeito à diminuição da concentração do composto uma vez que as eletrólises foram realizadas com formulação comercial com 60% do composto ativo. Para verificar a diminuição da concentração do composto realizou-se o estudo utilizando CLAE com detector UV com comprimento de onda de 277 nm. Este comprimento de onda está relacionado com a quebra do anel aromático do MP.

O perfil cromatográfico do MP caracteriza-se por um pico com tempo de retenção de 3,40 min associado ao eletrólito suporte enquanto o MP apresenta um pico com tempo de retenção de 10,05 min. Nas Figuras 21a e 21b observa-se o perfil cromatográfico após aplicação de 100 mA cm^{-2} nos tempos de eletrólise de 60 e 180 min, respectivamente com comprimento de onda de 277 nm.

Figura 21. Cromatogramas CLAE-UV das soluções eletrolisadas de MP na densidade de corrente aplicada de 100 mA cm^{-2} e tempo de eletrólise de (a) 60 min e (b) 180 min de eletrólise com os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ e eletrólito H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

FONTE: ALVES, S.A., *et al.*, 2013.

Observa-se que após 60 min de eletrólise, o eletrodo mais dopado (DDB₃₀) apresentou maior eficiência na remoção do inseticida uma vez que houve diminuição da área do pico cromatográfico. Após 180 min de eletrólise observou-se que diminuição significativa da área do pico do MP com ambos os eletrodos. Contudo, utilizando o eletrodo DDB₃₀ observou-se a área do pico é menor do que a área obtida com o eletrodo DDB₁₅. Logo, pode-se dizer que com ambos os eletrodos houve a ruptura do anel aromático, mas o eletrodo mais dopado apresentou maior eficiência na quebra do anel.

Para se obter resultados quantitativos a partir das análises de CLAE-UV, construiu-se uma curva de calibração com reagente padrão e calculou-se a concentração ao final de cada ensaio de degradação nas densidades de corrente aplicadas conforme Figura 22.

Figura 22. Variação da porcentagem de remoção do inseticida MP a partir de análises CLAE-UV para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ nas densidades de corrente aplicadas em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Em geral, observou-se que para ambos os eletrodos em estudo ocorre a diminuição da concentração conforme aumenta-se a densidade de corrente aplicada. Aplicando-se a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} observou-se que a diminuição da concentração foi menor quando comparada a densidade de corrente aplicada de 10 mA cm^{-2} para ambos os eletrodos. Este comportamento pode ser atribuído a mudança de regime, tal que quando se aplica pequenas densidades de corrente a reação principal é a oxidação da matéria orgânica e quando aumenta-se a densidade de corrente aplicadas reações secundárias podem ocorrer (como por exemplo, o desprendimento de oxigênio e a reação de formação de persulfato a partir do eletrólito suporte). Assim, na densidade de corrente aplicada de 25 mA cm^{-2} a descontinuidade dos resultados pode ser atribuída a competitividade das reações na célula eletroquímica.

Contudo, em todas as densidades de corrente aplicadas o eletrodo mais dopado (DDB_{30}) apresentou maior eficiência na diminuição de concentração do MP corroborando com os resultados obtidos por espectrofotometria na região do UV-Vis. Na maior densidade de corrente aplicada houve maior remoção da concentração do MP utilizando o eletrodo DDB_{30} atingindo valor máximo de aproximadamente 86%.

O estudo cinético para reação entre o inseticida MP e os radicais hidroxilas foi realizado a partir dos dados obtidos por CLAE-UV (pico com tempo de retenção em 10,05 min). Primeiramente foram construídas as curvas de decaimento da concentração normalizadas (C/C_0) para os eletrodos DDB_{15} e DDB_{30} (Figuras 23a e 24a, respectivamente) e posteriormente plotou-se o gráfico $-\ln C/C_0$ (Figuras 23b e 24b, para os eletrodos DDB_{15} e DDB_{30} , respectivamente).

Figura 23. (a) Concentração de MP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB₁₅.

Figura 24. (a) Concentração de MP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB₃₀.

Observa-se pelos gráficos apresentados que houve decaimento exponencial da concentração do composto em função do tempo de eletrólise e o decaimento foi mais pronunciado até aproximadamente 60 min. Esse comportamento é observado para os dois eletrodos em estudo.

Os decaimentos de concentração de MP referidos foram ajustados a equações cinéticas e observou-se que o melhor ajuste foi obtido para uma reação de pseudo primeira ordem utilizando a seguinte equação:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{ap}t \quad (19)$$

Sendo que k_{ap} é a constante de velocidade aparente da reação. Desse modo, considerou-se cinética de pseudo primeira ordem para todas as densidades de corrente e para os dois eletrodos ($R^2 \geq 0,980$). Calculou-se k_{ap} para todas as densidades de corrente conforme Tabela 11, o que permite comparar quantitativamente a cinética para os dois eletrodos.

Tabela 11. Constantes cinéticas para remoção do MP nas densidades de corrente estudadas com os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀

j (mA cm ⁻²)	DDB ₁₅ (min ⁻¹)	DDB ₃₀ (min ⁻¹)
5	4,08x10 ⁻³	8,70x10 ⁻³
10	7,65x10 ⁻³	8,14x10 ⁻³
25	4,44x10 ⁻³	6,14x10 ⁻³
50	8,76x10 ⁻³	1,10x10 ⁻²
100	1,11x10 ⁻²	2,01x10 ⁻²

De maneira geral, a remoção do inseticida é acelerada conforme aumenta-se a densidade de corrente aplicada para ambos os eletrodos. Este comportamento cinético é um indicativo da constante formação de radicais hidroxilas durante o processo de remoção do inseticida MP. Observa-se que a k_{ap} na densidade de corrente de 5 mA cm⁻² é muito próxima da constante obtida para densidade de corrente de 25 mA cm⁻². A partir de 25 mA cm⁻² observa-se o aumento da constante de velocidade com valor máximo obtido na maior densidade de corrente.

Com o eletrodo mais dopado observa-se que nas densidades de corrente de 5 e 10 mA cm⁻² os valores da constante de velocidade são próximos e na densidade de corrente de 25 mA cm⁻² o valor diminui. A partir da densidade de corrente de 50 mA cm⁻² observa-se o aumento da constante com valor máximo na maior densidade de corrente.

Comparando-se os dois eletrodos, observa-se que o eletrodo mais dopado apresentou cinética de remoção de MP mais rápida se comparada ao eletrodo DDB₁₅ com maiores valores de constante cinética. O valor máximo de constante de velocidade obtido com o eletrodo DDB₁₅ foi de $1,11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ na densidade de corrente de 100 mA cm⁻². Esse valor foi similar a constante obtida na densidade de corrente de 50 mA cm⁻² com o eletrodo mais dopado. Assim, pode-se que a remoção de MP foi mais rápida com o eletrodo mais dopado.

Apesar dos resultados apresentados, a análise da concentração não é um indicativo da remoção completa da matéria orgânica da solução eletrolisada uma vez que intermediários de degradação podem ser formados durante o processo. Para tanto, análises de carbono orgânico total foram realizadas para verificar a porcentagem de mineralização (% EM), ou seja, a conversão da matéria orgânica a CO₂ (Figura 25).

Figura 25. Mineralização da matéria orgânica obtida ao final do processo para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

A reação de mineralização total de MP é dada por:

Observa-se pela equação de mineralização total que ocorre a formação de CO_2 bem como íons inorgânicos. Entretanto como a remoção máxima de 100% de COT não foi atingida, possivelmente devido à formação de intermediários e/ou subprodutos. Além disso, essa equação considera apenas a presença de metil paration em solução.

A partir dos valores obtidos de COT, observa-se que com o eletrodo DDB_{15} a taxa de mineralização para as densidades de corrente de 5 e 10 mA cm^{-2} são similares. A partir da densidade de 25 mA cm^{-2} a remoção da matéria orgânica torna-se mais acentuada atingindo valor máximo de 63% com aplicação de 100 mA cm^{-2} . Com o eletrodo mais dopado (DDB_{30}) observa-se o mesmo comportamento nas menores densidades de corrente com valores de remoção de COT próximos. A taxa de mineralização tem seu valor aumentado conforme aumenta-se a densidade de corrente com valor máximo de aproximadamente 72%. Comparando os dois eletrodos em estudo, observa-se que o eletrodo mais dopado foi mais eficiente na mineralização se comparado ao eletrodo menos dopado em todas as densidades de corrente aplicadas. Na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} a taxa de mineralização obtida com eletrodo DDB_{30} foi praticamente o dobro da taxa obtida com eletrodo DDB_{15} . Além disso, observa-se que o valor máximo atingido com o eletrodo DDB_{15} (~63%) foi muito próximo do valor obtido com eletrodo DDB_{30} , porém com densidade de corrente aplicada de 50 mA cm^{-2} . Assim, pode-se dizer que o eletrodo mais dopado apresentou maior eficiência na remoção da matéria orgânica da emulsão contendo o inseticida MP.

A partir dos dados obtidos na análise de carbono orgânico total calculou-se a energia elétrica específica consumida por massa de COT removida (designado de EE) no processo eletroquímico de remoção para os dois eletrodos conforme equação:

$$EE = \frac{E_{cel}it}{1000m} \quad (21)$$

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

Tabela 12. Energia elétrica específica consumida e potencial médio de célula (E_{cel}) para remoção de MP utilizando eletrodos DDB

j (mA cm ⁻²)	DDB ₁₅		DDB ₃₀	
	$\bar{E}_{\text{cel}}$	EE	$\bar{E}_{\text{cel}}$	EE
	(V)	(kWh g ⁻¹)	(V)	(kWh g ⁻¹)
5	3,17	0,06	3,29	0,05
10	3,58	0,16	3,66	0,12
25	4,71	0,36	4,68	0,28
50	6,13	0,78	5,83	0,35
100	8,40	1,16	8,39	0,98

Para todos os eletrodos observa-se que há aumento da energia elétrica consumida conforme aumenta-se a densidade de corrente aplicada. De modo geral, os menores valores de energia elétrica consumida foram obtidos nas menores densidades de corrente, isso porque nessas condições reações secundárias podem ser minimizadas como a geração de espécies como O₂, que podem auxiliar na eficiência do processo e a corrente aplicada tem sua maior parte sendo realmente utilizada no processo para geração de radicais hidroxilas e consequentemente a oxidação da matéria orgânica.

Comparando-se os dois eletrodos, observa-se que até a densidade de corrente de 25 mA cm⁻² o eletrodo menos dopado apresentou valores maiores de EE se comparado ao eletrodo DDB₃₀, pois os valores de E_{cel} foram similares mas a massa de COT removida foi menor com eletrodo DDB₁₅, favorecendo o aumento da energia elétrica. Na densidade de corrente de 50 mA cm⁻² observa-se que a EE obtida com DDB₁₅ foi o dobro do valor obtido com o eletrodo DDB₃₀. Isso pode ser atribuído a massa de COT removida (33% com eletrodo DDB₁₅ e 60% com eletrodo DDB₃₀) bem como ao E_{cel} , uma vez que o eletrodo DDB₁₅ apresentou maior potencial se comparado ao eletrodo DDB₃₀. Na densidade de corrente de 100 mA cm⁻² observa-se que o potencial de célula para ambos os eletrodos é o mesmo, contudo a massa de COT removida com DDB₁₅ foi menor e assim o consumo de energia com este eletrodo foi maior.

A eficiência de corrente é definida como a fração de corrente usada para oxidar a matéria orgânica. Quando se trata de efluentes complexos com a presença de diferentes compostos, a eficiência de corrente pode ser calculada a partir dos valores de demanda química de oxigênio (DQO) conforme equação a seguir: ³⁴

$$EC = \frac{FV[(DQO_0)-(DQO_t)]}{8i\Delta t} \quad (22)$$

Nesse trabalho foram realizados ensaios de COT uma vez que os ensaios de DQO necessitam de reagente tóxico (Cr^{6+} em meio ácido), promovendo um aumento na quantidade de efluentes tóxicos no laboratório. Por outro lado, as análises de COT são consideradas ambientalmente corretas e mais reprodutíveis. A equação acima pode ser modificada a partir da relação matemática entre DQO e COT: ¹⁰⁵

$$DQO = 2,67 COT \quad (23)$$

Sendo assim, a equação pode ser reescrita como:

$$EC = \frac{2,67FV[(COT_0)-(COT_t)]}{8i\Delta t} \quad (24)$$

Tal que COT_0 e COT_t são os valores de COT no início e no final da eletrólise (10800 s) em $g L^{-1}$, i é a corrente (A), F é a constante de Faraday ($96,487 C mol^{-1}$) e V é o volume de efluente tratado (L). A Figura 26 mostra os valores de EC obtidos para os dois eletrodos em estudo.

Figura 26. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente utilizando os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ para remoção de MP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Observa-se pelo gráfico que ambos os eletrodos apresentam uma diminuição da eficiência de corrente conforme aumenta-se a densidade de corrente aplicada. Esse resultado era esperado uma vez que em densidades de corrente altas a corrente aplicada é utilizada para reação principal, nesse caso geração de radicais hidroxila mas também em reações secundárias, como por exemplo, a reação de desprendimento de oxigênio. Com isso, valores mais altos de eficiência de corrente são obtidos em menores densidades de corrente. Até a densidade de corrente de 50 mA cm⁻² observa-se que a eficiência de corrente obtida foi maior com o eletrodo mais dopado. Na maior densidade de corrente a eficiência de corrente foi similar para ambos os eletrodos.

Ao final de cada processo eletrolítico mediu-se a diferença de condutividade da solução eletrolisada para verificar a formação de íons tais como NO₃⁻, SO₄²⁻ e PO₄³⁻ (conforme equação 20) devido à quebra da molécula de MP bem como de outros compostos presentes na solução comercial conforme Figura 27.

Figura 27. Diferença de condutividade para o tratamento eletroquímico de remoção do MP em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ utilizando os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀.

Observou-se que de maneira geral houve um aumento da condutividade da solução eletrolítica conforme aumenta-se a densidade de corrente aplicada. Nas menores densidades de corrente ($\leq 25 \text{ mA cm}^{-2}$) o eletrodo mais dopado teve uma diferença de condutividade maior que o eletrodo menos dopado. Na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} o eletrodo DDB₁₅ apresentou maior diferença de condutividade que o eletrodo DDB₃₀. Na maior densidade de corrente aplicada os valores obtidos foram similares para os dois eletrodos em estudo. Esses resultados ratificam os resultados obtidos de diminuição de concentração e mineralização evidenciando a quebra da molécula de MP e formação de íons inorgânicos. Além disso, a medida de condutividade é uma ferramenta simples e útil no tratamento de efluentes industriais pois o lançamento de efluentes no meio ambiente deve considerar os parâmetros inorgânicos além dos compostos orgânicos.

Diante dos resultados apresentados para remoção eletroquímica de MP pode-se observar que o aumento de dopagem de 15.000 ppm para 30.000 ppm proporcionou melhor eficiência na remoção deste inseticida. Isto significa que o aumento dos portadores de carga ($7,09 \times 10^{20}$ para $1,1 \times 10^{21}$ átomos de B cm⁻³) tornou o filme mais condutivo e assim a quebra e mineralização do MP foi acelerada. Além disso, comparando estes resultados com os obtidos na literatura (Tabela 6), pode-se dizer que houve eficiência na degradação do MP com taxa de mineralização acima de 70% sem adição de cloreto no meio reacional e com pequenos valores de densidades de corrente aplicadas (até 100 mA cm^{-2}).

Com o objetivo de verificar os possíveis intermediários formados na eletrooxidação do MP realizou-se estudo com CLAE e detector de arranjo de diodos (DAD) na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e com utilização de reagente padrão com 99,9% de pureza. Assim, o espectro UV-Vis dos picos formados podem ser obtidos e analisados para tentar identificar os compostos formados no processo. Nas Figuras 28a e 28b são apresentados os cromatogramas da solução inicial e após 60 min de eletrólise e o espectro UV-Vis correspondente ao pico formado.

Figura 28. (a) Cromatograma obtido após degradação do reagente padrão de MP com densidade de corrente aplicada de 100 mA cm^{-2} e tempo de 60 min de eletrólise e eletrodo DDB_{15} e (b) espectro obtido a partir do pico com 4,99 min.

Observa-se a formação de um pico em 4,99 min que pode ser associado a um produto de degradação do inseticida MP, o qual duas bandas de absorção: 230 nm e 314 nm, sendo esta última mais intensa que a primeira. Tal pico possivelmente se refere ao composto p-nitrofenol (*inset* Figura 28b) uma vez que diversos trabalhos na literatura relatam a sua formação a partir da oxidação bem como de hidrólise e/ou fotólise.^{106, 107} Esses dados corroboram com os dados obtidos nos espectros na região do UV-Vis conforme descrito no início desta seção.

4.2.1.2. Reprodutibilidade do método

A reprodutibilidade foi analisada na melhor condição encontrada nos ensaios de degradação (100 mA cm^{-2}) em triplicata ($N=3$). Os experimentos foram realizados em dias diferentes e após cada eletrólise o eletrodo foi lavado com álcool isopropílico em banho ultrassônico por 5 min. Os valores médios e os erros calculados com nível de confiança de 95% (equações 25 e 26) são apresentados na Tabela 13.

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{\text{médio}})^2}{N-1}} \quad (25)$$

$$\text{Limite de confiança} = X_{\text{médio}} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (26)$$

Tabela 13. Decaimento médio da absorbância, concentração e COT para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e seus respectivos erros calculados com nível de confiança de 95% com $N=3$

Eletrodo	Dcaimento da absorbância (%)	Dcaimento da concentração (%)	Remoção de COT (%)
DDB ₁₅	73,4 ±5,5	65,1 ±6,9	63,4 ±7,7
DDB ₃₀	94,3 ±5,9	83,2 ±6,4	72,1 ±7,2

Tal que t é o parâmetro de Student. Observou-se que o método proposto para o tratamento de efluente contendo MP é reprodutível, tal que a lavagem dos eletrodos com

álcool isopropílico proporcionou pequenos valores de erros para as medidas. Muitos trabalhos reportam o tratamento eletroquímico dos eletrodos para aumentar a reprodutibilidade dos mesmos e remover impurezas. Entretanto, o tratamento eletroquímico entre cada experimento favorece a diminuição do tempo de vida do mesmo. Os eletrodos utilizados neste trabalho apresentam baixa capacidade de adsorção e assim somente a lavagem é necessária para garantir respostas reprodutíveis. Outro fator a ser considerado é o uso de formulação comercial de inseticida, que traz como consequência uma diferença nos valores iniciais da solução preparada para cada eletrólise.

A partir dos erros calculados verifica-se a diferença nas respostas obtidas para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀, visto que o eletrodo mais dopado apresentou maior eficiência na remoção do inseticida MP.

Os eletrodos DDB foram eficientes na remoção do inseticida MP, tal que a remoção do composto foi quase completa após 3 horas de eletrólise e a remoção da carga orgânica foi maior que 70% na melhor condição determinada. Assim, o método mostra-se eficiente sem a adição de Cl⁻ no meio reacional e com tempo de eletrólise curto se comparado aos estudos reportados na Tabela 6.

Para verificar o comportamento dos eletrodos DDB com diferentes níveis de dopagem na remoção eletroquímica de compostos orgânicos, realizou-se estudo utilizando as mesmas técnicas analíticas de acompanhamento mas com outro inseticida organofosforado (CP), que será discutido no próximo item desta tese.

4.2.2. Clorpirifós

O estudo comparativo da eletrooxidação do inseticida CP foi determinado utilizando os dois eletrodos (DDB₁₅ e DDB₃₀) aplicando densidades de corrente entre 5 a 100 mA cm⁻² em meio ácido.

O espectro desse composto é caracterizado por uma banda em 295 nm, a qual se refere ao anel piridínico com substituintes. Com os espectros de absorção na região do UV-Vis foi possível obter informações qualitativas sobre o processo de eletrooxidação do inseticida CP. Nas Figuras 29a e 29b observam-se os espectros na região do UV-Vis com o eletrodo DDB₁₅ com densidades de corrente de 5 e 100 mA cm⁻², respectivamente.

Figura 29. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 5 e (b) 100 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₁₅. Solução contendo 140 ppm do CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

Devido à turbidez da formulação, cada alíquota coletada foi diluída com metanol (grau CLAE) antes de cada leitura de espectrofotometria na região UV-Vis e CLAE. Desta forma, observou-se um pequeno deslocamento no comprimento de onda para valores menores ($\lambda = 289$ nm) nos espectros apresentados.

Verificou-se pelos espectros apresentados que aplicando-se a menor densidade de corrente, ocorre diminuição sutil da absorbância conforme aumenta-se o tempo de experimento. Com densidade de corrente 100 mA cm^{-2} esse decaimento da absorbância foi mais pronunciado. Esse resultado foi observado para todas as densidades aplicadas tal que a absorbância tem sua intensidade diminuída de acordo com o aumento do tempo de eletrólise e densidade de corrente. Além disso, ambos os eletrodos estudados apresentaram esse comportamento (Apêndice A, Figuras 40 e 41). Na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} observou-se o aumento da absorção na faixa entre 240 a 280 nm, podendo ser associado a formação de intermediários de degradação.

Com o propósito de comparar a eficiência na diminuição da absorbância das soluções eletrolisadas, determinou-se a diminuição da absorbância (em porcentagem) no comprimento de onda de 289 nm conforme Tabela 14 para os dois eletrodos.

Tabela 14. Remoção da absorbância ao final do processo de remoção eletroquímica do inseticida CP utilizando eletrodos DDB

j (mA cm ⁻²)	DDB ₁₅ (%)	DDB ₃₀ (%)
5	32,4	36,3
10	42,5	46,3
25	55,8	49,6
50	70,9	71,7
100	81,5	87,9

Constatou-se que o aumento da densidade de corrente favorece a diminuição da absorbância para os dois eletrodos em estudo. Nas menores densidade de corrente ($\leq 10 \text{ mA cm}^{-2}$) o eletrodo mais dopado apresentou-se mais eficiente na diminuição da absorbância das soluções eletrolisadas de CP. Na densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , o eletrodo DDB₁₅ foi mais efetivo na diminuição da absorbância se comparado ao eletrodo DDB₃₀. Na densidade de corrente 50 mA cm^{-2} não houve diferença significativa de remoção da absorbância para os

dois eletrodos. Na maior densidade de corrente o eletrodo mais dopado observou-se que a diminuição da absorbância foi sutilmente maior com o eletrodo DDB₃₀. Assim, pode-se dizer que de modo geral o aumento da dopagem do eletrodo DDB não proporcionou uma melhora significativa na diminuição de absorbância para este composto.

O monitoramento da concentração de CP durante os ensaios de eletrooxidação foi realizado utilizando a técnica CLAE com detector UV. O cromatograma do CP é caracterizado por diversos picos, devido à utilização de CP comercial para o preparo das soluções. O pico em 10,8 min está diretamente associado ao CP, pois uma análise prévia com reagente padrão de CP (99,9% de pureza) foi realizada nas mesmas condições e verificou-se o composto apresenta um pico nesse tempo de retenção. Os cromatogramas do CP durante os ensaios de degradação com aplicação de 100 mA cm⁻² e tempos de eletrólise de 0, 60 e 180 min para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ podem ser observados nas Figuras 30a e 30b, respectivamente.

Figura 30. Cromatogramas CLAE-UV das soluções de CP eletrolisadas na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} com tempos de experimento de 0, 60 e 180 min com os eletrodos DDB₁₅ (a) e DDB₃₀ (b).

A diminuição da área pico do CP foi observada conforme aumenta-se o tempo de eletrólise para os dois eletrodos. No tempo de 60 min a diminuição da área do pico não foi tão efetiva como no tempo de eletrólise de 180 min para ambos os eletrodos. De modo geral, observou-se que o aumento do tempo de eletrólise e densidade de corrente promoveram a diminuição da área do pico do composto. Além disso, observou-se que os demais picos tem sua intensidade diminuída conforme aumenta-se o tempo de eletrólise, ou seja, os demais compostos presentes na formulação também são degradados. Não foi observada a formação de outros picos provenientes da formação de intermediários ou subprodutos de degradação visto que os cromatogramas apresentam diversos picos da formulação comercial.

A partir dos cromatogramas obtidos, calculou-se a porcentagem de remoção de CP a partir da curva de calibração previamente construída ao final dos ensaios de degradação conforme Figura 31.

Figura 31. Remoção da concentração do inseticida CP em H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ a partir de análises CLAE-UV para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀.

Observou-se que conforme aumenta-se a densidade de corrente ocorre maior eficiência de remoção do CP com ambos os eletrodos atingindo valor máximo de 61% de remoção. O eletrodo mais dopado apresentou maior eficiência na diminuição da concentração do composto em estudo, entretanto essa maior eficiência não foi expressiva.

Curvas de decaimento da concentração do inseticida CP foram estabelecidas a partir dos cromatogramas CLAE-UV para análise da cinética do processo de eletrooxidação para os dois eletrodos em estudo conforme Figuras 32a e 33a para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀, respectivamente.

Figura 32. (a) Concentração de CP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB₁₅.

(c)

(b)

Figura 33. (a) Concentração de CP vs. tempo de eletrólise nas densidades de corrente aplicadas e (b) $-\ln C/C_0$ em função do tempo para o eletrodos DDB₃₀.

As curvas de decaimento da concentração apresentaram decaimento exponencial conforme aumentou-se o tempo de eletrólise. Com o aumento da densidade de corrente notou-se que o decaimento da concentração é mais pronunciado com ambos os eletrodos.

A análise cinética realizada mostrou que o melhor ajuste foi obtido para reação de pseudo-primeira ordem para ambos os eletrodos conforme equação 19, tal que os gráficos de $\ln C/C_0$ vs tempo de eletrólise (até 60 min) apresentaram retas com $R^2 \geq 0,991$ (Figuras 32b e 33b). Todas as densidades de corrente apresentaram a mesma ordem de reação.

A partir dos gráficos das Figuras 32b e 33b, foram determinadas as constantes cinéticas aparentes conforme Tabela 15.

Tabela 15. Constantes de velocidade aparentes obtidas para remoção do CP nas densidade de corrente

j (mA cm⁻²)	DDB₁₅ (min⁻¹)	DDB₃₀ (min⁻¹)
5	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$
10	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$
25	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3}$
50	$6,9 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-3}$
100	$9,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$

A cinética do processo indica a constante formação de radicais hidroxilas dos eletrodos DDB e assim ocorre a quebra da molécula de CP. Observa-se que a velocidade de remoção do inseticida aumenta de acordo com o aumento da densidade de corrente para os dois eletrodos em estudo. Nota-se que nas menores densidade de corrente ($\leq 25 \text{ mA cm}^{-2}$), as constantes cinéticas aparentes apresentam valores similares comparando-se os dois eletrodos em estudo. Nas densidades de corrente de 50 e 100 mA cm^{-2} observa-se que o eletrodo mais dopado (DDB₃₀) apresenta velocidade de remoção de CP mais rápida se comparada ao eletrodo DDB₁₅.

A remoção da matéria orgânica foi analisada a partir das análises de carbono orgânico total realizadas no início e no final de cada eletrólise. Assim, a taxa de conversão a CO_2 foi calculada em termos de porcentagem de acordo com a Tabela 16.

Tabela 16. Remoção de COT ao final do processo de eletrooxidação do CP com eletrodos DDB

j (mA cm ⁻²)	DDB ₁₅ (%)	DDB ₃₀ (%)
5	33,7	25,4
10	56,7	38,2
25	42,2	43,2
50	75,9	71,5
100	81,6	84,3

A reação total de mineralização do CP é dada por:

Essa reação indica a formação de CO₂ bem como íons inorgânicos provenientes da quebra da molécula de CP. Ressalta-se que essa reação é uma estimativa dos produtos formados uma vez que uma formulação comercial foi utilizada para os ensaios eletrolíticos.

Em geral, o aumento da densidade de corrente promoveu o aumento da eficiência de remoção da matéria orgânica total. Para o eletrodo DDB₁₅ observou-se que na densidade de corrente de 25 mA cm⁻² a porcentagem obtida foi distinta, ou seja, houve uma diminuição da taxa de mineralização se comparado a densidade de corrente de 10 mA cm⁻². Nas densidades de corrente de 50 e 100 mA cm⁻² a porcentagem de remoção foi elevada se comparada as demais densidade de corrente alcançando valor máximo de 81,6% de remoção da matéria orgânica. Para o eletrodo DDB₃₀ observou-se o aumento da eficiência de remoção da matéria orgânica conforme aumenta-se a densidade de corrente com valor máximo de remoção de 84,3%.

Comparando-se os dois eletrodos DDB, constata-se que nas menores densidade de corrente ($\leq 10 \text{ mA cm}^{-2}$) o eletrodo menos dopado foi mais eficiente na remoção da matéria orgânica. Aplicando-se as densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻² observa-se que a taxa de mineralização é análoga para os eletrodos DDB. Assim, pode-se dizer que os eletrodos DDB apresentaram-se eficientes na remoção da matéria orgânica das soluções eletrolisadas de CP, no entanto o aumento da dopagem não propiciou um aumento efetivo na mineralização.

Com base nos resultados de COT e potencial de célula médio (N=10), a energia elétrica específica consumida foi mensurada (equação 21) conforme Tabela 17.

Tabela 17. Potencial de célula médio e energia elétrica específica consumida para remoção de CP utilizando eletrodos DDB

j (mA cm ⁻²)	DDB ₁₅		DDB ₃₀	
	$\bar{E}_{\text{cel}}$	EE	$\bar{E}_{\text{cel}}$	EE
	(V)	(kWh g ⁻¹)	(V)	(kWh g ⁻¹)
5	3,33	0,05	3,28	0,05
10	3,91	0,06	3,55	0,08
25	4,53	0,23	4,54	0,23
50	6,54	0,41	6,07	0,35
100	7,51	0,78	7,22	0,75

Conforme previsto, o valor de potencial de célula aumentou de acordo com o aumento da densidade de corrente e não houve diferença expressiva entre os valores para ambos os eletrodos.

Em relação ao consumo de energia elétrica, verifica-se que o aumento da energia ocorre conforme aumenta-se a densidade de corrente para os dois eletrodos. Observou-se que aplicando-se baixas densidade de corrente obteve-se menores valores de energia elétrica consumida. Isto pode ser associado à maior eficiência de corrente, ou seja, a corrente aplicada está sendo utilizada exclusivamente para o processo de degradação e não para geração de reações secundárias como a geração de O₂. Ademais, os potenciais de célula para as essas densidade de corrente foram menos positivos se comparado às outras densidades de corrente. Devido ao comportamento similar em relação ao potencial de célula e taxa de mineralização, não foi observada distinção entre os valores de consumo de energia para os dois eletrodos em estudo.

Avaliou-se a eficiência de corrente na eletrooxidação do inseticida CP com os dois eletrodos DDB a partir da equação 24 e os dados são mostrados na Figura 34.

Figura 34. Eficiência de corrente calculada para eletrooxidação de CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀.

Observa-se que a eficiência de corrente mostrada na Figura 32 apresenta comportamento predito pela literatura, tal que a eficiência diminui conforme aumenta-se a densidade de corrente. Nas menores densidade de corrente ($\leq 10 \text{ mA cm}^{-2}$) o eletrodo menos dopado apresentou maior eficiência de corrente quando comparado ao eletrodo DDB₃₀ com valor máximo de 63%. Nas demais densidades de corrente não observou-se diferença evidente entre os dois eletrodos.

Além das análises de COT, realizaram-se medidas de condutividade no início e no final de cada eletrólise para constatar a formação de íons inorgânicos devido ao ataque dos radicais hidroxila na matéria orgânica conforme Figura 35.

Figura 35. Diferença de condutividade no tratamento eletroquímico de CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ utilizando eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀.

Os dados apresentados corroboram com os resultados obtidos pelas análises de COT, visto que observa-se a formação de íons inorgânicos devido ao aumento da condutividade para todas as densidade de corrente. De modo geral, o aumento da condutividade decorre do aumento da densidade de corrente. Em todas as densidade de corrente, exceto na densidade de corrente de 25 mA cm⁻², observa-se que o eletrodo DDB₁₅ apresentou maior diferença de condutividade se comparado ao eletrodo DDB₃₀. Nas menores densidades de corrente essa diferença entre os eletrodos foi mais evidente e nas demais densidades a diferença foi sutil. Esses resultados certificam a quebra da molécula de CP e formação de íons inorgânicos tais como nitrato, nitrito, cloreto e fosfato.

Os resultados apresentados de eletrooxidação do inseticida CP mostram que os eletrodos DDB foram eficientes na remoção do mesmo sem adição de íons Cl⁻ no meio reacional. Além disso, os resultados podem ser comparados com os dados da literatura (Tabela 7), tal que a remoção da matéria orgânica obtida neste estudo foi maior que 80% com apenas 3 h de eletrólise.

Para investigar a formação de possíveis intermediários ou subprodutos de degradação realizou-se ensaio de eletrólise com reagente padrão de CP utilizando eletrodo DDB₁₅ e análise com CLAE-DAD. Os cromatogramas da solução inicial e após 30 min de eletrólise (densidade de corrente de 100 mA cm⁻²) podem ser observados na Figura 36a.

Figura 36. (a) Cromatograma CLAE-DAD com CP padrão inicial e após 30 min de eletrólise e (b) espectro na região do UV-Vis do pico com tempo de retenção de 4,8 min.

O cromatograma do CP mostra o pico com tempo de retenção de 10,8 min característico do composto. Após 30 minutos de eletrólise são observados 4 picos os quais podem ser atribuídos a possíveis intermediários ou subprodutos de degradação formados durante o processo. Destaca-se o pico em 4,8 min, o qual exibe o espectro apresentado na Figura 36b com banda de absorção com comprimento de onda máximo em 274 nm. Este espectro é característico do composto 3, 5, 6-tricloro-2-piridinol (designado de TCP) segundo dados reportados da literatura.²³ Além disso, comprovou-se a formação desse produto mediante a injeção de TCP padrão (99,9% pureza) nas mesmas condições.

O composto TCP é notado até 40 min de eletrólise na densidade de corrente de 50 mA cm⁻². Depois desse tempo o pico tem sua área diminuída, ou seja, o composto passa a ser degradado com aumento de tempo de eletrólise. No meio ambiente, o CP pode ser clivado e formando TCP e este composto apresenta DL₅₀ de 700 mg kg⁻¹, sendo menos tóxico que o composto de origem. Além disso, clorpirifos-oxon pode ser formado devido ao processo de oxidação, mas esse composto não foi identificado no presente trabalho.

4.2.2.2. Reprodutibilidade do método

A reprodutibilidade foi avaliada na melhor condição encontrada nos ensaios de degradação em triplicata. Os experimentos foram realizados em dias diferentes e o eletrodo foi lavado entre cada eletrólise conforme mencionado no item 3.3. Os valores médios e os erros calculados com 95% de confiança (equações 25 e 26) são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Decaimento médio da absorbância, concentração e COT para os eletrodos DDB₁₅ e DDB₃₀ na densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e seus respectivos erros calculados com nível de confiança de 95%

Eletrodo	Decaimento da absorbância (%)	Decaimento da concentração (%)	Remoção de COT (%)
DDB ₁₅	81,5 ± 6,0	58,1 ± 6,4	81,6 ± 7,7
DDB ₃₀	87,9 ± 5,7	61,5 ± 5,2	84,3 ± 7,2

Da mesma maneira obtida com o inseticida MP observa-se que o método proposto apresentou reprodutibilidade nas repostas de remoção do CP, mostrando a eficiência da lavagem dos eletrodos entre cada experimento. Além disso, ressalta-se que não houve diferença expressiva nas respostas obtidas entre os dois eletrodos com diferentes níveis de dopagem.

4.2.3. Relação entre o nível de dopagem dos eletrodos de diamante e a eficiência na eletrooxidação de compostos orgânicos

O eletrodo DDB é um material relativamente novo e vem sendo aplicado em diversas áreas, especialmente no tratamento de efluentes orgânicos. Todavia, muitas respostas ainda precisam ser elucidadas para que se possam fabricar filmes que promovam eficiência na degradação, ofereçam estabilidade química e física e relação custo-benefício apreciável. Assim, o estabelecimento de parâmetros de fabricação é de extrema importância para futura aplicação desses ânodos em grande escala.

Um dos fatores primordiais na fabricação dos eletrodos DDB é o nível de dopagem do mesmo. Até o presente momento existem poucos trabalhos na literatura que explicam a influência da dopagem na eficiência de eletrooxidação de compostos orgânicos. Além disso, os estudos reportados na literatura mostram o uso de eletrodos DDB com dopagem até 10.000 ppm.^{37,108,109}

Bogdanowicz *et al.*⁶³ estudaram a influência da dopagem (1.000; 2.000 e 10.000 ppm B/C) na remoção de corantes do tipo azo. Os autores constataram que o eletrodo com mais nível de dopagem apresentou maior eficiência de remoção se comparado aos demais eletrodos. Fierro *et al.* estudaram a influência do nível de dopagem de eletrodos DDB (concentração de boro variando de 0,1% a 5% m/m) na eletrogeração de radicais hidroxilas e peróxido de hidrogênio. Além disso, os autores reportaram o efeito do nível de dopagem na degradação de ácido fórmico. Na geração de radicais hidroxilas não foi observada variação significativa entre os níveis de dopagem estudados. Contudo, a quantidade de peróxido de hidrogênio foi significativamente afetada pela variação de dopante, tal que com o aumento da dopagem promoveu a diminuição da geração de peróxido de hidrogênio. Em relação à degradação de ácido fórmico, os autores reportaram que não houve diferença expressiva na oxidação do composto aumentando o nível de dopagem.¹¹⁰

No presente estudo foi avaliada a eficiência na eletrooxidação de dois inseticidas organofosforados com dois eletrodos de diamante altamente dopados (15.000 e 30.000 ppm B/C). No que concerne a eletrooxidação do inseticida MP, observou-se que ambos os eletrodos apresentaram eficiência na remoção da concentração bem como na remoção da matéria orgânica. Porém, o eletrodo mais dopado se destacou na remoção da absorbância da

solução, concentração do composto e maior taxa de mineralização. Além disso, esse eletrodo proporcionou menor consumo de energia elétrica específica e maior eficiência de corrente na eletrooxidação do MP. Desta forma, pode-se dizer que o aumento de dopagem proporcionou uma melhora expressiva na remoção deste inseticida.

Em relação à eletrooxidação do inseticida CP, observou-se que as respostas de diminuição da absorbância, concentração e matéria orgânica foram similares para os dois eletrodos. Contudo, no estudo cinético observou-se que até a densidade de 50 mA cm^{-2} as constantes cinéticas foram análogas mas aplicando-se a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} o eletrodo DDB₃₀ apresentou velocidade mais rápida de remoção do CP. Além disso, os valores de consumo de energia elétrica e a eficiência de corrente foram similares. Em consequência disso, pode-se dizer que o aumento de dopagem dos eletrodos não ofereceu uma melhora expressiva na remoção do inseticida CP e da matéria orgânica, entretanto a cinética de remoção foi mais rápida com o eletrodo DDB₃₀.

Baseado nos dados obtidos de caracterização dos eletrodos DDB, observou-se que o eletrodo mais dopado apresentou menor tamanho de grão, maior concentração de átomos de boro, melhor resposta eletroquímica frente ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ por voltametria cíclica e nos resultados de SECM. Alguns estudos reportam que com aumento de dopagem pode haver a presença de impurezas como WC e C com ligações sp^2 que podem dificultar a eficiência eletroquímica.^{111, 112} Todavia, os resultados de eletrooxidação mostram que os eletrodos DDB altamente dopados são eficientes na remoção dos inseticidas e o eletrodo DDB₃₀ se destacou na remoção do inseticida MP quando comparado com o eletrodo DDB₁₅. No caso do inseticida clorpirifós ambos os eletrodos foram eficientes na eletrooxidação mas a similaridade nas respostas pode estar associada com a fórmula estrutural da molécula. Assim a diferença nas respostas com MP é muito mais evidente e o efeito da dopagem é muito mais explícito neste caso.

4.2.4. Estabilidade dos eletrodos

A qualidade do filme de DDB é um parâmetro importante pois um dos requisitos fundamentais para aplicação de um tratamento eletroquímico é a estabilidade do ânodo. Vários problemas podem ocorrer com a superfície do eletrodo, como por exemplo: deposição de material, desativação do eletrodo e corrosão anódica. Os eletrodos de DDB apresentam baixa propriedade de adsorção e são resistentes à desativação. Entretanto, a corrosão deste tipo de eletrodo depende fortemente do eletrólito utilizado (taxa de corrosão de $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$).³⁰

Neste trabalho observou-se que a qualidade dos filmes permaneceu inalterada após 3 horas de degradação. A ausência de delaminações ou rachaduras demonstram a alta qualidade na produção desse filme com uma boa aderência do filme no substrato de titânio além do eletrólito utilizado (H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹). Imagens de MEV foram obtidas após os ensaios de degradação dos dois eletrodos e dos dois inseticidas conforme Figuras 37a e 37b.

Figura 37. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x dos eletrodos (a) DDB₁₅ e (b) DDB₃₀ após os ensaios de degradação eletroquímica.

Observou-se que a qualidade dos filmes foi mantida e os filmes permaneceram fechados sem a exposição do substrato. Além disso, comportamento da faixa de potencial foi o mesmo após todos os ensaios de degradação. A qualidade do mesmo pode ser atribuída a otimização dos parâmetros experimentais do crescimento dos eletrodos pelo método CVD. Trabalhos citados na literatura reportam a instabilidade de eletrodos DDB, especialmente quando suportados em substratos como nióbio ou silício. Aquino *et al.*⁶¹ reportaram a instabilidade do eletrodo Nb/DDB após ensaios de degradação de efluente têxtil na presença de NaCl. Os autores atribuem este problema a defeitos do filme bem como formação de óxido.

Com base nos resultados obtidos de degradação dos inseticidas MP e CP pode-se dizer que os eletrodos altamente dopados foram eficientes e apresentaram alta estabilidade química após os ensaios eletroquímicos. Além disso, os filmes de DDB crescidos em titânio oferecem maior resistência possibilitando o seu uso em grandes escalas.

5. Conclusões

Nesse estudo caracterizou-se os eletrodos de diferentes dopagens por técnicas morfológicas e eletroquímicas. As micrografias obtidas por MEV mostraram que os filmes cresceram sobre substrato de titânio de maneira regular em toda a sua extensão sem a presença de fissuras ou rachaduras. As imagens de microscopia óptica digital revelaram que o eletrodo menos dopado (DDB₁₅) apresenta superfície mais regular e homogênea do que o eletrodo mais dopado. Os espectros Raman mostraram que os dois eletrodos produzidos apresentam a linha característica do diamante (1.332 cm^{-2}) além de apresentarem bandas gráficas, ou seja, todos os filmes apresentaram crescimento de carbono na forma sp^2 , porém de menor proporção. A caracterização eletroquímica mostrou que os eletrodos de diamante apresentam ampla faixa de potencial ($\sim 2,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$) e utilizando o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi notado que a cinética de transferência eletrônica foi mais rápida com o eletrodo mais dopado. Esse comportamento também foi observado com a técnica de SECM tal que o eletrodo mais dopado apresentou maior caráter condutor do que o eletrodo menos dopado.

Os estudos da remoção eletroquímica do MP foram realizados nas densidades maiores ($10, 25, 50$ e 100 mA cm^{-2}). Os espectros UV-Vis registrados revelam o decaimento da absorbância em 277 nm , tal que a taxa de decaimento é dependente da densidade de corrente aplicada para os dois eletrodos utilizados. Observou-se a formação de um possível intermediário de degradação devido ao aumento da absorbância em 310 nm , entretanto esse composto pôde ser removido em densidades de corrente elevadas. A formação deste composto também foi observada utilizando CLAE/DAD. Os cromatogramas CLAE/UV revelaram o decaimento do pico referente ao MP e observou-se que o utilizando eletrodo mais dopado houve maior eficiência de remoção (valor máximo alcançado de aproximadamente 86%). A mineralização da matéria orgânica foi analisada e observou-se um aumento da eficiência de mineralização com aumento da densidade de corrente aplicada atingindo valor de 63% com o eletrodo DDB₁₅ e 72% com o eletrodo DDB₃₀. Além disso, o eletrodo mais dopado apresentou menor consumo de energia específica com maior eficiência de corrente.

Em relação à eletrooxidação do inseticida CP foi observado que ambos os eletrodos foram eficazes na degradação do CP (aproximadamente 60%) e da matéria orgânica presente na solução eletrolisada (aproximadamente 83%). Entretanto, os resultados revelam que o

aumento de dopagem dos eletrodos não ofereceu uma melhora expressiva na remoção desse inseticida.

Apesar de alguns estudos reportarem que com aumento de dopagem pode promover a presença de impurezas (como por exemplo, WC e C com ligações sp^2) as quais podem dificultar a eficiência eletroquímica, os resultados de eletrooxidação obtidos mostram que os eletrodos DDB altamente dopados são eficientes na remoção dos inseticidas organofosforados. Além disso, observou-se que a eficiência do aumento de dopagem deve ser associada com o composto a ser degradado.

Deste modo conclui-se que o método proposto, utilizando os eletrodos DDB com diferentes níveis de dopagem, é promissor na remoção eletroquímica de inseticidas organofosforados, promovendo alta eficiência com estabilidade química e física dos ânodos de diamante com alto nível de dopagem suportados em substrato de titânio.

6. Perspectivas futuras

Como continuidade deste estudo, é proposto o estudo de ecotoxicidade dos efluentes tratados bem como a identificação dos intermediários e/ou subprodutos de degradação utilizando LC-MS. Além disso, outros ensaios eletrolíticos podem ser realizados com outras configurações de crescimento e aplicação dos eletrodos na degradação de outros compostos orgânicos.

7. Referências Bibliográficas

1. BUSS, P. M. Promoção da saúde e qualidade de vida. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 5, p. 163–177, 2000.
2. PAWLOWSKY, U.; PATZA, M. G.; RODA, L. A.; GABARDO, M. T. Tratabilidade de efluentes de produção de pesticidas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 38–49, 1980.
3. De ARAÚJO, B. C. S.; SILVA, J. N. B.; WADA, R.; RODRIGUES, S.; OLIVEIRA FILHO, S.R. Tratamento de efluentes industriais. **Revista Ciências do Ambiente**, v. 4, n. 2, p.1–5, 2008.
4. MARIA, R.; SANTOS, D. S.; MIRANDA, R. C. A qualidade da água para o consumo humano : uma discussão necessária. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, v.7, n. 2, p. 19–26, 2013.
5. RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.
6. TUNDISI, J. G. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 7–16, 2008.
7. TAVELLA, L.; SILVA, I. .; FONTES, L.; DIAS, J. R.; SILVA, M. I. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 7, n.2, p. 6–12, 2011.
8. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monitoramento do mercado de agrotóxicos**. Brasília, 2011. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c4bdf280474591ae99b1dd3fbc4c6735/estudo_monitoramento.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 04 fev. 2014.
9. MERTEN, G.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais : um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural e Sustentável**, v. 3, n. 4, p. 33–38, 2002.
10. CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N.M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. Dossiê ABRASCO- Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. **Abrasco**, p. 1–98, 2012.
11. D’AMATO, C.; TORRES, J. P.; OLAF, M. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 995–1002, 2002.
12. SIQUEIRA, S.; KRUSE, M. Agrotóxicos e saúde humana: contribuição dos profissionais do campo da saúde. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 42, n. 3, p. 584-590, 2008.

13. DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 407–428, 2009.
14. GRIZA, F.; ORTIZ, K.; GEREMIAS, D.; THIESEN, F. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha- Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 31, n.7, p. 1631–1635, 2008.
15. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Consulta pública nº8 de 19 de janeiro de 2012**. Brasília, 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/fca94c8049e5de73b32bb76dcdbd9c63c/Consulta+P%C3%BAblica+n%C2%B0+8+GGTOX.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 05 fev. 2014.
16. EDWARDS, F. L.; TCHOUNWOU, P. B. Environmental research and public health environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure – a scientific review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 2, n. 3, p. 430–441, 2005.
17. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA); FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ (FIOCRUZ). **Nota técnica**: reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da parationa metílica. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/96b246804f309971be99bec88f4b6a31/Nota+t%C3%A9cnica+da+Parationa+Met%C3%ADlica.pdf?MOD=AJPERES>> . Acesso em: 05 fev. 2014.
18. VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno Saúde Pública**, v. 22, n.11, p. 2391–2399, 2006.
19. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- UNITED STATES OF AMERICA (EPA). **Environmental protection agency office of pesticide programs reregistration eligibility decision for methyl parathion**. Washington D.C., 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDs/methyl_parathion_red.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2014.
20. CONELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA 357/2005**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2014.
21. CONELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA 430/2011**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 05 fev. 2014.
22. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- UNITED STATES OF AMERICA (EPA). **Chlorpyrifos**: preliminary human health risk assessment. Waschington D.C., 2011. Disponível em: <http://epa.gov/oppfead1/cb/csb_page/updates/2011/chlorpyrifos.html>. Acesso em: 06 fev.2014.

23. EATON, D. L.; DAROFF, R.B.; AUTRUP, H.; BRIDGES, J.; BUFFLE, P.; COSTA, L.G.; COYLE, J.; MCKHANN, G.; MOBLEY, W.C.; NADEL, L.; NEUBERT, D.; SCHULTE-HERMANN, R.; SPENCER, P.S. Review of the toxicology of chlorpyrifos with an emphasis on human exposure and neurodevelopment. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 38, p. 1–125, 2008.
24. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução Anvisa proibição clorpirifós**. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/110705.htm>> .Acesso em: 05 fev.2014.
25. LOVASI, G. S.; QUINN, J.W.; RAUH, V.A.; PERERA, F.A.; ANDREWS, H.F.; GARFINKEL, R.; HOEPNER, L.; WHYATT, R.; RUNDLE, A. Chlorpyrifos exposure and urban residential environment characteristics as determinants of early childhood neurodevelopment. **American Journal of the Public Health**, v.101, n.1, p.63–70, 2012.
26. BRADMAN, A.; CASTORINA, R.; BARR, D.B.; CHEVRIER, J.; HARNLY, M.E.; EISEN, E.A.; MCKONE, T.E.; HARLEY, K.; HOLLAND, N.; ESKENAZI, B. Determinants of organophosphorus pesticide urinary metabolite levels in young children living in an agricultural community. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p.1061–1083, 2011.
27. MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A.C.; PIGNATI, W.A.; DORES, E.C.; VIEIRA, S.N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.17, n. 6, p. 1557–1568, 2012.
28. COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS (COPASA). **Processos de tratamento**. Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <www.copasa.com.br>. Acesso em: 07 fev. 2014.
29. FARRUGIA, B. Sistemas biológicos para tratamento de efluentes. **Revista Tratamento de Água e Efluentes**, 2012. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=3671&genero=2>>. Acesso em: 10 fev. 2014.
30. COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**. New York: Springer, 2010. p. 1-140.
31. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático- processos oxidativos avançados**: Conceitos teóricos, Unicamp, 2004, v. 3.
32. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry: fundamentals and applications**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 127– 154.
33. ALFARO, M.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; VONG, Y. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Society**, v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
34. PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v.109, p. 6541–6569, 2009.

35. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377–2385, 2000.
36. PANAKOULIAS, T.; KALATZIS, P.; KALDERIS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical degradation of reactive red 120 using DSA and BDD anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1759–1765, 2010.
37. CHEN, X.; CHEN, G. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 45–49, 2006.
38. THIAM, A.; ZHOU, M.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 116–125, 2014.
39. CIRÍACO, L.; ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. J.; LOPES, A. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1464–1472, 2009.
40. BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.M.; GARRIDO, J.A. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399–406, 2005.
41. LOURENÇO, A. S.; SANCHES, F.A.C.; MAGALHÃES, R.R.; COSTA, D.J.E.; RIBEIRO, W.F.; BICHINHO, K.M.; SALAZAR-BANDA, G.R.; ARAÚJO, M.C.U. Electrochemical oxidation and electroanalytical determination of xylitol at a boron-doped diamond electrode. **Talanta**, v. 119, p. 509–516, 2014.
42. De AMORIM, K. P.; ROMUALDO, L. L.; ANDRADE, L. S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 319–327, 2013.
43. BORRÀS, N.; OLIVER, R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. **Journal of the Physical Chemistry A**, v. 2, p. 6613–6621, 2010.
44. GARZA-CAMPOS, B. R.; GUZMÁN-MAR, J.L.; REYES, L.H.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, E.; RUIZ-RUIZ, E.J. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. **Chemosphere**, v. 97, p. 26–33, 2014.
45. QUIROZ, M. A.; SÁNCHEZ-SALAS, J.L.; REYNA, S.; BANDALA, E.R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: role of anodic material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 6–13, 2014.

46. OZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A S.; OTURAN, M. A. Prophan mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. **Water Research**, v. 42, p. 2889–2898, 2008.
47. LIU, L.; ZHAO, G.; WU, M.; LEI, Y.; GENG, R. Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 179–186, 2009.
48. PLESKOV, Y.; SAKHAROVA, A. Ya.; KROTOVA, M.D.; BOUILOV, L.L.; SPITSYN, B.V. Photoelectrochemical diamond properties of semiconductor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, p. 19–27, 1987.
49. POFERL, D. J.; GARDNER, N.C.; ANGUS, J.C. Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 1428-1434, 1973.
50. PLESKOV, Y. Electrochemistry of diamond: A review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, p. 1275–1291, 2002.
51. MARTIN, H. B. ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A.B.; ANGUS, J.C. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, p. L133-L136, 1996.
52. RAMESHAM, R.; ROSE, M. F. Electrochemical characterization of doped and undoped CVD diamond deposited by microwave plasma. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 17–26, 1997.
53. COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p. 429–435, 2010.
54. CHANG, M.; GAO, C.; JIANG, J. Electrochemical oxidation of organic compounds using boron-doped diamond electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, p. 50–54, 2009.
55. De BARROS, R.C.M.; RIBEIRO, M.C.; AN-SUMODJO, P.T.; JULIÃO, M.S.S.; SERRANO, S.H.P.; FERREIRA, N.G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p.317–325, 2005.
56. FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. Gas phase study with CF₄ and CCl₂F₂ addition in microwave CVD diamond growth. **Diamond and Related Materials**, v. 7, p. 272–275, 1998.
57. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1857–1862, 1994.

58. FLOX, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, M.R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 64, p. 892–902, 2006.
59. POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; ACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 649–656, 2004.
60. BOYE, B.; BRILLAS, E.; MARSELLI, B.; MICHAUD, P-A.; COMNINELLIS, C.; FARNIA, G.; SANDONÀ, G. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2872–2880, 2006.
61. AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β - PbO_2 as anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1275–1282, 2011.
62. PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 612–618, 2011.
63. BOGDANOWICZ, R.; FABIAŃSKA, A.; GOLUNSKI, L.; SOBASZEK, M.; GNYBA, M.; RYL, J.; DAROWICKI, K.; OSSOWSKI D., T.; JANSSENS, S.D.; HAENEN, K.; SIEDLECKA, E.M. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of the azo dyes at Si/BDD thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 39, p. 82–88, 2013.
64. ROESER, J.; ALTING, N. F. A.; PERMENTIER, H. P.; BRUINS, A. P.; BISCHOFF, R. Boron-doped diamond electrodes for the electrochemical oxidation and cleavage of peptides. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 6626–6632, 2013.
65. ZHANG, Y.; YANG, N.; MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S. Electrochemical degradation of PNP at boron-doped diamond and platinum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 295–302, 2013.
66. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 282–288, 2012.
67. DEGAKI, A. H.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Effect of specific active chlorine species and temperature on the electrochemical degradation of the reactive blue 19 dye using a boron-doped diamond or DSA anode in a flow reactor. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 8–15, 2013.
68. SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; LLANOS, J.; RODRIGO, M. A. The treatment of actual industrial wastewaters using electrochemical techniques. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 252–258, 2013.

69. URTIAGA, A.; FERNANDEZ-CASTRO, P.; GÓMEZ, P.; NORTIZ, I. Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 341–350, 2014.
70. SCIALDONE, O.; GALIA, A.; SABATINO, S. Abatement of acid orange 7 in macro and micro reactors. Effect of the electrocatalytic route. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 473–483, 2014.
71. QUIROZ, M. A.; SÁNCHEZ-SALAS, J.L.; REYNA, S.; BANDALA, E.R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: role of anodic material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 6–13, 2014.
72. LIAO, W.; MURUGANANTHAN, M.; ZHANG, Y. Electrochemical degradation and mechanistic analysis of microcystin-LR at boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 117–126, 2014.
73. VLYSSIDES, A. G.; ARAPOGLOU, D. G.; ISRAILIDES, C. J.; BARAMPOUTI, E. M. P.; MAI, S. T. Electrochemical treatment of methyl parathion based on the implementation of a factorial design. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 1265–1269, 2004.
74. MUFF, J.; ANDERSEN, C. D.; ERICHSEN, R.; SOEGAARD, E. G. Electrochimica Acta Electrochemical treatment of drainage water from toxic dump of pesticides and degradation products. **Energy**, v. 54, p. 2062–2068 2009.
75. DIAGNE, M.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 66, p. 841–848, 2007.
76. SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 650, p. 152–158, 2010.
77. SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 167–172, 2010.
78. SALEM, I. BEN.; ERRAMI, M.; MEZNI, M.; SALGHI, R.; EBENSO, E.E.; HAMMOUTI, B.; FATTOUCH, S.; RABOUDI, F. Biological, ionizing and ultraviolet radiation and electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 342–351, 2014.
79. MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N.A.; ALVES, S.A.; LANZA, M.R.V.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p. 1683–1689, 2011.
80. ALVES, S.A.; FERREIRA, T.C.R.; SABATINI, N.S.; TRIENTINI, A.C.A.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; LANZA, M.R.V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, p. 155–160, 2012.

81. ALVES, S. A.; FERREIRA, T.C.R.; MIGLIORINI, F.L; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G.; LANZA, M.R.V. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 702, p. 1–7, 2013.
82. BARD, A. J.; FAN, F. F.; KWAK, J.; LEV, O. Scanning electrochemical microscopy. introduction and principles. **Analytical Chemistry**, v. 138, p. 132–138, 2000.
83. BARD, J.; DENUAULT, G. U. Y.; LEE, C.; MANDLER, D.; WIPF, D. Scanning electrochemical microscopy: a new technique for the characterization and modification of surfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 15, p. 357–363, 1990.
84. BARD, A. J.; MIRKIN, M. V.; UNWIN, P. R.; WIPF, D. Scanning electrochemical microscopy: theory and experiment of the feedback mode with finite heterogeneous electron-transfer kinetics and arbitrary substrate size. **Journal of the Physical Chemistry**, v. 96, p. 1861–1868, 1992.
85. LU, X.; WANG, Q.; LIU, X. Review: Recent applications of scanning electrochemical microscopy to the study of charge transfer kinetics. **Analytica Chimica Acta**, v. 601, p. 10–25, 2007.
86. BARD, ALLEN J.; MIRKIN, M. V.; HORROCKS, B. R. **Scanning electrochemical microscopy**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 444– 490.
87. ALVES, S. A.; MIGLIORINI, F. L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Electrochemical and morphology study of the BDD/Ti electrodes with different doping levels. **ECS Transaction**, v. 43, p. 191–197, 2012.
88. ZHANG, R.J.; LEE, S. T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1288–1294, 1996.
89. MAY, P. W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P.J.; SMITH, J.A; ROSSER, K.N. Raman and conductivity studies of boron doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Chemical Physics Letters**, v. 446, p. 103–108, 2007.
90. BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; MURET, P. Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 282–286, 2004.
91. SANTANA, H. P.; FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2017–2027, 2005.
92. BECK, F.; KROHN, H.; KAISER, W.; FRYDA, M.; KLAGES, C.P.; SCHÄFER, L. Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 525–532, 1998.

93. WATANABE, T.; SHIMIZU, T.K.; TATEYAMA, Y.; KIM, Y.; KAWAI, M.; EINAGA, Y. Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 772–777, 2010.
94. KRAFT, A. Doped Diamond : A compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v.2, p. 355 – 385, 2007.
95. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; SWAIN, E.; ROBEY, C. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley, 2001. p.116-117.
96. FERRO, S.; BATTISTI, A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1641– 1649, 2002.
97. GRANGER, M. C.; SWAIN, G.M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n.12, p. 4551-4558, 1999.
98. NOTSU, H.; YAGI, I.; TATSUMA, T.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Introduction of oxygen-containing functional groups onto diamond electrode surfaces by oxygen plasma and anodic polarization. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n.10, p. 522-524, 1999.
99. LEFROU, C. A unified new analytical approximation for positive feedback currents with a microdisk SECM tip. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, p. 103–112, 2006.
100. CORNUT, R.; LEFROU, C. A unified new analytical approximation for negative feedback currents with a microdisk SECM tip. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 608, p. 59–66, 2007.
101. ZHUO, Q.; DENG, S.; YANG, B.; HUANG, J.; WANG, B.; ZHANG, T.; YU, G. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 17–22, 2012.
102. RABAAOUI, N.; ALLAGUI, M. S. Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 187–192, 2012.
103. MICHAUD, P-A.; PANIZZA, M.; OUATTARA, L.; DIACO, T.; FOTI, G.; COMNINELLIS, Ch. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 151–154, 2003.
104. UJVARI, M.; LANG, G. On the stability of perchlorate ions against reductive attacks in electrochemical systems and in the environment. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, v. 1, p. 1–26, 2011.
105. GRAY, S. R.; BECKER, N. S. C. Contaminant flows in urban residential water systems. **Urban Water**, v. 4, p. 331–346, 2002.
106. EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOU, I.; FYTIANOS, K. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 156–162, 2007.

107. MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; PALESTINO, G.; LASA, H. DE. Photocatalytic degradation of methyl parathion : Reaction pathways and intermediate reaction products. **Photochemistry and Photobiology**, v. 186, p. 71–84, 2007.
108. FRONTISTIS, Z.; BREBOU, C.; VENIERI, D.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. BDD anodic oxidation as tertiary wastewater treatment for the removal of emerging micro-pollutants, pathogens and organic matter. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.86, p. 1233–1236, 2011.
109. AQUINO, J. M.; RODRIGO, M. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes. **Chemical Engineering Journal**, v.184, p. 221–227, 2012.
110. FIERRO, S.; ABE, K.; COMNINELLIS, C.; EINAGA, Y. Influence of doping level on the electrochemical oxidation of formic acid on boron doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.158, n. 12, p. F183-189, 2011.
111. AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Doping level influence on chemical surface of diamond electrodes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 599–604, 2013.
112. SILVA, L. L. G.; FRANCO, M. K.; YOKAICHIYA, F.; FERREIRA, N. G. Synchrotron radiation X-ray analysis of boron-doped diamond films grown by hot-filament assisted chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 153–159, 2002.

8. Apêndice

a) Espectros na região do UV-Vis

Figura 38. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de (a) 10, (b) 25 e (c) 50 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₁₅. Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

Figura 39. Espectros na região do UV-Vis registrados na densidade de corrente de (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 100 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₃₀. Solução contendo 100 ppm de MP comercial em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

Figura 40. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 10, (b) 25 e (c) 50 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₁₅. Solução contendo 140 ppm do CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

Figura 41. Espectros na região do UV-Vis coletados com densidades de corrente de (a) 5, (b) 10, (c) 25, (d) 50 e (e) 100 mA cm⁻² com o eletrodo DDB₃₀. Solução contendo 140 ppm do CP em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com diluição em metanol.

b) Produção acadêmica

Esta tese foi realizada no curso de Doutorado Direto com período sanduíche na Inglaterra (University of Southampton). A divulgação dos resultados foi realizada em congressos internacionais (SIBAE, ISE e Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry) e nacionais (SBQ, SIBEE e EPOA). Além disso, houve a publicação de artigos em revistas internacionais, os quais são citados abaixo:

- Alves, S. A.; Ferreira, T. C. R.; Migliorini, F. L.; Baldan, M. R.; Ferreira, N. G.; Lanza, M. R. V. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 702, p. 1-7, 2013.
- Alves, S.A. ; Migliorini, F.L. ; Baldan, M.R. ; Ferreira, N.G. ; Lanza, M.R.V. . Electrochemical and Morphology Study of the BDD/Ti Electrodes with Different Doping Levels. **ECS Transactions**, v. 43, p. 191-197, 2012.

Como parte da formação acadêmica, foram realizados outros estudos com diferentes compostos e processos a partir da colaboração com membros do grupo e com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Estes estudos foram publicados em revistas de âmbito nacional e internacional:

- Migliorini, L.F.; Alegre, M. D.; Alves, S. A.; Baldan, M. R.; Lanza, M.R.V.; Ferreira, N. G. Influence of the sp^2 content on boron doped diamond electrodes applied in the textile dye electrooxidation. **ECS Transactions**, 2014.
- Barros, W. R. P.; Alves, S. A.; Franco, P. C. ; Steter, J. R.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V. Electrochemical Degradation of Tartrazine Dye in Aqueous Solution Using a Modified Gas Diffusion Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, p. H438-H442, 2014.
- Colombo, R.; Ferreira, T. C. R.; Alves, S. A. ; Carneiro, R. L.; Lanza, M. R.V. Application of the response surface and desirability design to the Lambda-cyhalothrin degradation using photo-Fenton reaction. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 32-39, 2013.

- Alves, S.A.; Ferreira, T.C.R.; Sabatini, N.S.; Trientini, A.C.A.; Migliorini, F.L.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G.; Lanza, M. R. V. A comparative study of the electrochemical oxidation of the herbicide tebuthiuron using boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 88, p. 155-160, 2012.
- Alves, S.A.; Ferreira, T. C. R.; Lanza, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA. **Química Nova**, v. 35, p. 1981-1984, 2012.
- Migliorini, F.L.; Alegre, M. D.; Alves, S.A.; Lanza, M.R.V.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Electrooxidation of the Reactive Orange 16 Dye Using Boron Doped Diamond and DSA Type Electrodes. **ECS Transactions**, v. 43, p. 89-96, 2012.
- Migliorini, F.L.; Braga, N.A.; Alves, S.A.; Lanza, M.R.V.; Baldan, M.R.; Ferreira, N.G. Anodic oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily boron-doped diamond electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1683-1689, 2011.
- Colombo, R.; Ferreira, T. C. R.; Alves, S. A.; Lanza, M. R. V. Photo-Fenton degradation of the insecticide esfenvalerate in aqueous medium using a recirculation flow-through UV photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 198, p. 370-375, 2011.